

THESE DE DOCTORAT

Présentée à

L'UNIVERSITE DE LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Discipline : Molécules et Matière Condensée

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Par

Adil ESSAKHI

Ayant pour titre

**Réacteurs structurés pour réactions exothermiques : application à
l'oxydation déshydrogénante du propane sur catalyseurs VO_x/TiO_2 déposés
sur plaques et mousses en acier inox.**

Soutenue le 13 février 2012 devant la commission d'examen composée de :

Présidente de jury

M^{me} Brigitte MUTEL (P²M, LILLE) :

Rapporteurs :

M^{me} Valérie MEILLE (LGPC, LYON)

Mr. Jean-Marc MILLET (IRCELYON, LYON)

Examineurs :

M^{me} Elisabeth BORDES- RICHARD (Directrice de thèse, UCCS, LILLE)

M^{me} Florence ANSART (CIRIMAT-LCMIE, TOULOUSE)

Mr. Axel LÖFBERG (Co-encadrant, UCCS, LILLE)

Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la direction de Madame le Professeur Elisabeth BORDES-RICHARD, à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UMR 8181) dans le cadre d'un programme de l'Agence Nationale de la Recherche, qui en a permis le financement. Je remercie ma directrice de thèse, pour la confiance qu'elle m'a donnée et pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues. Qu'elle veuille bien accepter l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je souhaite également remercier Monsieur le Professeur Lionel MONTAGNE, directeur de l'UCCS, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Une partie de ce travail a été réalisé en collaboration avec Monsieur le Professeur Philippe SUPIOT (équipe Procédés Plasmas et Matériaux, laboratoire Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologies), que je souhaite remercier pour son appui et ses conseils.

J'adresse mes remerciements à Madame le Professeur Brigitte MUTEL pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le jury.

Mes remerciements vont également aux Drs Valérie MEILLE et Jean-Marc MILLET qui ont accepté de rapporter sur ce travail, ainsi qu'à Madame le Professeur Florence ANSART qui a participé à ce jury.

Je souhaite également remercier le docteur Axel LÖFBERG, co-encadrant de cette thèse, pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements à tous les membres de l'UCCS pour leur aide et leur écoute au cours de ces années. Olivier GARDOLL pour sa contribution technique ATG/BET et sa gentillesse, Martine TRENTESAUX et Arnaud BEAURAIN pour leur contribution à la partie XPS et les explications patientes qu'ils m'ont fournies, Daniel CLAEYS, Michel CLEMENT et Arnaud TROUPIN pour leur aide sur toute la partie mécanique. Je remercie également Severine BELLAYER pour les analyses micro-sonde, Nora DJELAL pour la microscopie et Laurence BURYLO pour les analyses en diffraction X (Ecole nationale Supérieure de Chimie de Lille)

Je remercie également toute l'équipe du secrétariat de l'UCCS pour son aide dans toutes les formalités administratives pendant mon séjour en France.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de l'équipe Procédés Plasmas et Matériaux (Corinne FOISSAC, Garrett CURLEY, Céline VIVIEN, Christian MALAS) du laboratoire Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologies pour leur aide et leur écoute au cours de ces années.

Une dédicace spéciale pour Said AZLIM, Svetlana HEYTE –Dyshlovenko Aurore BUTEL, Anita KOUAKOU N'GUESSAN, Fadime HOSOGLU, Majid SADEQZADEH, Guillaume TESQUET, merci beaucoup.

Pour finir, je dédie ce travail à ma famille, afin qu'ils puissent avec fierté tourner les pages de ce mémoire sans savoir les lire, et afficher à leur mur mon diplôme de docteur de l'Université de Lille.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE 1.....	11
I. Intensification des procédés.....	11
I.1. Microréacteurs et réacteurs structurés	13
I.2. Réacteurs structurés	15
I.3. Matériaux pour réacteurs microstructurés à haute conductivité thermique	17
I.4. Revêtements catalytiques sur des substrats métalliques ou autres.....	20
I.4.1. Préparation du substrat.....	22
I.4.2. Dépôt du support et de la phase active.....	22
I.4.3. Stabilité des revêtements et caractérisation	24
II. Dépôt de composés organosilicés assisté par plasma	26
II.1. Définition et catégories de plasma.....	26
II.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	28
II.3. Dépôt en phase vapeur assisté par plasma.....	30
II.4. Précurseurs et conditions de travail	33
III. Polymérisation assistée par plasma d'azote micro-onde en post-décharge.....	35
III.1. Plasma d'azote et description du système	35
III.2. Mécanismes de polymérisation du ppTMDSO dans une PDL d'azote.....	37
IV. Conclusion	40
V. Références	41

CHAPITRE 2	45
I. Matériaux cellulaires (état de l’art).	45
I.1. La fabrication des mousses métalliques.....	47
I.1.1. Procédés par voie liquide	47
I.1.2. Procédés par voie solide ou semi-solide	47
I.1.3. Autres voies	48
I.2. Propriétés des matériaux cellulaires et applications	48
I.2.1. Propriétés structurales.....	49
I.2.2. Autres propriétés et applications.....	49
I.2.2.1. Acoustique	49
I.2.2.2. Thermique	50
I.2.2.3. Perméabilité	50
II. Réacteur plasma RPECVD MIRA “Microwave Induced Remote Afterglow”	51
II.1. Description du montage.....	51
III. Interférométrie laser	53
IV. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	55
V. Spectroscopie Laser Raman (SLR)	56
V.2. Structure d'un spectromètre Raman.....	56
V.3. Informations accessibles par spectrométrie Raman	56
VI. Angle de contact et énergies libres de surface	57
VII. Spectroscopie photoélectronique des rayons X	58
VIII. La microsonde de Castaing	60
VIII.1. Principe de la microsonde de Castaing.....	60
VIII.2. Appareillage	60
IX. Microscopie électronique à balayage	62
X. Mesures d'adsorption/désorption	63

X.1. Principe de la méthode	63
X.2. Détermination de la surface spécifique	63
XI. Analyse Thermo Gravimétrique (ATG-DSC).....	64
XII. Diffraction de rayons X (DRX)	64
XII.1. Principe de la DRX.....	64
XIII. Zêtamétrie	65
XIV. Références.....	66
CHAPITRE 3.....	67
I. Dépôt des films de polysiloxane et minéralisation	67
I.1. Substrats inox 316L	67
I.1.1. Généralités	67
I.1.2. Préparation des substrats inox.....	68
I.1.3. Analyses physico-chimiques des substrats.	69
I.1.3.1. Diffraction des rayons X.....	69
I.1.3.2. Analyse XPS	69
I.1.3.3. Caractérisation texturale : Microscopie électronique à balayage (MEB)	70
I.2. Dépôt sur plaque inox	71
I.2.1. Tests d'adhérence.....	71
I.2.2. Conditions opératoires de dépôt par RPECVD.....	71
I.2.3. Suivi de la croissance par interférométrie.....	72
I.2.4. Vitesse de dépôt par analyse micro-sonde.	73
I.2.5. Analyse des films par spectroscopies IR-TF et RAMAN.....	74
I.3. Dépôt sur mousse inox.....	77
I.3.1. Mise au point du système.....	77
I.3.2. Etude de l'effet de la pression d'aspiration.....	79

I.4. Etude des paramètres de minéralisation.....	80
I.4.1. Procédure de calcination.....	80
I.4.2. Plan d'expérience et mise au point des paramètres de minéralisation.....	82
I.4.3. Analyse par spectroscopies IR-TF et RAMAN.....	84
I.4.4. Adaptation de la procédure de minéralisation aux mousses.....	85
II. Dépôt du support TiO₂ sur SiO_x/inox.....	87
II.1. Analyses des échantillons de TiO ₂	87
II.1.1. Analyse granulométrique.....	87
II.1.2. Étude de la rhéologie des suspensions de TiO ₂	89
II.1.3. Méthode de préparation de TiO ₂ /substrat supportés.....	90
II.2. Dépôt de TiO ₂ anatase directement sur plaque ou mousse inox.....	91
II.3. Dépôt de TiO ₂ anatase sur SiO _x /plaque et mousse inox.....	92
II.3.1. Traitement hydrophile de SiO _x /substrat supportés.....	92
II.3.2. Dépôt de TiO ₂ sur SiO _x /plaque et analyses.....	94
II.3.3. Dépôt de TiO ₂ sur SiO _x /mousse et analyses.....	95
III. Dépôt de la phase active VO_x, caractérisation et dépôt sur substrat.....	96
III.1. Dépôt des VO _x sur TiO ₂ en poudre et sur les substrats.....	96
III.1.1. Préparation et calcination des catalyseurs en poudre.....	96
III.1.2. Elimination du potassium de TiO ₂	97
III.1.3. Préparation et calcination des catalyseurs déposés sur inox.....	97
III. 2. Caractérisation des catalyseurs à base de VO _x /TiO ₂	98
III.2.1. Surface spécifique.....	98
III.2.2. Spectroscopie Raman.....	98
IV. Conclusion.....	101
V. Références.....	103

CHAPITRE 4.....	105
I. Introduction.....	105
I.1. Généralités	105
I.2. Catalyseurs utilisés en ODH du propane	106
II. Le système catalytique V₂O₅/TiO₂	107
II.1. Généralités	107
II.2. Dispersion des espèces VO _x sur TiO ₂ -anatase	108
II.2.1. Arrangements structuraux des espèces VO _x pour des teneurs inférieures ou égales à la monocouche.....	109
II.2.2. Les arrangements structuraux des espèces VO _x pour des teneurs supérieures à la monocouche	112
III. Mécanisme réactionnel et influence de la composition des catalyseurs.....	113
III.1. Mécanisme de Mars et Van Krevelen	113
III.2. Influence de la composition des catalyseurs sur la sélectivité en propène.....	114
III.2.1. Effet du support.....	115
III.2.2. Effet de la teneur en phase active VO _x	115
III.2.3. Ajout de dopants.....	116
IV. Test catalytique et procédures	118
IV.1. Schéma du montage expérimental.	118
IV.2. Informations techniques	118
IV.3. Définitions.....	120
IV.3. Conditions opératoires	120
V. Résultats catalytiques.....	121
V.1. Catalyseurs VO _x /TiO ₂ en poudre	122
V.1.1. Influence du réacteur à lit fixe utilisé pour les poudres PTiV1	122
V.1.2. Influence du potassium dans le support TiO ₂	124

V.1.3. Influence du précurseur de VO _x déposé sur TiO ₂ .	125
V.2. Catalyseurs VO _x /TiO ₂ sur mousse	126
V.2.1. Mousses non protégées MTiV2, MTiLV2 : influence du potassium dans le support TiO ₂	127
V.2.2. Mousses protégées MSTiV2, MSTiLV2 : influence du potassium dans le support TiO ₂ .	128
V.3. Comparaison des performances des mousses et des poudres : effets dus à la structuration	130
V.3.1. Comparaison de MTiV2, MSTiV2 et PTiV2	130
V-3.2 Evolutions des sous-produits CO et CO ₂ .	132
V.3.3. Effet du temps de contact	133
V.3.4. Interprétation	135
VI. Conclusion	135
IV. Références	137
CONCLUSION GENERALE	141

INTRODUCTION GENERALE

L'amélioration des performances d'un procédé chimique industriel basé sur une étape de catalyse hétérogène peut être réalisée en intervenant sur la chimie de la réaction, et notamment le développement de nouveaux catalyseurs, ou sur l'amélioration du procédé, et en particulier le type de réacteur utilisé.

Ces deux approches peuvent également être menées de concert en concevant le catalyseur en fonction du type de réacteur envisagé. Il s'agit alors d'une approche intégrée relevant du concept d'intensification des procédés qui vise, de manière très générale, au développement de procédés plus efficaces, plus sûrs et moins coûteux en énergie comme en atomes [1]. Cela peut se traduire par la réduction drastique de la taille des réacteurs (microréacteurs) et/ou par l'intégration de plusieurs opérations, dont la réaction, au sein d'une même unité (réacteurs échangeurs, distillation catalytique, etc.).

La réduction de la taille des réacteurs est particulièrement intéressante en catalyse hétérogène, notamment pour les réactions fortement exo ou endothermiques. En effet, les surfaces d'échange sont alors beaucoup plus importantes par rapport à celles d'un réacteur traditionnel, notamment de laboratoire [2]. Un meilleur contrôle de la température du catalyseur au niveau du site actif devient possible, d'où une meilleure maîtrise de la conversion et de la sélectivité ainsi qu'un allongement de la durée de vie du catalyseur. Dans le cas de réactions fortement exothermiques, ou plus généralement dangereuses que ce soit pour la réactivité ou pour la toxicité des molécules en jeu, les microréacteurs présentent également l'avantage de mettre en œuvre des quantités de matière très faibles réduisant ainsi l'impact en cas d'incident.

Les réactions d'oxydation partielle d'hydrocarbures sont de bons exemples de réactions pouvant tirer bénéfice de l'utilisation de microréacteurs et de réacteurs structurés. En effet, elles sont toujours exothermiques et les produits recherchés sont toujours plus réactifs que l'hydrocarbure de départ. En particulier lorsque le réactif est un alcane qui est peu réactif l'augmentation de la température promeut l'oxydation totale des produits en CO_2 , réaction encore plus exothermique. Il s'ensuit que pour ces réactions la sélectivité en produit désiré décroît toujours avec l'augmentation de la conversion. Ceci est amplifié par la

formation de points chauds au sein du lit catalytique, qui outre leur effets sur la sélectivité, peuvent également provoquer un emballement dangereux du réacteur et/ou un vieillissement prématuré du catalyseur.

A l'inverse, la sélectivité en produit d'oxydation partielle peut être considérée comme un témoin indirect de l'efficacité du transfert de chaleur. C'est notamment le cas pour la réaction de déshydrogénation oxydante du propane. Cette réaction thermiquement sensible, en plus de constituer une véritable « sonde » des points chauds, présente par ailleurs un réel intérêt industriel puisqu'elle remplacerait avantageusement la déshydrogénation endothermique et équilibrée du propane. Toutefois, malgré de nombreuses tentatives pour trouver des catalyseurs efficaces, le meilleur rendement en propène en réacteur à lit fixe est actuellement inférieur à 40% [3].

Les premiers travaux sur cette réaction menée dans un réacteur structuré datent de 2004, à l'UCCS, avec la thèse de T. Giornelli [4]. Au cours de ces travaux, une méthode permettant de déposer de manière contrôlée et reproductible un catalyseur à base d'oxyde de vanadium supporté sur oxyde de titane (VO_x/TiO_2) sur des plaques métalliques en aluminium [5] et en acier inoxydable [6] a été mise au point. Les résultats catalytiques ne se sont toutefois pas révélés à la hauteur des espérances, d'une part à cause de la configuration du réacteur à plaques qui n'a pas été optimisée, mais également à cause d'un empoisonnement de la phase catalytique par du fer provenant du substrat en acier inox [6,7].

Ces résultats ont déterminé les deux objectifs principaux de nos travaux de thèse : (1), étendre l'étude entamée par T. Giornelli vers des objets structurés plus complexes permettant d'établir un meilleur contact entre le catalyseur et les réactifs en phase gazeuse, à savoir des mousses métalliques,

et (2), mettre au point une méthode originale afin de protéger la phase active du risque d'empoisonnement par les éléments du substrat.

Dans le Chapitre 1 de ce travail, nous résumerons l'essentiel de la littérature sur les microréacteurs et les réacteurs microstructurés en nous plaçant dans le cadre plus général de l'intensification des procédés. Nous y présenterons également quelques généralités sur les techniques de dépôt utilisant les plasmas, et notamment la RPECVD (Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) que nous avons utilisée afin de réaliser les couches protectrices sur les substrats métalliques. Les principes des techniques expérimentales

utilisées ainsi qu'une description plus approfondie des mousses métalliques sera présentée dans le second chapitre de ce manuscrit.

Dans le Chapitre 3 nous présenterons les résultats obtenus pour la synthèse de la couche protectrice par RPECVD, d'abord sur des surfaces planes, et ensuite sur les mousses en acier inoxydable. Nous y décrirons également le dépôt du support TiO₂ ainsi que celui de la phase active réalisés en nous inspirant de la méthodologie mise au point par T. Giornelli, et que nous avons adaptée à la morphologie des mousses. Les analyses des catalyseurs par diverses techniques (diffraction des rayons X, spectroscopies Raman et de photoélectrons, microsonde de Castaing, etc.) seront aussi présentées.

Les performances catalytiques des mousses catalytiques ainsi obtenues dans l'oxydation déshydrogénante du propane en propène seront décrites dans le Chapitre 4. Ces mousses seront comparées avec des catalyseurs en poudre dans plusieurs configurations de réacteurs et différentes conditions de préparation.

Enfin, une synthèse globale, rassemblant les conclusions partielles et les résultats marquants, ainsi que des perspectives de développement, clôtureront le manuscrit.

Références

- [1] A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn, Process intensification: Transforming chemical engineering, Chem. Eng. Progr. 96 (2000) 22
- [2] A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Adv. Catal. 53 (2010) 47
- [3] Cavani F., Catal. Today 156 (2010) 8
- [4] T. Giornelli, Thèse Université de Technologie de Compiègne (2004)
- [5] T. Giornelli, A. Löfberg, E. Bordes-Richard, Thin Solid Films 479 (2005) 64
- [6] T. Giornelli, A. Löfberg, L. Guillou, S. Paul, V. Le Courtois, E. Bordes-Richard, Catal. Today, 128 (2007) 201
- [7] A. Löfberg, T. Giornelli, S. Paul, E. Bordes-Richard, Appl. Catal A: General, 391 (2011) 43

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Afin de situer notre travail de thèse, nous décrirons dans ce chapitre les principaux travaux réalisés et publiés dans la littérature. Nous aborderons successivement la question de l'intensification des procédés chimiques, l'utilisation de réacteurs catalytique structurés et les problématiques liées à la préparation contrôlée de dépôts catalytiques. Ensuite, nous présenterons la bibliographie concernant l'utilisation des techniques de dépôts assistées par plasma. La littérature concernant les réactions d'oxydation catalytique sélective et plus particulièrement la déshydrogénation oxydante des alcanes légers, dont le propane, sera discutée dans l'introduction du chapitre 4.

I. Intensification des procédés.

D'une manière très générale, le développement d'un procédé chimique industriel débute par la mise au point d'une nouvelle réaction qui, par la matière première mise en œuvre, ou le produit formé, présente un avantage par rapport à un procédé existant ou répond à un nouveau besoin/marché. Lorsque cette réaction est mise au point à l'échelle du laboratoire, il s'en suit une étape d'up-scaling vers une production à l'échelle industrielle accompagnée d'une quête continue de l'augmentation de la productivité. Celle-ci peut être atteinte en intervenant sur la chimie de la réaction, et notamment le développement de nouveaux catalyseurs, ou sur l'amélioration du procédé, à commencer par le réacteur utilisé. Ces deux aspects sont évidemment très étroitement liés.

Dans certains cas il est toutefois possible d'envisager cette démarche autrement, en concevant de nouvelles façons de mettre en œuvre des réactions à l'échelle industrielle dès l'étape des recherches sur une réaction. C'est le sens général du concept d'intensification des procédés. Bien que n'étant pas nouveau en soi – les bases de cette démarche ont été posées à partir des années 80 - il prend tout son sens si l'on considère les préoccupations actuelles à l'échelle planétaire pour une utilisation rationnelle de l'espace, pour un environnement plus sain et pour une croissance économique forte et durable.

On peut résumer le concept en se référant à la définition donnée par Stankiewicz et coll. [1] : « L'intensification d'un procédé consiste à développer des appareils et des techniques

innovantes qui, comparés à ceux utilisés de manière courante de nos jours, sont susceptibles d'apporter des améliorations substantielles dans la fabrication et le fonctionnement des installations. Il s'agit notamment de diminuer fortement le rapport entre la taille des équipements et les capacités de production, et de diminuer également la consommation d'énergie ainsi que la quantité de déchets produits afin, à terme, de résulter en une technologie plus économique et plus durable. »

L'intensification des procédés vise donc à assurer le développement de procédés **plus efficaces, plus sûrs et moins coûteux en énergie comme en atomes**.

Il s'agit d'une démarche complexe qui doit prendre en considération l'ensemble du procédé lui-même mais aussi tout son environnement économique, écologique et social. Elle nécessite donc une forte multidisciplinarité et donne une vision plus générale du concept que celle, initiale, qui visait plus spécifiquement la miniaturisation des procédés et des réacteurs [2,3].

D'autres façons de définir l'intensification des procédés existent [4,5] mais toutes ont en commun les mots-clés : *innovation* et *substantiel*. D'une part il doit se distinguer d'une approche conventionnelle de génie chimique pour l'optimisation et la conception du procédé (innovation) et, d'autre part, l'objectif n'est pas d'obtenir une amélioration de quelques pourcents de rendement mais un véritable saut qualitatif et quantitatif dans la gestion et l'optimisation d'une unité industrielle (substantiel).

Si on décline ces principes pour un procédé chimique, on peut développer ces différents aspects de la manière suivante :

- **Efficacité** : Elle est directement liée à un meilleur contrôle de l'environnement de la réaction, en particulier des transferts de chaleur et de matière et donc de la température, permettant de meilleurs rendements, conversions et sélectivités. Les pertes de matières premières et la consommation d'énergie doivent être limitées ainsi que les besoins de purification et de gestion des déchets.

- **Sécurité** : La sécurité des procédés chimiques peut être considérablement améliorée dans le cas d'utilisation de réacteurs de plus petite taille. Le meilleur contrôle de la température doit permettre de limiter les risques d'emballement de la réaction et donc d'explosion dans le cas de réactions fortement exothermiques. En cas d'incident, les conséquences peuvent également être réduites par la mise en œuvre de quantités de matières inférieures.

- **Coûts** : L'objectif ici est d'assurer une optimisation des coûts sur l'ensemble du procédé depuis celui des terrains nécessaires (surfaces au sol), des investissements en matériel et de la maintenance du système, sans oublier le coût de la matière première, de l'énergie consommée et de la gestion des déchets nécessaires à son fonctionnement.

En pratique, l'intensification des procédés peut se concrétiser essentiellement de deux manières [6]. L'intégration fonctionnelle, peut résulter de la combinaison de plusieurs opérations (mélange, séparation, échange de chaleur, ...) au sein d'une seule unité avec, par exemple, des réacteurs-échangeurs [7] ou des réacteurs permettant l'apport contrôlé des réactifs ou la séparation d'un produit (réacteurs à membrane catalytique [8] et à membrane conductrice ionique par ion oxyde [9,10]). L'autre approche est la réduction drastique de la taille des réacteurs (microréacteurs). Souvent ces deux approches sont effectuées simultanément (microéchangeurs [11], micromélangeurs, ...).

I.1. Microréacteurs et réacteurs structurés

La réduction de la taille des réacteurs chimiques et en particulier des réacteurs catalytiques est particulièrement intéressante. L'augmentation de la surface par rapport au volume de réacteur peut atteindre des valeurs considérables en comparaison avec des réacteurs industriels traditionnels. Dans ces conditions les transferts de matière et de chaleur peuvent être optimisés [12,13], conduisant à un équilibre quasi instantané de la composition et de la température au sein du système [14].

Dans un réacteur conventionnel le régime des transferts de matière est turbulent, d'où l'apparition inévitable de gradients de concentration. Dans un réacteur à microcanaux, le régime est considéré comme laminaire, donc le mélange par diffusion devient très rapide et le flux de réactif devient constant. De même, les réacteurs continus classiques tels que les réacteurs à lit fixe ne permettent pas une bonne évacuation de la chaleur, en particulier lors de réactions fortement exothermiques comme les réactions d'oxydation catalytique. La formation de points chauds conduit à des réactions parasites ainsi qu'au vieillissement prématuré du catalyseur. L'augmentation du rapport surface/volume (10000 à $50000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) typique des microréacteurs comparée aux $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ des réacteurs conventionnels, notamment ceux de laboratoires, conduit à des échanges de chaleur plus efficaces d'environ un ordre de grandeur [15].

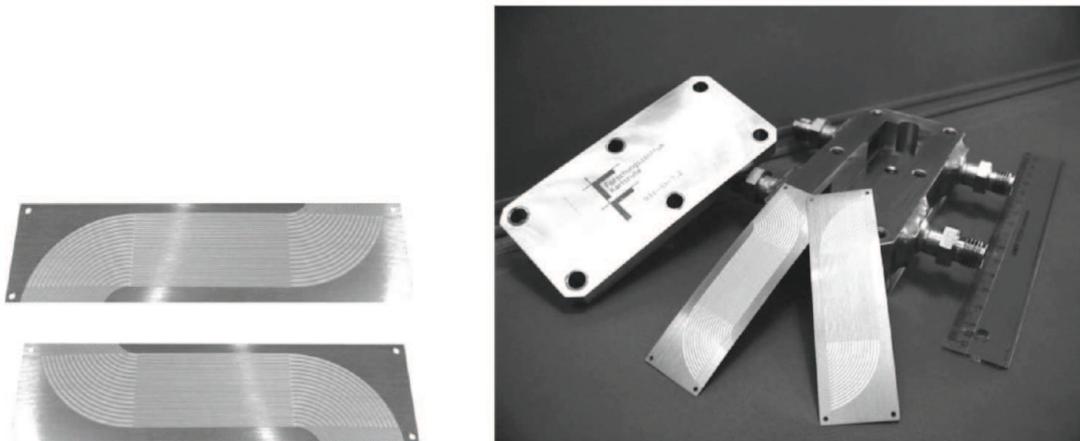


Figure 1. Réacteur à micro-sillons. Plaques gravées (A) et réacteur (B) [16].

Il est important de mentionner que le terme "microréacteur", bien que basé sur leur microstructuration, ne signifie pas que les microréacteurs ne sont utilisés que pour des réactions chimiques à petite échelle. En utilisant un procédé dit "en continu", ils peuvent être appliqués à la synthèse de tonnes de produits par an, particulièrement lorsqu'ils sont montés en parallèle. En d'autres termes *l'augmentation du nombre* par réplication remplace *l'augmentation d'échelle* [17-19]. Par exemple, Haswell et coll. [20] ont montré que 1000 microréacteurs en parallèle pouvaient générer 1 kg de produit par jour. La réplication a été adoptée depuis longtemps dans les procédés électrochimiques (piles). Il est aisé de comprendre que le passage de la recherche en laboratoire à la production industrielle grâce à la mise en parallèle de tels systèmes requiert des investissements moins importants que lors du scale-up de procédés classiques, puisque le réacteur optimisé à l'échelle du laboratoire constitue déjà un élément du réacteur industriel proprement dit. Un autre avantage de cette situation est la modularité de l'ensemble. Il peut donc facilement être adapté en fonction des volumes de production désirés. Qui plus est, en cas de défaillance d'un microréacteur donné, il peut aisément être court-circuité le temps de son remplacement sans forcément nécessiter l'arrêt de toute l'unité de production.

Parmi les nombreux avantages qu'offrent les microréacteurs, la sécurité en est un majeur. Certains produits chimiques dangereux à fabriquer, à manipuler, à expédier ou encore à entreposer peuvent être produits sur place, en petites quantités, selon les besoins. De nombreux processus exigent le mélange rapide des réactifs, opération qui peut s'avérer difficile avec de gros volumes de matériau. Les microréacteurs facilitent un mélange rapide grâce à leurs canaux de faible diamètre qui empêchent également la propagation des flammes pouvant entraîner des explosions lors de certaines réactions. Un mélange rapide permet aussi

d'obtenir de meilleures données cinétiques, améliorant et accélérant le rendement des chambres conventionnelles de production [21]. Il devient ainsi possible de travailler dans des conditions extrêmes, chose impensable dans des structures classiques. Par exemple, Ehrfeld et coll. [22] ont préparé de l'acide cyanhydrique (HCN) à partir de CH_4 et NH_3 dans un microréacteur. Le refroidissement rapide des produits par un microéchangeur de chaleur a permis la prévention de l'hydrolyse de HCN en ammoniac. Jensen et coll. [23] ont démontré que la synthèse de peroxydes organiques à partir d'acide chlorhydrique et de peroxyde d'hydrogène, pouvait s'effectuer sous la limite d'explosion grâce à des transferts d'énergie suffisamment rapides durant la réaction. Ajmera et coll. [24] ont étudié la synthèse du phosgène (COCl_2) dans un microréacteur en silicium recouvert d'un film de SiO_2 . Cet intermédiaire intervient dans la synthèse d'isocyanates utilisés dans les mousses de polyuréthane, dans la synthèse de pesticides ou encore dans l'industrie pharmaceutique. Le phosgène qui requiert de grandes précautions de stockage et de manipulation, peut ainsi être synthétisé dans un microréacteur selon les besoins sur un site de production, évitant ainsi tous problèmes de stockage.

Grâce aux technologies de microfabrication de plus en plus poussées, les microréacteurs trouvent de l'intérêt tant dans l'industrie pharmaceutique que dans la pétrochimie qui pourraient y trouver une solution pour le développement de nouvelles molécules [25]. Au-delà des aspects purement productifs, les microréacteurs suscitent également beaucoup d'intérêt dans le domaine de la mesure (microcapteurs) et de la recherche (combinatoire).

I.2. Réacteurs structurés

Un des principaux inconvénients des microréacteurs catalytiques faisant appel à des catalyseurs solides est lié à la perte de charge induite par le remplissage des canaux de très petite taille (souvent millimétrique, voire micrométrique). Pour pallier cet inconvénient, le catalyseur est généralement déposé directement sur les parois du réacteur, ou sur un objet structurant inséré dans ce même réacteur.

D'une façon générale, un *réacteur catalytique structuré* peut être défini par une organisation tridimensionnelle du catalyseur, par opposition à un remplissage aléatoire par empilement des grains.

Cette structuration peut être induite par la forme du réacteur lui-même lorsque le catalyseur est déposé sur ses parois comme dans le cas de microréacteurs, mais aussi dans

celui de réacteurs à parois catalytiques (réacteurs – échangeurs) pouvant avoir des formes complexes. La structuration peut aussi être due à un objet inséré dans le réacteur supportant une fine couche de catalyseur. Ces objets peuvent avoir des formes très variées tels que des monolithes en nid d'abeille, des mousses, des fibres, ...

La notion de réacteur structuré n'est donc pas réservée aux microréacteurs mais peut concerner des systèmes de taille plus importante. D'ailleurs dans une définition plus large, ce n'est pas tant la taille du réacteur qui compte lorsqu'on parle de microréacteurs structurés que l'échelle de la structuration. Ainsi un réacteur de taille considérable mais constitué de canaux submillimétriques (par exemple un monolithe en nid d'abeilles) peut être considéré comme microstructuré.

L'exemple typique d'un tel système est le pot catalytique qui équipe pratiquement toutes les moteurs à essence (et plus récemment les moteurs diesel) fabriquées ces 20 dernières années. C'est en effet dans le domaine de la dépollution que ces matériaux ont connu les plus importants développements industriels et commerciaux grâce, notamment, à la capacité de ces systèmes à traiter des flux d'effluents importants. Le fonctionnement de ce type de réacteur étant essentiellement adiabatique, des matériaux à base de céramiques ont été privilégiés afin de permettre d'atteindre rapidement une température suffisante pour que les cinétiques de réactions ne soient pas limitantes.

Au contraire, l'utilisation de supports structurants ayant une bonne conductivité thermique serait plutôt privilégiée, en général des métaux, quelquefois des carbures, pour la synthèse de produit chimiques. Ainsi pour des réactions endothermiques, souvent équilibrées, un bon contrôle de l'apport de chaleur permet d'optimiser la conversion du réactif [26]. Dans le cas des réactions exothermiques, notamment les réactions d'oxydation sélectives, la bonne évacuation de la chaleur permet de limiter les points chauds responsables de la baisse de sélectivité dues aux réactions consécutives conduisant à l'oxydation totale du produit [27-31].

Plusieurs revues ont été réalisées ces dernières années sur l'utilisation de réacteurs microstructurés pour des réactions catalytiques hétérogènes, dont celles de Kolb et coll [32], Kiwi-Minsker et coll [33], Klemm et coll [34], et Meille [35]. Dans la suite, nous nous limiterons donc à illustrer la diversité de matériaux et de configurations de réacteurs pouvant être mises en œuvre dans le domaine de l'optimisation des échanges thermiques.

I.3. Matériaux pour réacteurs microstructurés à haute conductivité thermique

La Figure 2 illustre de manière très schématique les différentes configurations de réacteurs structurés dans le but de contrôler au mieux les échanges thermiques entre le catalyseur actif et le milieu extérieur.

a) Dans le premier cas (Figure 2a), le catalyseur est déposé directement sur les parois internes du réacteur. De cette manière, le contact avec le fluide caloporteur est optimal et permet le meilleur contrôle de la température du catalyseur tout au long du réacteur. C'est le cas idéal du point de vue de la maîtrise des processus chimiques mais il présente plusieurs inconvénients. Le principal est le faible rapport entre la surface catalytique (directement liée à celle de la surface interne du réacteur) et le volume du réacteur. Ceci limite la quantité de catalyseur pouvant être contenue dans un réacteur et nécessite donc des unités encombrantes afin d'atteindre des productivités suffisantes.

L'exemple le plus simple de cette configuration est un tube recouvert sur sa face interne de catalyseur. De tels réacteurs ont souvent été à l'origine des premiers essais de réacteurs

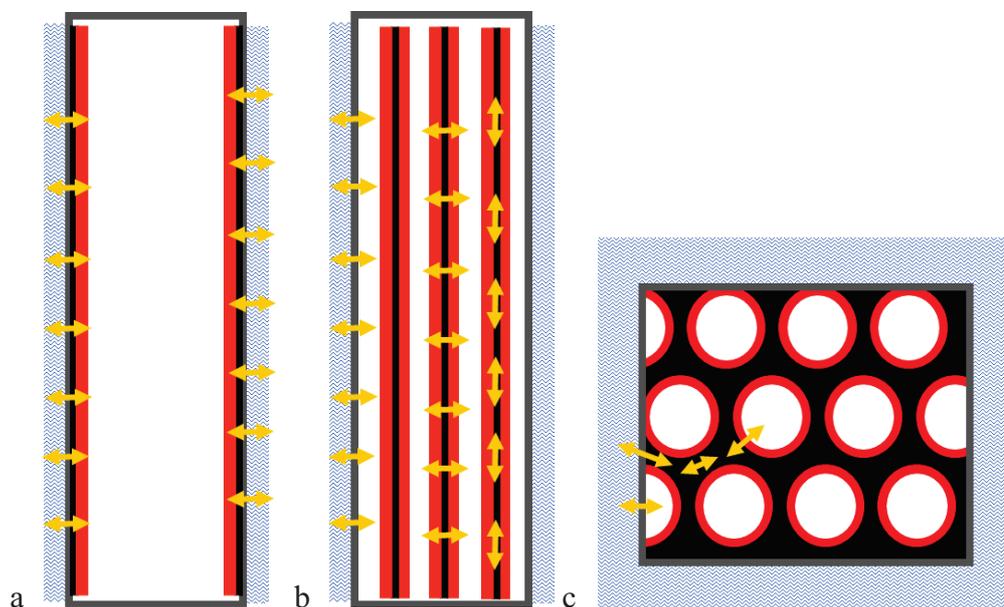


Figure 2. Schéma des différentes configurations de réacteurs microstructurés :
a) réacteur à parois catalytiques, b) réacteur à plaques catalytiques, c) réacteur à insert structuré
(en rouge : catalyseur ; noir : substrat conducteur ; gris : parois externe ; bleu : fluide caloporteur ; les flèches représentent les échanges de chaleur)

structurés [31]. Ils ont été supplantés par des réacteurs-échangeurs plus complexes, faits de circuits de chauffage/refroidissement alternés à des canaux où circulent les réactifs. C'est aussi dans cette catégorie que l'on pourrait classer la plupart des réacteurs micrométriques réalisés, par exemple, en utilisant les technologies les plus avancées de micro-usinage et de microélectronique.

2) Afin d'augmenter la quantité de catalyseur mise en œuvre, il est possible d'introduire dans un même réacteur un nombre donné de « plaques » enduites de catalyseur (Figure 2b). Dans cette configuration de réacteur à plaque, l'échange thermique n'est pas optimisé directement avec le milieu caloporteur. Des améliorations de productivités peuvent néanmoins être atteintes en assurant une bonne isothermicité du catalyseur le long des plaques conductrices de chaleur.

En raison de leur dimension et de l'épaisseur minimale nécessaire à leur fabrication, les réacteurs à plaque ne conviennent en général pas à des systèmes de taille micrométriques et ne sont donc pas, ou rarement, microstructurés au sens propre du terme. Ils peuvent néanmoins avoir des formes plus complexes que de simples plaques planes insérées dans une « boîte ». Ainsi, les systèmes obtenus par Montes et coll. [36] en enroulant des tôles ondulées métalliques (Figure 3) se rapprochent plus du concept de réacteur à plaque puisque l'optimisation de l'échange se fait essentiellement le long des structures



Figure 3. Insert constitué d'une tôle ondulée enroulée (FeCrAl) [36].

C'est sous la forme de réacteur à plaque de $50 \times 20 \times 0.5$ mm recouvertes de VO_x/TiO_2 que les travaux sur les revêtements catalytiques ont été initiés à l'UCCS [37] (Figure 4.).

c) Afin d'augmenter la quantité de catalyseur mais aussi d'optimiser les flux de matière et de chaleur, des systèmes plus complexes sont apparus ces dernières années. Ils font en général appel à un insert structuré sur lequel est déposée la phase active (Figure 2c).

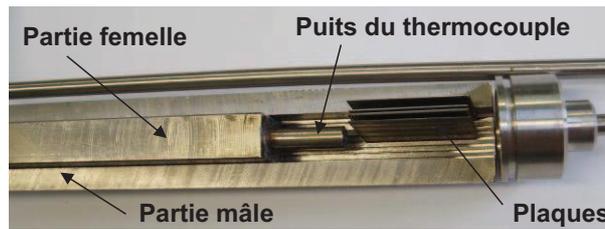


Figure 4. Réacteur à plaques catalytiques $VO_x/TiO_2/inox$ [37].

Une grande variété de géométries et de matières ont été proposés [38]. En voici quelques exemples :

➤ Les monolithes : ces systèmes s'inspirent directement des monolithes en céramique. Ils offrent l'avantage de présenter des géométries très régulières permettant de modéliser les écoulements et les transferts de manière approfondie. De nombreuses matières ont été étudiées, en particulier les métaux (Cu, Al, ...) et des alliages (inox, FeCrAl, ...), mais aussi des pseudométaux tels que le carbure de silicium [39,40] (Figure 5).



Figure 5. Exemple de monolithe en cuivre [35].

➤ Les toiles/fibres : Ces réacteurs sont en général constitué d'empilements de toiles tissées à partir de fils métalliques (Cu, Ni, aciers, ...). Le maillage et la taille des fils permettent une grande variété de dimensionnements des réacteurs. Les fibres métalliques peuvent également être utilisées sous forme non-tissée mais dans ce cas le remplissage du réacteur devient plus aléatoire.

➤ Les mousses : Ces matériaux sont sans aucun doute ceux qui ont suscité le plus d'intérêt au cours des dernières années. Ils sont aujourd'hui disponibles dans une grande variété de matériaux (métaux, alliages, pseudo-métaux) et les différentes méthodes de fabrication sont maintenant bien maîtrisées (cf. bibliographie plus approfondie, chapitre 2). Ils

permettent d'obtenir des structures de plus en plus régulières, ouvrant ainsi la porte à la modélisation des écoulements et des échanges de chaleur. Les mousses offrent l'avantage de permettre le dépôt de plus grandes quantités de catalyseur par rapport aux plaques ou aux monolithes.

I.4. Revêtements catalytiques sur des substrats métalliques ou autres

Un des points communs de tous les réacteurs structurés ou microstructurés est de nécessiter le dépôt du catalyseur à la surface d'un substrat métallique, ou quelquefois pseudo-métallique, qu'il s'agisse de la paroi du réacteur ou d'un insert structurant.

La Figure 6 illustre de manière schématique le cas le plus courant de revêtement catalytique, selon lequel un support poreux contenant la phase active est déposé sur le substrat métallique. Dans certains cas, la phase active peut être déposée directement sur le substrat mais les quantités de catalyseurs mises en œuvre sont alors limitées par la très faible surface développée par le substrat. Comme pour des catalyseurs traditionnels, le support poreux permet une meilleure dispersion de la phase active et de développer une surface de contact plus importante. Il peut aussi jouer un rôle actif dans la réaction catalytique proprement dite.

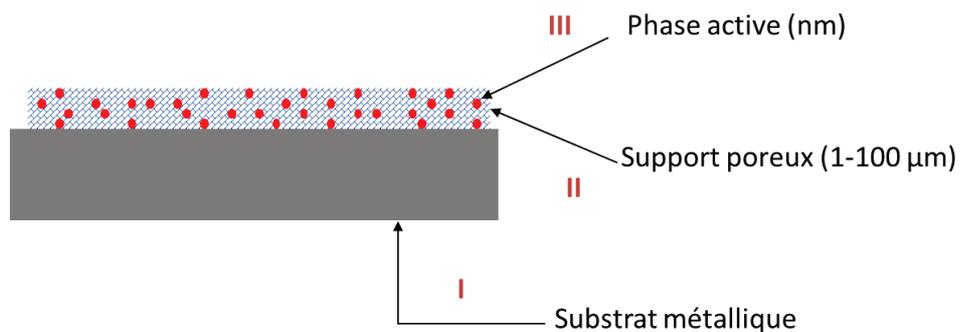


Figure 6. Représentation schématique d'un revêtement catalytique

La difficulté principale réside dans le fait que les propriétés catalytiques d'un matériau peuvent être considérablement affectées par de petites modifications dans la méthode de préparation. Ainsi la nature des précurseurs de la phase active, la surface spécifique du support, la température de séchage ou celle de calcination sont tous des paramètres qui peuvent d'une façon ou d'une autre améliorer ou diminuer l'activité ou la sélectivité d'un catalyseur donné.

Par rapport à la synthèse d'un catalyseur sous forme de poudre, le dépôt de ce même catalyseur sur un substrat génère donc une contrainte supplémentaire qui peut bouleverser le protocole de préparation. Par exemple, la tenue d'un revêtement de TiO₂ sur un métal tel que l'inox nécessite une calcination à des températures en général supérieures à 600°C, qui sont incompatibles avec la présence d'une phase active à base de vanadium. Ceci implique le dépôt de la phase active une fois le revêtement de TiO₂ réalisé, rendant la maîtrise de la quantité de phase active déposée très difficile [37,41-43].

Un « bon » revêtement catalytique doit donc présenter les caractéristiques suivantes :

- **Activité catalytique** : il est évident que le matériau doit présenter les propriétés catalytiques utiles pour la réaction visée.
- **Stabilité mécanique (adhérence)** : les objets structurants étant souvent rigides, les revêtements peuvent subir des contraintes importantes tant lors de la préparation du réacteur (torsions, chocs lors de l'insertion de l'insert) que lors de l'opération (vibrations). Celles-ci peuvent générer des décollements du revêtement diminuant l'adhérence.
- **Stabilité thermique** : Les supports poreux étant généralement des oxydes, les coefficients de dilatations sont souvent très différents de celui du substrat (en particulier s'il est métallique). Ceci peut également générer des décollements du revêtement.
- **Stabilité chimique** : souvent négligée dans les travaux de la littérature, il a été constaté dans le travail précédent [37] que des éléments chimiques peuvent migrer depuis le substrat métallique vers le support poreux et donc affecter considérablement les propriétés catalytiques. Cette observation est à la base de ce travail de thèse et nous y reviendrons par la suite.

Il existe de nombreuses méthodes de dépôt de revêtement catalytiques sur un substrat. Une revue bibliographique [35] très complète ayant récemment été faite sur ce sujet, nous n'évoquerons ici que brièvement les principales techniques employées. Il est intéressant de noter que si les méthodes de préparation utilisées pour les premiers travaux sur les systèmes structurés en catalyses étaient souvent empiriques et peu maîtrisées, l'intérêt pour ces systèmes est tel que ce sujet à lui seul a fait l'objet d'une journée entière de communications orales au dernier symposium concernant les « Bases scientifiques pour la préparation de catalyseurs hétérogènes » [44].

I.4.1. Préparation du substrat

Les substrats en céramique présentent généralement une rugosité superficielle ou une porosité interne déjà suffisamment importante pour assurer un bon ancrage mécanique du support catalytique. Ce n'est pas le cas pour les métaux dont la surface spécifique est nulle, d'où la nécessité d'un traitement préalable. Il peut s'agir d'un traitement chimique, souvent acide, destiné à augmenter la rugosité, à modifier la composition superficielle (notamment dans le cas d'alliages) ou à augmenter la réactivité par la suppression d'une couche de passivation ou par l'ajout de charges superficielles.

Les traitements thermiques sont également courants. Ils permettent de favoriser la ségrégation superficielle de certains éléments en provenance du cœur d'un alliage qui peut ensuite former une couche d'oxyde qui favorisera l'ancrage du support catalytique. C'est notamment le cas pour le Fecralloy – un alliage de Fe, Cr et Al à haute teneur en Al – qui, par traitement thermique, permet d'obtenir une couche superficielle d' Al_2O_3 . Des exemples récents sont traités dans les références [35,45-47]).

Enfin, on peut également signaler les traitements électrochimiques qui peuvent aussi permettre de développer des couches d'oxydes à la surface de métaux, en particulier l'aluminium (Figure 7).

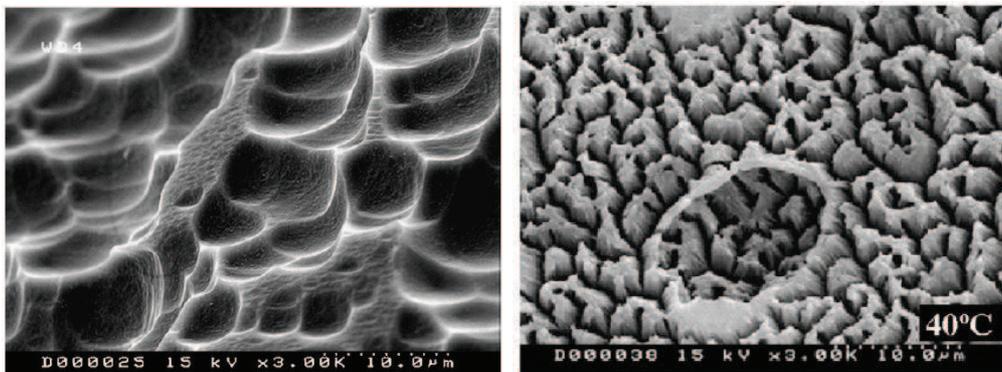


Figure 7. Micrographies de la surface d'une mousse d'Al avant et après anodisation [45].

I.4.2. Dépôt du support et de la phase active

La méthode la plus courante fait appel à une phase liquide dans laquelle le catalyseur, ou le support poreux, est mis en suspension et dans lequel l'objet structurant est plongé puis extrait. Il est ensuite séché et calciné afin de stabiliser l'adhésion du revêtement. Cette méthode, dite du « dip-coating », est décrite plus en détails dans le Chapitre 3 puisque c'est celle que nous avons employé pour ce travail de thèse. L'avantage principal présenté par le

dip-coating est que la nature et la texture du revêtement sont déterminées directement par celle du solide mis en suspension. Dans certains cas, et si les traitements successifs sont compatibles, la phase active peut être imprégnée préalablement sur ce support. Les teneurs superficielles en phase active peuvent alors être contrôlées avec précision en employant toute la panoplie de techniques de préparation bien éprouvées pour les catalyseurs en poudre.

Bien que largement répandue, cette technique nécessite beaucoup de travail de mise au point afin d'obtenir des dépôts homogènes et d'épaisseur contrôlée dans l'ensemble du substrat structurant. De nombreux paramètres peuvent affecter la qualité du dépôt, citons – par exemple – la distribution de la taille des particules de solide, la stabilité de la suspension, les vitesses d'immersion et d'extraction des substrats, ...

Une autre technique largement répandue est l'utilisation de « sol-gels » dans lesquels le substrat est immergé. Le film de gel qui est formé est par la suite minéralisé par calcination ou traitement thermique. Selon la nature et la densité du gel, des revêtements plus ou moins épais peuvent être obtenus. Il convient toutefois de noter que l'étape de calcination induit une transformation importante de cette couche enduite qui peut en altérer rapidement l'adhésion. Le contrôle de la porosité du support ainsi déposé est également délicat. Giornelli et coll. ont montré [37,41] que la transposition d'une technique bien éprouvée pour l'obtention de support de porosité contrôlée par introduction de quantités variables de porogène dans le gel, ne conduisait pas forcément à l'obtention de revêtements poreux. Un phénomène de démixtion a notamment été mis en évidence à la surface du métal, conduisant à une déstructuration du gel et à la ségrégation du porogène, dont l'effet sur la porosité du film était annulé. La technique du dip-coating, malgré sa simplicité apparente, relève donc essentiellement de mises au point effectuées de manière isolées et peu systématiques.

Si la phase active n'a pu être déposée au préalable sur le support, d'autres problèmes peuvent être rencontrés. En effet, compte tenu du volume et souvent de la taille de l'objet structurant, des techniques simples comme l'imprégnation à humidité naissante ne peuvent plus être utilisées pour des raisons évidentes. Il faut donc privilégier les techniques d'imprégnation par interaction tels que l'échange ou le greffage de précurseurs depuis une solution en excès. La principale difficulté réside ici à bien maîtriser la quantité (ou plus exactement la concentration superficielle) de précurseur et donc de phase active déposée.

Or cette question est cruciale dans l'évaluation des propriétés de systèmes structurés en comparaison avec des réacteurs traditionnels. En effet, si les espèces actives ne sont pas rigoureusement les mêmes et en nombre équivalent on peut attribuer de façon erronée les

effets (qu'ils soient positifs ou négatifs) à la structuration du catalyseur. C'est sans doute une des raisons pour lesquelles les premiers travaux sur ce sujet ont conduit à des conclusions peu convaincantes, ou contradictoires, sur l'intérêt des systèmes structurés.

Afin de pallier cette difficulté, les travaux réalisés précédemment à l'UCCS ont permis de développer une méthode de dépôt de TiO_2 sur des plaques en acier inoxydable et, par la suite, de déposer la phase active (VO_x) par greffage. Dans le Chapitre 3, ce mode opératoire sera appliqué et adapté aux mousses métalliques.

I.4.3. Stabilité des revêtements et caractérisation

Ainsi que cela a été évoqué plus haut, la stabilité d'un revêtement est une condition fondamentale pour espérer un futur développement d'un système structuré. La plupart du temps, ce revêtement est préparé soit directement au sein du réacteur soit sur un insert qui, souvent, ne peut plus être retiré du réacteur sans destruction de l'insert ou du réacteur complet. Vu les coûts de fabrication, il est donc essentiel que la durée de vie du catalyseur soit aussi longue que possible. Il faut donc que la durée de vie du catalyseur ne soit pas affectée par la structuration. Au contraire, l'allongement de cette durée de vie est un des objectifs recherchés, par exemple en réduisant les points chauds, souvent néfastes, pour les réactions exothermiques. D'autre part, il faut que le revêtement tienne mécaniquement et conserve un contact intime avec le substrat métallique.

Si l'on peut aisément mesurer les effets de la détérioration du revêtement sur les performances catalytiques, il est plus difficile d'en déterminer les causes (perte d'adhérence, désactivation naturelle, empoisonnement, ...). En effet, la caractérisation d'objets aussi complexes est très délicate car la plupart des techniques utilisées en catalyse hétérogène sont peu adaptées à des objets tridimensionnels. Ainsi, une simple mesure d'aire spécifique peut être rendue compliquée par la taille de l'échantillon à étudier. Les techniques d'analyse de surface peuvent aussi se révéler trompeuses. En effet elles privilégient toujours les parties externes des objets, parties qui sont par définition les plus sujettes à subir les dommages liés à la mise en forme ou à la découpe des substrats, opérations toujours très délicates en présence de revêtements. Pour ces mêmes raisons, la caractérisation après test est également difficile puisque l'extraction des inserts structurés conduit presque inévitablement à leur détérioration.

Pour ces raisons, la plupart des travaux font appels à des techniques de microscopie électronique, notamment par balayage, qui offrent sans aucun doute une bonne représentation

visuelle du système à l'échelle micronique mais rarement une information utile sur l'évolution du catalyseur proprement dit.

Pourtant cette question est cruciale. Au cours de ses travaux de thèse, T. Giornelli [37] a montré que du fer en provenance de l'acier inoxydable utilisé comme substrat peut migrer vers le support et empoisonner le catalyseur. Ce constat a été rendu possible par une modification, visible à l'œil nu (Figure 8), de la coloration des plaques, modification dont la nature et la cause ont pu ensuite être vérifiées par analyse XPS. Sur des substrats plus complexes tels que des mousses ou des monolithes, et/ou pour des contaminations d'ampleur plus faible, il est fort probable qu'un tel empoisonnement n'aurait pas été remarqué conduisant ainsi à une mauvaise interprétation des performances catalytiques.

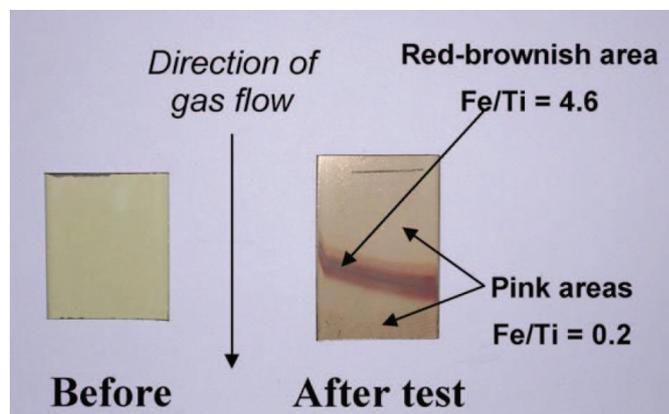


Figure 8. Plaque d'inox recouverte de catalyseur VO_x/TiO_2 observée avant (à gauche) et après (à droite) test catalytique en ODH du propane (les rapports indiquent le taux de Fe/Ti mesuré par XPS) [37,43].

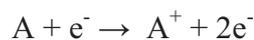
Ce sont ces observations qui nous ont conduit à proposer, d'une part d'étendre et d'adapter les méthodes développées par T. Giornelli vers des substrats plus complexes tels que les mousses métalliques, mais aussi de développer une méthode de protection de ces matériaux afin de limiter les risques de contamination par des éléments provenant du substrat.

II. Dépôt de composés organosilicés assisté par plasma

Dans la partie suivante, nous définirons le terme "plasma". Ensuite, nous exposerons les diverses techniques de dépôt assistées par plasma et plus particulièrement la « CVD », la « PECVD » et la « RPECVD », en mettant l'accent sur les avantages et les inconvénients de chacune d'elles. La technique de dépôt retenue pour notre étude doit permettre, d'une part, le contrôle du procédé et la maîtrise de la nature du dépôt, d'autre part, une vitesse de croissance des dépôts élevée de l'ordre de plusieurs nm, voire de la dizaine de nm, par seconde, et à la fin du compte une protection du substrat.

II.1. Définition et catégories de plasma

Un plasma est un gaz ionisé constitué de particules chargées, électrons, ions positifs molécules et atomes, en proportions telles que le milieu soit globalement neutre. Soit A l'espèce plasmagène. En se limitant à sa première ionisation :



et en désignant par n_i , n_e et n_n les densités respectives d'ions, d'électrons et de particules neutres, on peut exprimer, le degré d'ionisation α du plasma par $\alpha = n/(n+n_n)$ où $n = n_i+n_e$ est la densité de porteurs de charges. L'électroneutralité du plasma impose $n_e \cdot q + n_i \cdot q = 0$ où q désigne la charge de l'électron.

Le plasma est de plus cité comme étant le quatrième état de matière, différent des états solide, liquide et gazeux. Un plasma peut être partiellement ou complètement ionisé, naturellement amorcé (étoiles) ou artificiel. De nombreux plasmas peuvent en effet être produits en laboratoire. Un plasma peut être créé en appliquant un champ électrique ou électromagnétique intense à un gaz, créant ainsi le premier électron initiant l'avalanche d'ionisation conduisant au plasma au travers des collisions ionisantes entre particules.

Il convient dans notre cas de différencier particulièrement deux classes de plasma de laboratoire : les plasmas thermiques et les plasmas froids.

➤ Les plasmas thermiques sont obtenus à des pressions supérieures ou égales à 10^5 Pa. Ils sont très ionisés ($\alpha > 10^{-4}$) et sont à l'équilibre thermodynamique : les températures des ions et des particules neutres sont analogues et voisines de celle des électrons (> 3000 K). C'est par exemple le cas des plasmas d'arc électriques.

➤ Les plasmas froids, qui comprennent notamment les décharges luminescentes (glow discharge), sont obtenus pour des pressions généralement plus faibles dans le domaine 10^{-2} - 10^3 Pa. Ce domaine a récemment été étendu à la pression atmosphérique ($\sim 10^5$ Pa) pour s'adapter à certaines contraintes industrielles. Leur taux d'ionisation est faible ($10^{-6} < \alpha < 10^{-4}$) et ils ne sont pas en équilibre thermodynamique : la température des électrons, lorsqu'on peut la définir, est beaucoup plus élevée que celle des autres espèces.

Dans cette étude, qui concerne le dépôt d'une couche de polymère jouant le rôle d'une barrière de protection, c'est ce deuxième type de plasma qui a été utilisé.

D'un point de vue pratique, les plasmas sont générés par l'action d'une décharge qui transforme l'énergie électrique ou électromagnétique en énergie d'excitation et d'ionisation et en énergie cinétique. Les décharges les plus courantes sont les décharges basses fréquences, les décharges radiofréquences et les décharges micro-ondes.

➤ Décharges basses fréquences (20-200 kHz) : les ions légers et les électrons suivent instantanément les variations du champ électrique.

➤ Décharges radiofréquences (13,56 ou 27,12 MHz) : les ions, quasi-immobiles du fait de leur inertie massique, sont peu sensibles aux variations du champ électrique alternatif. Seuls les électrons suivent ces variations.

➤ Décharges micro-ondes ou plasma hyperfréquence (433, 915 ou 2450 MHz) : les ions sont immobiles et insensibles aux variations du champ électrique. Seuls les électrons suivent ces variations. Elles conduisent également à un échauffement plus important du gaz en décharge.

Toutes peuvent être mise en œuvre afin de réaliser des dépôts de films minces dans des mélanges de gaz réactifs. Suivant la fréquence employée, il est possible d'exciter ou non le bombardement ionique sur le substrat. On modifie plusieurs propriétés caractéristiques du plasma (nature, concentrations et énergies des espèces actives) mais aussi du matériau déposé (densité et structure, vitesse de croissance). Les plasmas génèrent ainsi des espèces réactives dans des gaz réputés inertes. Un exemple notoire est celui de l'azote, qui, impliqué dans des décharges, permet d'induire des réactions chimiques conduisant à des dépôts et des traitements de surface [48].

II.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition en anglais) thermique, procédé classique, consiste à déposer de la matière sous l'aspect d'une couche mince, en transportant des espèces en phase vapeur et en les faisant réagir sur une surface chauffée ou dans son voisinage. Les réactions chimiques impliquées fournissent le produit désiré sous forme solide. Les autres produits de réaction se présentent dans l'état gazeux et sont évacués du réacteur dans le flux. Les molécules contenant les éléments du solide à déposer sont couramment appelées précurseurs. Le modèle cinétique général marqué par les étapes élémentaires indiquées sur la Figure 9 et commentées ci-après permet de décrire un procédé CVD [49]:

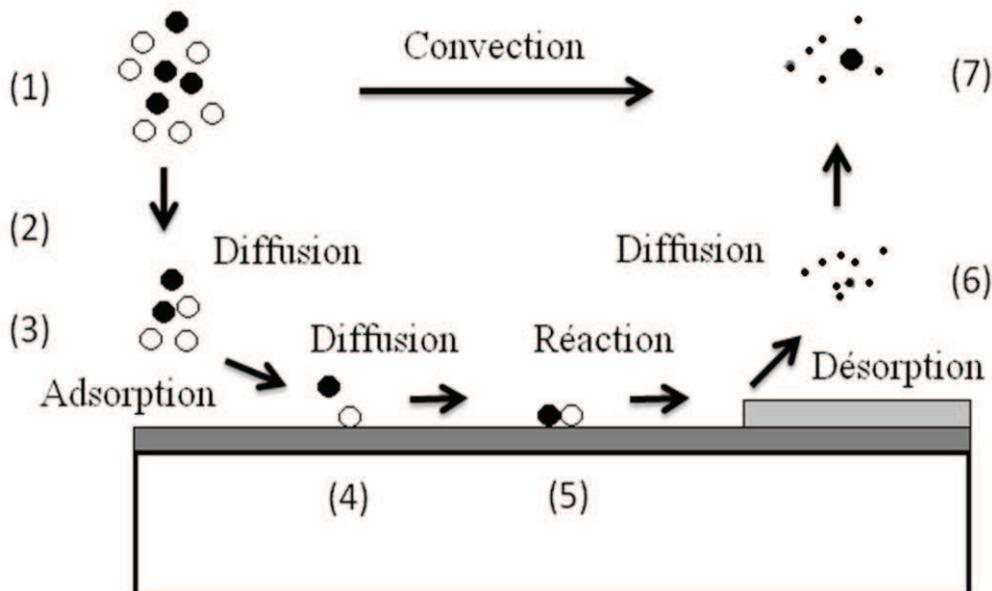


Figure 9. Schéma cinétique général indiquant les diverses étapes d'un procédé CVD [49]

- 1 Transport du précurseur au-dessus du substrat.
- 2 Diffusion du précurseur à travers la couche limite, vers la surface du substrat
- 3 Adsorption du précurseur sur la surface du substrat
- 4 Diffusion des espèces sur la surface du substrat
- 5 Réaction de surface : formation du matériau et des espèces gazeuses
- 6 Désorption des espèces produites
- 7 Diffusion des résidus gazeux à travers la couche limite, évacuation

Cette technique demande un contrôle régulier de la température du substrat, de la pression totale, de même que des pressions partielles et des débits des divers composants initiaux de la phase gazeuse. La CVD thermique classique a un grand nombre de variantes et de techniques telles que :

- LPCVD (Low-Pressure CVD), par opposition à APCVD (Atmospheric Pressure CVD), suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique.
- MOCVD (CVD from a Metal-Organic precursor) caractérise l'utilisation de composés organométalliques comme précurseurs.
- PECVD (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD. On a ainsi respectivement : Plasma-Enhanced (ou Assisted) CVD, Magnetron Plasma CVD, Remote-Plasma-Enhanced CVD et Laser-Enhanced CVD.
- ALCVD (Atomique Layer CVD), encore appelée ALD, désigne la technique qui consiste à faire croître le dépôt par couches monoatomiques successives.
- AACVD (Aerosol-Assisted CVD) et DLICVD (Direct Liquid Injection CVD) caractérisent des modes particuliers d'alimentation en précurseur, différents du simple transport sous forme phase vapeur.

Ces différentes classes permettent de diminuer la température de dépôt (qui dans le cas de la CVD thermique classique est dans le domaine 400-2000 °C) et de changer la vitesse de croissance.

La technique CVD permet la réalisation de dépôts à pression atmosphérique et peut être facilement et simplement intégrée dans une chaîne de production. Lorsque l'on agit sous pression réduite elle admet la réalisation de dépôts appropriés, possédant une épaisseur constante quel que soit l'angle que fait la surface à recouvrir par rapport à la direction d'arrivée des gaz. On peut donc envelopper d'une manière cohérente et continue des surfaces de forme complexe. Cette technique permet le traitement de grandes surfaces, mais aussi une croissance de couches épitaxiées (croissance orientée), et la réalisation des dépôts sélectifs. On dépose couramment en une seule étape des films minces de grande qualité, ce qui n'est pas le cas avec des techniques réputées moins chères de type dip-coating, spray-coating et spin-coating.

II.3. Dépôt en phase vapeur assisté par plasma

Au sens général, on définit le dépôt assisté par plasma comme un moyen de dépôt chimique en phase vapeur d'une couche mince à la surface d'un support. Cette technique est appelée sous les initiales PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Déposition) ou plus souvent PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Elle permet l'obtention de dépôts à des températures relativement basses (entre 20 et 350°C). Les molécules de précurseurs sont de natures diverses (organiques ou inorganiques). Les étapes de dépôt sont souvent complexes ; celles-ci, présentées sur la Figure 10, mettent en jeu des réactions entre la surface et les espèces présentes ou engendrées à la surface du substrat dans le cas d'un dépôt de matériau « polymère-plasma ». Les espèces actives (précurseurs et radicaux produits) sont activées, parfois fragmentées, en phase gazeuse dans le volume du plasma. La recombinaison des fragments activés peut s'opérer (plus ou moins selon les conditions de pression) dans la phase gazeuse, et à la surface du substrat [49].

- Adsorption à la surface par physisorption [50-52],
- Création de sites radicalaires en surface (par ex. bombardement ionique) [53,54],
- Mobilité des espèces en surface (fonction de la température),
- Dépôt par chimisorption de radicaux sur les sites radicalaires,
- Passivation des radicaux par des atomes et autres espèces légères [55],
- Réticulation en surface par liaisons entre deux radicaux [56] dans le cas de dépôt de polymères,

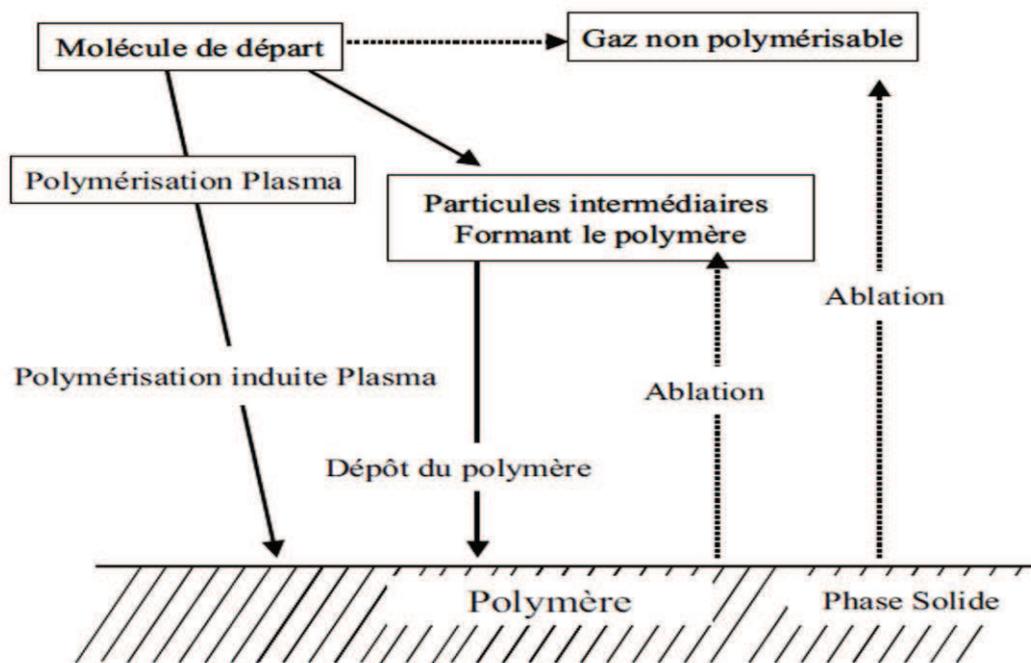


Figure 10. Schéma simplifié de la polymérisation assistée par plasma [56]

Les polymères plasma se caractérisent par une structure aléatoire due au flux et à l'énergie de l'espèce réactive déposée sur le film en croissance. L'intérêt de cette technique est que les chaînes de polymères plasma déposés sont spécialement courtes et naturellement branchées avec un degré de réticulation plus élevé que celui observé dans les polymères produits par une polymérisation conventionnelle, par exemple en phase condensée. Du fait de la forte mobilité des chaînes moléculaires caractérisant l'atmosphère sous vide, un nombre élevé de radicaux libres sont captés dans le réseau du polymère plasma. Les radicaux se trouvant dans la structure peuvent, par ailleurs, réagir en présence d'oxygène et de vapeur d'eau quand le polymère plasma est exposé à l'atmosphère après dépôt. Ce phénomène conduit à un vieillissement fréquemment observé dans des polymères plasma [57].

Les interactions plasma/surface jouent un rôle important car les ions, les électrons et les radicaux libres formés dans la phase gazeuse réagissent avec la surface créant des sites actifs ou réagissant avec ceux existant sur le substrat initial, puis, à la surface du film polymère en cours de croissance. De même, que les couches en cours de formation présentent un phénomène d'ablation ou de gravure issu de leur bombardement par les espèces énergétiques (ions, neutres) produites dans le plasma et du rayonnement UV produit dans ce dernier. L'état d'équilibre résultant de la concurrence entre les diverses voies de « réactions » possibles dépend de nombreux paramètres (géométrie du réacteur, fréquence de la source

d'excitation, densité de puissance injectée, température et polarisation ou non du substrat, nature et débit du monomère, pression de travail...).

Un autre paramètre est le lieu de l'injection du précurseur par rapport au plasma. En effet, les propriétés des matériaux déposés peuvent différer suivant que l'on injecte celui-ci directement dans la décharge ou en aval de celle-ci. On différencie la PECVD (directe) telle que décrite ci-dessous (Figure 11a) de la RPECVD (indirecte) (Figure 11b). Dans le cas (a), dépôt et gravure seront en compétition, ce qui peut, dans certaines conditions, altérer la qualité du film, alors que dans le cas (b), le mode dépôt est prépondérant, donc plus efficace en terme de vitesse de croissance des matériaux, qui sont alors moins denses et réticulés.

- Géométrie de la chambre réactionnelle : la forme, la position du substrat par rapport au plasma et la zone d'introduction du précurseur déterminent les paramètres de transport des espèces intervenant dans le processus de dépôt.

- Puissance injectée : une augmentation de la puissance du champ excitateur du plasma causer une augmentation du phénomène de dissociation du gaz et donc de la quantité d'espèces réactives.

- La pression de travail : elle doit être suffisamment élevée pour appuyer les réactions en phase gazeuse et limiter le bombardement ionique, souvent cause de défauts, en particulier, pour les polymères. La pression partielle du précurseur, spécialement, ne doit toutefois pas être trop élevée pour éviter la formation de poudre en phase gazeuse [58-60].

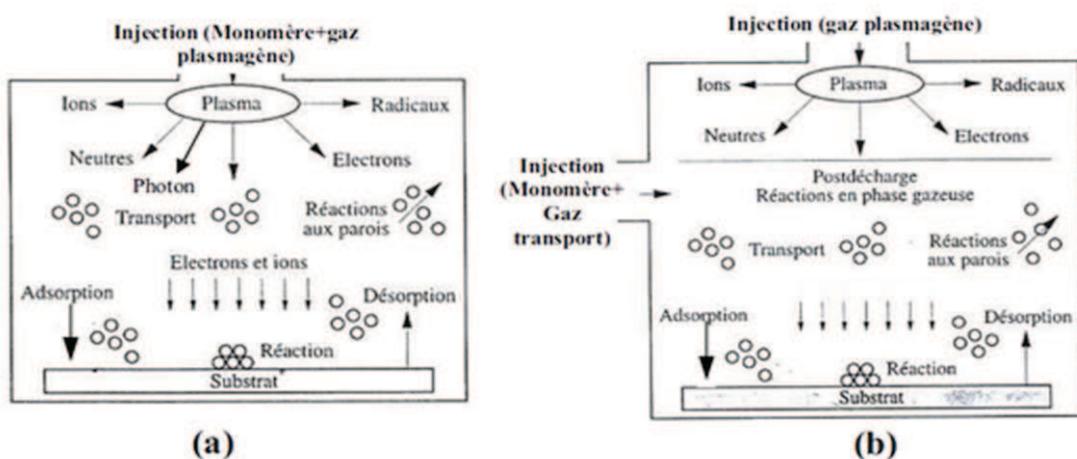


Figure 11. Schéma montrant les deux modes d'injection du précurseur : (a) mode direct , (b) mode indirect [61].

II.4. Précurseurs et conditions de travail

La littérature est riche d'études concernant le dépôt de polysiloxanes par plasma qui illustrent l'influence du point d'injection du précurseur par rapport au plasma sur la réaction de polymérisation. Les caractéristiques des polymères PECVD sont, comme attendu, moins organiques que dans le cas de la RPECVD [61]. Dans le cas de la RPECVD, employée dans le cadre de ce travail, la polymérisation peut être induite en post-décharge d'un plasma de O₂ ou d'un mélange Ar/O₂ [62,63], mais aussi de N₂ [64,65]. Les premiers conduisent à des vitesses de croissance souvent plus faibles et à des films inorganiques. L'utilisation de N₂ comme gaz plasmagène permet, par adjonction de O₂ au précurseur, d'obtenir des conditions souvent plus douces pour la croissance. Nous présentons ci-après quelques résultats de l'équipe P²M (Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologies, Lille) obtenus avec différents monomères décomposés en post-décharge lointaine (PDL) d'un plasma micro-onde d'azote et quelques conditions choisies. Les caractéristiques de ce milieu seront précisées dans la section suivante.

Ces travaux informent sur l'influence de la nature du monomère organosilicé sur la vitesse de croissance des dépôts (V_d). Le débit d'azote ϕ (N₂) est fixé à 1,65 NmL/min, la puissance micro-onde à 300 W et la pression à 420 Pa. Le débit du monomère ϕ (Mo) prend les valeurs de 5, 10, 15 ou 160 NmL/min et celui de l'oxygène ϕ (O₂), servant de gaz vecteur pour le précurseur et d'espèce réactive dans le milieu de décomposition, est compris entre 0 et 100 NmL/min.

Le Tableau 1 résume les différentes conditions de travail en post-décharge lointaine et quelques résultats obtenus avec différents monomères tels que :

HMDSN : hexaméthylidisilazane [(CH₃)₃SiNSi(CH₃)₃]

HMDSO : tétraméthylidisiloxane [(CH₃)₃SiOSi(CH₃)₃]

TeMOS : tétraméthoxysilane [Si(OCH₃)₄]

TMOS : triméthoxysilane [Si(OCH₃)₃H]

TMDSN : tétraméthylidisilazane [H(CH₃)₂SiNHSi(CH₃)₂]

TMDSO : tétraméthylidisiloxane [H(CH₃)₂SiOSi(CH₃)₂H]

Tableau 1. Résumé pour quelques valeurs de V_d et nature de dépôt en fonction des débits d'oxygène et monomères introduites dans une PDL d'azote

Mo	ϕ (Mo) NmL/min	ϕ (O ₂) NmL/min	V_d max (nm/s)	Nature du dépôt	Référence
TeMOS	5-15	0	-	Aucun dépôt	[66,67]
	5	1-50	0,55	Polysiloxane	
	10	1-66	1,1	Polysiloxane	
	15	1-83	1,4	Polysiloxane	
TMOS	5-15	0	0,4	poly-TMOS	[66,67]
	5	1-98	1,5	Polysiloxane	
HMDSN	5-15	0-98	-	Aucun dépôt	[66]
HMDSO	5-15	0-98	-	Aucun dépôt	
TMDSN	5-15	0	-	poly-TMDSN	[66]
	5	1-98	1,7	Polysiloxane	
	10	1-98	3,5	Polysiloxane	
	15	1-98	3,5	Polysiloxane	
TMDSO	5	0	-	Polysiloxane	[65]

Le défaut d'oxygène (additionné au monomère) compromet l'apparition de dépôt pour les cas TeMOS, HMDSN et HMDSO. La valeur de V_d demeure par ailleurs très faible et inférieure à 0,4 nm/s. La condition fondamentale pour la formation d'un dépôt est, de ce fait, la présence d'au moins un hydrogène labile, pour lequel les atomes d'azote produits par la décharge présentent une réactivité avérée. Par ajout d'oxygène, le dépôt se transforme en polysiloxane. On constate ainsi que la nature du film est souvent très voisine, malgré quelques différences, quel que soit le précurseur choisi, même si les vitesses de dépôts diffèrent considérablement.

III. Polymérisation assistée par plasma d'azote micro-onde en post-décharge

III.1. Plasma d'azote et description du système

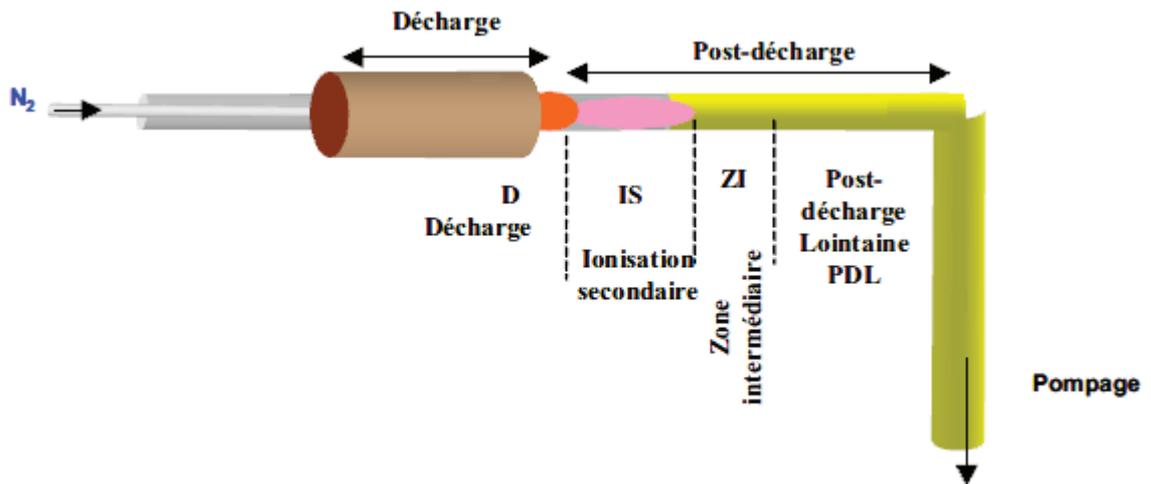


Figure 12. Schéma détaillé des différentes zones du plasma d'azote micro-onde en post-décharge [69]

Les particularités chimiques et physiques d'un plasma d'azote en écoulement sont fortement liées à la zone géographique considérée. Les diverses parties apparaissant le long de l'axe de l'écoulement pour des pressions de quelques centaines de Pa sont représentées sur la Figure 12, qui représente la zone de décharge (D) où la puissance est injectée, la zone d'ionisation secondaire (IS), la zone intermédiaire (ZI) et la zone de post-décharge lointaine (PDL). Ces deux dernières constituent la post-décharge [68].

➤ La zone de décharge (D) est caractérisée par une intense luminosité dans laquelle le plasma est maintenu, avec des températures du gaz relativement élevées (700-1000 K) et des concentrations maximales d'espèces excitées. Les émissions majoritaires présentes sont :

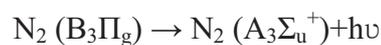
- $N_2 (B^3\Pi_g-A^3\Sigma_u^+)$, transition du premier système positif de N_2
- $N_2 (C^3\Pi_u-B^3\Pi_g)$, transition du deuxième système positif de N_2
- $N_2 (B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+)$, transition du premier système négatif de N_2^+

Les propriétés du plasma sont directement liées à celles des électrons et aux mécanismes de collisions de ceux-ci avec les molécules, qui contrôlent, notamment, la dissociation de N₂.

➤ La zone d'ionisation secondaire (IS) contient des particules chargées (électrons et ions) en quantités significatives résultant d'une ionisation hors du champ électrique. Elle apparaît après un espace sombre révélant les mêmes émissions que la zone de décharge, et son aspect est de couleur rose. Elle est également riche en atomes et molécules vibrationnellement excités, dans un degré moindre par rapport à la décharge.

➤ La zone intermédiaire (ZI) constitue une zone de transition entre celle de l'ionisation secondaire et la post-décharge lointaine et présente les couleurs rose et jaune.

➤ La zone de post-décharge lointaine (PDL), dépourvue d'électrons et de particules chargées, n'est formée que d'espèces neutres. Elle est riche en atomes N(⁴S) et autres vecteurs d'énergie, principalement moléculaires, issus de la relaxation globale de l'IS. Sa température est proche de l'ambiante. La PDL présente une émission lumineuse jaune caractéristique, connue sous le nom de luminescence de Lewis-Rayleigh. L'examen spectroscopique indique qu'elle est due à la transition du premier système positif de l'azote, conséquence et témoignage du processus de recombinaison des atomes N(4S) dans le volume du gaz [70]:



Le milieu caractérisant la PDL est intéressant en ce qu'il n'affecte que très légèrement, hormis par greffage chimique, les matériaux fragiles puisqu'il n'est constitué que d'espèces neutres.

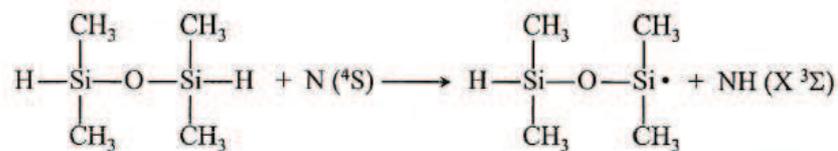
Les espèces capitales présentes dans la PDL d'azote sont ainsi les atomes d'azote à l'état fondamental N(⁴S), les molécules d'azote vibrationnellement excités dans l'état électronique fondamental N₂(X¹Σ_g⁺) et d'autres molécules d'azote électroniquement excités dans l'état triplet N₂(A³Σ_u⁺) à faible pourcentage. Ces espèces actives à longue durée de vie résultent d'une cinétique complexe, entamée dans la décharge, et sont transportées dans la post-décharge par le flux.

III.2. Mécanismes de polymérisation du ppTMDSO dans une PDL d'azote

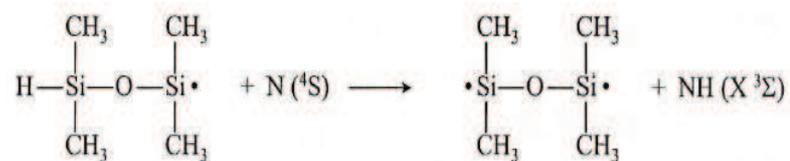
Au cours cette étude, nous avons utilisé le TMDSO (tétraméthylsiloxane), précurseur pour le dépôt d'un polymère-plasma de type polysiloxane (appelé ppTMDSO) sur le substrat métallique. Les mécanismes cinétiques ne sont pas encore connus avec précision, même si certains mécanismes ont été suggérés pour rendre compte de la réactivité des divers radicaux présents ou créés et de la nature des films déposés. Quel que soit le mécanisme de formation des films, Callebert et coll. ont étudié successivement l'introduction en PDL d'azote du précurseur TMDSO seul et du mélange de TMDSO/O₂. L'étude spectroscopique en émission de la phase gazeuse, les analyses spectroscopiques infrarouge et Raman des films et la détermination de la vitesse de croissance ont permis aux auteurs de suggérer un mécanisme à trois étapes: une étape d'initiation, une étape de propagation et une étape de terminaison [71-73].

➤ Mécanismes communs aux systèmes N₂/TMDSO et N₂/TMDSO/O₂

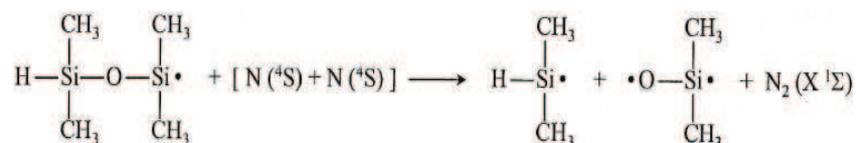
La première étape consiste en l'abstraction d'un atome d'hydrogène labile par un atome d'azote pour aboutir à un monoradical selon le mécanisme suivant :



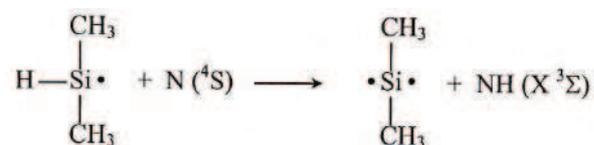
Cette réaction peut être suivie par l'abstraction d'un deuxième hydrogène conduisant à la formation d'un autre radical :



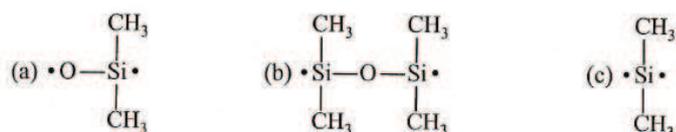
Le monoradical peut se fragmenter par collision avec deux atomes d'azote. Cette fragmentation peut être renforcée par l'effet inductif des groupements méthyle suivant les deux mécanismes :



Le radical H-Si(CH₃)₂ peut réagir avec un atome d'azote par abstraction d'un atome d'hydrogène suivant la réaction :



Les principaux radicaux provenant ainsi de la dégradation du monomère sont :



Le radical (a) ou sa forme isomérique, le diméthylsilanone (CH₃)₂Si=O, principal produit de dissociation du TMDSO, est très réactif dans un processus de polymérisation.

➤ Mécanismes du système N₂/TMDSO

Le mécanisme attribué aux réactions dans le système N₂/TMDSO par F. Callebert et coll. [71] et rappelé par A. Quédé [69] et S. Abou Rich [73] dans leurs thèses se déroule suivant deux étapes :

○ Etape de propagation

La structure du dépôt montre le départ des groupes méthyle des trois principaux radicaux acquis auparavant. Ces radicaux réagissent avec deux atomes d'azote et/ou une molécule d'azote par étape séquentielle en enlevant un méthyle. Les radicaux obtenus respectivement à partir des radicaux (a), (b) et (c) sont : •O-Si , Si-O-Si et Si .

○ Etape de terminaison

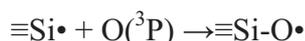
La structure du dépôt, qui est réticulée, résulte de la recombinaison de fragments courts et multiradicalaires, d'où la faible vitesse de croissance des dépôts. De plus ces radicaux nécessitent la présence d'un site d'oxygène vacant pour la création d'un pont oxygène. L'unique radical possédant cette propriété est •O-Si , le radical Si-O-Si en est une source. En tenant compte que le radical (b) est deux fois plus riche en méthyle que le radical (a), il faut deux fois plus d'atomes d'azote pour obtenir Si-O-Si que •O-Si . Le radical Si-O-Si ne joue donc *pasa priori* un rôle considérable dans la réaction de polymérisation. Les autres radicaux produits tel que •CH₃ réagissent avec l'azote pour établir des radicaux diatomiques tels que •CN ou CH observés en émissions.

➤ Mécanisme du système N₂/TMDSO/O₂

En présence d'oxygène, la structure de dépôt de type polysiloxane indique la présence de groupes méthyle et silanol. Les atomes d'oxygène, très réactifs, sont en compétition avec les atomes et les molécules d'azote dans les étapes d'initiation et d'abstraction de méthyle. Dans les étapes d'initiation l'abstraction d'hydrogène par l'oxygène donne -OH et H₂O.

➤ Etape de propagation

L'oxygène peut réagir rapidement avec les radicaux (a), (b) et (c) comme suit :

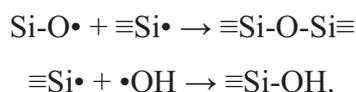


Par conséquent les radicaux (b) et (c) contribuent à la polymérisation d'une manière très efficace :



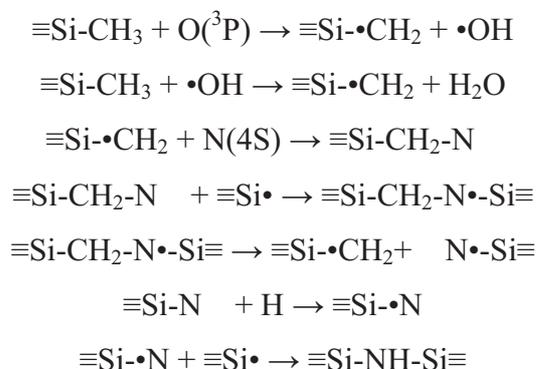
➤ Etape de terminaison

En présence d'oxygène, les radicaux étant plus longs, la vitesse de croissance des dépôts est plus élevée.



➤ Fixation d'azote

Les spectres infrarouges dévoilent la présence d'azote dans une structure silazane $\equiv\text{Si-NH-Si}\equiv$ si le débit de TMDSO est élevé ou semblable à celui d'oxygène non nul. Cette fixation d'azote nécessite donc des espèces intermédiaires oxygénées pour avoir lieu. L'intermédiaire le plus probable est le groupe hydroxyle $\cdot\text{OH}$, comme le montrent les réactions suivantes :



Cette fixation d'azote reste cependant modérée et la stabilité des ponts Si-NH-Si est fragile du fait de l'hydrolyse apparaissant durant la phase de dépôt ou postérieurement [71, 73].

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait le point, d'une part sur l'intérêt d'utiliser les réacteurs structurés pour travailler avec des réactions sensibles au transfert de chaleur, et d'autre part sur l'intérêt d'utiliser la RPECVD pour déposer un précurseur de silice, dans le but de protéger le substrat sur lequel sera ensuite déposée la phase active VO_x/TiO_2 .

V. Références

- [1] A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn, *Chem. Eng. Progr.* 96 (2000) 22
- [2] J.R. Burns, C. Ramshaw, *Trans. I Chem. E*, 77 (1999) 206
- [3] C. Ramshaw, *Green Chem.* 1 (1999) 15
- [4] A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 1920-1924
- [5] T. Van Gerven, A. Stankiewicz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2465
- [6] P. Lutze, R. Gani, J.M. Woodley, *Chem. Eng. Process.* 49 (2010) 547
- [7] Z. Anxionnaz, M. Cabassud, C. Gourdon, P. Tochon, *Chem. Eng. Process.*, 47 (2008), 2029.
- [8] A. Giroir-Fendler, N. Guilhaume, J.-A. Dalmon, D. Farrusseng, M. Pera-Titus, Eds, *Catal. Today* 156 (3-4) (2010).
- [9] A. Löfberg, C. Pirovano, R.-N. Vannier, E. Bordes-Richard, *Topics Catal.* 38 (2006) 169.
- [10] A. Löfberg, H. Bodet, C. Pirovano, C. Steil, R.-N. Vannier, E. Bordes-Richard, *Catal. Today*, 117 (2006) 168.
- [11] J.J. Brandner, L. Bohn, T. Henning, U. Schygulla, K. Schubert, *Heat Transfer Engineering*, 28 (2007) 761
- [12] A. de Mello R, Wooton, *Lab on a chip* (2002) 7N-13N 2P.
- [13] V. Hessel, W. Ehrfeld, T. Herweck, V. Haverkamp, H. Löwe, J. Schiewe, C. Wille, T. Kern, N. Lutz, *IMRET 4*, Atlanta, USA, 5-9 March, 174-187, 2000.
- [14] H. Löwe, W. Ehrfeld, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 3679.
- [15] S. J. Haswell, R. J. Middleton, B. O'Sullivan, V. Skelton, P. Watts, P. Styring, *Chem. Comm.*, 2001, 391.
- [16] P. Reuse, A. Renken, K. Haas-Santo, O. Görke, K. Schubert, *Chem. Eng. J.* 101 (2004) 133-141
- [17] W. Ehrfeld, K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe, T. Richter, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, (1999) 1075.
- [18] M. W. Losey, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2555.
- [19] Y. Kikutani, A. Hibara, K. Uchiyama, H. Hisamoto, M. Tokeshi, T. Kitamori, *Lab. Chip*, 2 (2002) 193.
- [20] P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, *Chem. Br.*, 35 (1999) 38.
- [21] D. J. Quiram, I-M. Hsing, A. J. Franz, K. Jensen, M. A. Schmidt, *Chem. Eng. Sci.*, 55 (2000) 3065.
- [22] W. Ehrfeld, V. Hessel, S. Kiesewalter, H. Löwe, T. Richter, J. Schiewe, , 2000, 14.
- [23] T. M. Floyd, M. W. Losey, S. L. Firebaugh, K. F. Jensen, M. A. Schmidt, , Frankfort, Allemagne, 2000, 171-180.

- [24] S. K. Ajmera, M. W. Losey, K. F. Jensen, *AIChE J.*, 47 (2001) 1639.
- [25] K.F Jensen, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 293
- [26] M. Roumanie, V. Meille, C. Pijolat, G. Tournier, C. de Bellefon, P. Pouteau, C. Delattre, *Catal. Today* 110 (2005) 164.
- [27] V.J.M. Campos, R.M. Quinta-Ferreira, *Catal. Today* 69 (2001) 121
- [28] B. Frank, A. Dinse, O. Ovsitser, E.V. Kondratenko, R. Schömacker, *Appl. Catal. A: General*, 323 (2007) 66
- [29] E.V. Rebrov, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, *Catal. Today* 69 (2001) 183
- [30] I.Z. Izamgilov, E.M. Muchin, O.B. Sukhova, E.V. Matus, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Izmagilov, A.N. Zagoruiko, E.V. Rebrov, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, *Chem. Eng. J.* 135S (2008) S57
- [31] H. Redlingshöfer, O. Kröcher, W. Böck, K. Huthmacher, G. Emig, *Ind. Eng. Chem. Res* 41 (2002) 1445
- [32] G. Kolb, V. Hessel, *Chem. Eng. J.* 98 (2004) 1
- [33] L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *Catal. Today* 110 (2005) 2
- [34] E. Klemm, H. Döring, A. Geisselmann, S. Schirrmeister, *Chem. Eng. Technol.* 30/12 (2007) 1615
- [35] V. Meille, *Appl. Catal. A : Gen.* 315 (2006) 1
- [36] A. Eleta, P. Navarro, L. Costa, M. Montes, *Micropor. Mesopor. Mater.* 123 (2009) 113
- [37] T. Giornelli, Thèse, Université de Technologie de Compiègne (2004)
- [38] K. Pangarkar, T.J. Schildhauer, J. Ruud van Ommen, J. Nijenhuis, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3720
- [39] M.J. Ledoux, S. Hantzer, C. Pham Huu, J. Guille, M.-P. Desaneaux, *J. Catal.* 114 (1988) 176
- [40] M.J. Ledoux, C. Pham Huu, J. Guille, H. Dunlop, S. Hantzer, S. Marin, M. Weibel, *Catal. Today* 15 (1992) 263.
- [41] T. Giornelli, A. Löfberg, E. Bordes-Richard, *Thin Solid Films* 479 (2005) 64
- [42] T. Giornelli, A. Löfberg, L. Guillou, S. Paul, V. Le Courtois, E. Bordes-Richard, *Catal. Today*, 128(3-4) (2007) 201-207.
- [43] A. Löfberg, T. Giornelli, S. Paul, E. Bordes-Richard, *Appl. Catal. A: General* 391 (2011) 43.
- [44] E.M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P.A. Jacobs, J.A. Martens, P. Ruiz, Eds., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 175 (Elsevier, Amsterdam, 2010)
- [45] E. Tronconi, G. Groppi, T. Boger, A. Heibel, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 4941
- [46] K. Young Koo, H. Joo, U. Ho Jung, E. Jeong Choi, S. You, W. Lai Yoon, *Catal. Today* 164 (2011) 52
- [47] O. Sanz, L.C. Almeida, J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miro, M. Montes, *Appl. Catal. B: Environ.* 78 (2008) 166

- [48] A.W. Koch, M. Capitelli, C. Corse, Plasma technology, Eds. Plenum Press, New York, p.109 (1992).
- [49] "Vapor Deposition" R.C.F Powell, J.H. Oxley, J.M Bolocher, Eds, John Wiley and sons, New York (1996).
- [50] Y. Catherine, P. Couderc, Thin solid films 144 (1986) 265.
- [51] H. Deutsch, H. Kersten, S. Klagge, and A. Rutsher, Contribution of plasma physics, 28 (1988) 149.
- [52] W. Möller, Appl. Phys. A 59 (1993) 527.
- [53] N. Fourches, G. Turban, Thin solid films 240 (1994) 28.
- [54] N. V. Mantzaris, E. Gogolides, A.G. Boudouvis, A. Rhallabi, and G. Turban, J. Appl. Phys. 79 (1996) 3718.
- [55] C. Godet, T. Heitz, J. E. Bourrée, B. Drévilion., C. Clerc, J. Appl. Phys. 84 (1998) 3919.
- [56] <http://plasmas.agmat.asso.fr/technologie/procedes.htm>
- [57] A. Goulet, C. Vallée, A. Granier, G. Turban, J. Vacuum Sci. Technol. A 18 (2000) 2728.
- [58] H. Yasuda, J. Macromol. Sci. Chem. 10 (1976) 383.
- [59] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. 37 (2002) 129.
- [60] T. Panczyk, T.P. Warzocha, W. Rudzinski, Appl. Surf. Sci., 254 (2008) 2285.
- [61] A. Galerie, Traitements de surface en phase vapeur, Hermes Sciences, Lavoisier (2002).
- [62] P. Supiot, C. Vivien, A. Granier, A. Bousquet, A. Mackova, F. Boufayed, D. Escaich, P. Raynaud, Z. Stryhal, J. Pavlik, Plasma Proc. Polym. 3 (2006) 100.
- [63] S. Saloum, M. Naddaf, B. Alkhaled, Vacuum, 82 (2008) 742.
- [64] D. Korzec, D. Theirich, F. Werner, K. Traub, and J. Engemann, , 74-75(1995) 67.
- [65] F. Callebert, P. Supiot, P. Goudmand, O. Desseaux 11th Int. Symp. Plasma Chemistry, Loughborough, (1993) p. 1493
- [66] C. Jama, Thèse de doctorat n°1554, Université de Lille 1 (1995)
- [67] J.D Quensierre, C. Jama, E. Radeva, O Dessaux, P Goudmand, 11th Int. Symp. 11th Plasma Chemistry, Loughborough, (1993) p. 1047
- [68] P. Supiot, Thèse de doctorat n° 1200, Université de Lille 1 (1993)
- [69] A. Quédé, Thèse de doctorat n° 0019, Université de Lille1 (2003)
- [70] A. Wright, C. Winklet, « Active Nitrogen », Ed. E.M. Loeb, Academic Press, New York (1968)
- [71] F. Callebert, P. Supiot, K. Asfardjani, P. Goudmand, O. Desseaux, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, J Appl, Polym. Sci, 52, 1595 (1994)
- [72] P. Supiot, F. Callebert, P. Goudmand, O. Dessaux, Plasma Chem. Plasma Proc. 13 (1993) 539.
- [73] S. Abou Rich, Thèse de doctorat n°4307, Université Lille 1 (2008).

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

La préparation et la caractérisation de système catalytique est en soit complexe et nécessite l'emploi de divers instruments et techniques. Dans ce chapitre seront brièvement décrits les principes et les équipements utilisés. Les systèmes que nous développerons (catalyseurs supportés sur des substrats de type mousses) rendent encore plus difficile cette caractérisation car ces instruments ne sont pas toujours adaptés à recevoir des objets aussi complexes.

Dans un premier temps, nous décrirons de manière plus générale les propriétés de ces matériaux cellulaires, plus communément appelées « mousses ». Le montage, les détails expérimentaux et les conditions opératoires des tests catalytiques seront, eux, présentés dans le chapitre 4.

I. Matériaux cellulaires (état de l'art).

Une revue assez complète sur les mousses et matériaux cellulaires et leurs méthodes de fabrication est disponible dans l'article détaillé de J. Banhart [1] concernant ce type de matériaux. De manière très générale, les matériaux cellulaires sont des matériaux qui possèdent une porosité dépassant 70 %. Cette limite n'est pas stricte, mais donne un ordre de grandeur. Ce type de matériau existe très couramment dans la nature : os, bois, liège, éponge, corail, mais également dans les produits alimentaires : pain, mousse au chocolat, etc. On trouve également des matériaux cellulaires polymères, céramiques et métalliques. Leur grande porosité permet d'obtenir des structures légères, ce qui constitue une de leurs principales propriétés. La matière qui les forme s'arrange selon une structure originale qui permet de ranger les matériaux cellulaires en « familles » distinctes. On établit deux grandes classes principales :

- Les nid-d'abeilles : matériaux cellulaires à structure bidimensionnelle ; les cellules admettent un motif commun dans le plan, Figure (1-a).
- Les mousses : matériaux cellulaires à structure tridimensionnelle ; les cellules ont des orientations aléatoires dans l'espace (Figure 1-b).

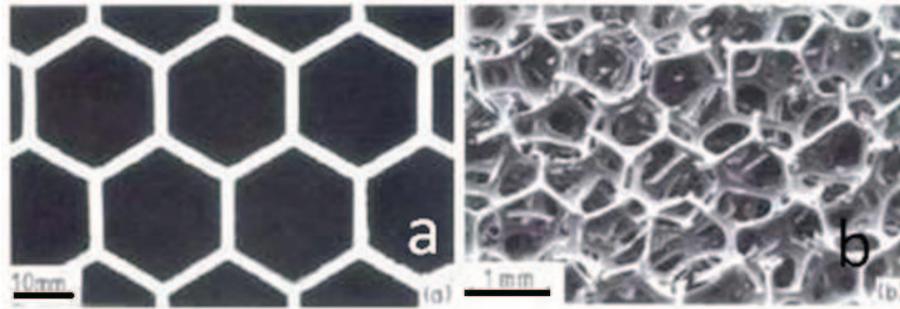


Figure 1. Exemples de matériaux cellulaires : (a) nid d'abeilles (b) mousse.

Dans l'exemple des mousses, il faut différencier les porosités ouvertes des porosités fermées. Une mousse est dite ouverte si les pores qui la forment communiquent entre eux. C'est le cas par exemple des mousses métalliques commerciales RECEMAT et PORVAIR. En revanche, elle sera dite fermée si les pores ne communiquent pas. Une autre grandeur généralement employée pour caractériser les mousses est le *nombre de cellules par pouce* (pore per inch : ppi) qui permet d'estimer la taille des cellules. Selon la nature du matériau et la méthode de fabrication, les cellules peuvent avoir des tailles très différentes depuis plusieurs microns à quelques centimètres. D'autre part, la taille des cellules peut varier (Figure 2) au sein d'un même matériau de manière plus ou moins contrôlée.

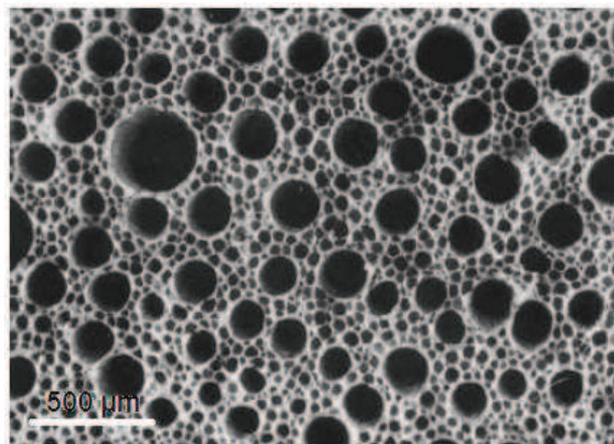


Figure 2. Exemple de distribution de taille de cellules dans une mousse commerciale.

Une autre caractéristique structurale des matériaux cellulaires est la forme des cellules. On trouve des cellules sphériques, ou bien polyédriques avec des facteurs de forme plus ou

moins importants. Pour décrire un matériau cellulaire, le paramètre fréquemment utilisé est la densité relative, usuellement notée ρ_r . Elle est égale au rapport entre la densité ρ^* du matériau cellulaire et la densité ρ_s de son matériau constitutif.

$$\rho_r = \rho^*/\rho_s$$

Cette grandeur représente la proportion de pores dans le matériau, elle est égale à (1 – porosité). La densité relative est un paramètre général, elle n'intègre aucune information sur la structure et l'architecture du matériau ni sur la répartition de cette porosité (ouverte ou fermée).

I.1. La fabrication des mousses métalliques.

On trouve divers procédés de conception pour produire les matériaux cellulaires de types mousses. Ils sont plus ou moins bien maîtrisés et conformes à une production industrielle, cependant, ils évoluent d'année en année. Il apparaît pourtant que la réalisation de mousses métalliques est plus délicate et moins contrôlée que la fabrication de mousses polymères. Il est possible de classer les procédés qui permettent d'obtenir des mousses ouvertes, fermées ou mixtes.

I.1.1. Procédés par voie liquide

La structure cellulaire est développée à partir du métal à l'état liquide par plusieurs techniques :

- Injection de gaz dans le métal en fusion,
- Utilisation d'agents moussants dans le métal en fusion,
- Fusion d'une composite poudre métallique + agent moussant,

I.1.2. Procédés par voie solide ou semi-solide

Le matériau est directement réalisé à partir du métal à l'état solide, généralement sous forme de poudres, ou semi-solide en refusion ou solidification. Les techniques employées sont fondées sur la métallurgie des poudres (compaction, frittage) et autres opérations à l'état solide ou semi-solide.

- Frittage partiel de poudres et/ou de fibres,
- Injection de gaz,
- Utilisation d'agents moussants à l'état semi-solide,
- Dépôt de poudres sur précurseurs et frittage.

I.1.3. Autres voies

Deux autres voies existent encore pour fabriquer des matériaux cellulaires.

➤ Voie électrochimique : un métal est déposé électrochimiquement sur une préforme polymère qui est ensuite éliminée.

➤ Voie gazeuse : un métal est déposé en phase gazeuse par un procédé de type dépôt CVD sur une préforme polymère qui est ensuite éliminée.

Les différentes approches d'élaboration sont résumées sur la Figure 3.

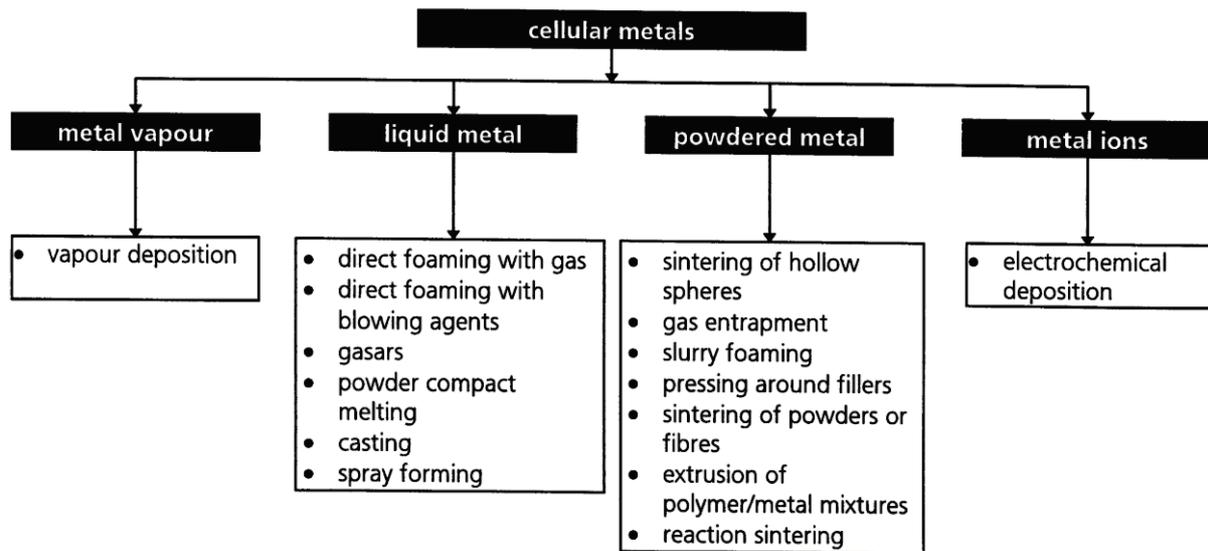


Figure 3. Différentes méthodes de fabrication de matériaux cellulaires métalliques [1].

Ces procédés présentent tous leurs avantages et leurs inconvénients mais permettent de produire des mousses dans des palettes de densités données avec des matériaux divers. Ils doivent surtout garantir au mieux la maîtrise de la structure du matériau. Il n'y a pas de méthode universelle, certaines sont proches de cadences industrielles alors que d'autres restent des techniques de laboratoire qui s'accordent parfaitement à des études plus fondamentales.

I.2. Propriétés des matériaux cellulaires et applications

Les propriétés des matériaux cellulaires dépendent, d'une part de la structure du matériau – cellules ouvertes ou fermées, distribution de taille des cellules, forme des cellules, densité relative – et d'autre part des propriétés intrinsèques du matériau constitutif. La forte porosité implique que ces matériaux sont légers et leur architecture leur procure de bonnes

propriétés générales d'absorption d'énergie (mécanique, acoustique, thermique). Les mousses présentent des propriétés structurales et/ou fonctionnelles selon leur caractère fermé et/ou ouvert. Les propriétés intéressantes des matériaux cellulaires sont alors la densité, le module de Young, la résistance à la compression, le coefficient d'absorption d'énergie mécanique, la conductivité thermique, le coefficient d'absorption acoustique.

I.2.1. Propriétés structurales

Le squelette des matériaux cellulaires leur confère une résistance mécanique et permet ainsi une utilisation en tant que matériau de structure. Même dans les cas où l'application structurale n'est pas la première recherchée, il est toujours intéressant de pouvoir supporter une charge mécanique. Ainsi, les propriétés mécaniques des matériaux cellulaires apparaissent comme les plus importantes. La description du comportement mécanique ainsi que sa modélisation seront présentées ultérieurement. On peut cependant d'ores et déjà indiquer que les mousses fermées présentent les meilleures propriétés mécaniques théoriques. On les associe donc préférentiellement aux applications strictement structurales.

Les applications structurales des matériaux cellulaires se basent sur deux caractéristiques. D'une part la bonne rigidité spécifique pour fabriquer des pièces de structure légères, généralement sous forme de matériaux composites. D'autre part la grande déformabilité à charge quasi-constante pour dissiper de l'énergie mécanique et fabriquer des absorbeurs de chocs. De nombreux domaines sont concernés par ces applications potentielles et plus particulièrement les industries du transport (automobile, ferroviaire et aéronautique) où l'allègement des structures est une motivation de plus en plus présente.

I.2.2. Autres propriétés et applications

Les autres propriétés intéressantes des matériaux cellulaires sont principalement dans les domaines de l'acoustique, de la thermique, et de la perméabilité. Ces propriétés requièrent généralement une porosité connexe et on associe alors préférentiellement les mousses ouvertes à ces applications.

I.2.2.1. Acoustique

L'absorption acoustique dans les matériaux cellulaires est principalement due à la dissipation par frottement visqueux de l'air dans les porosités et à la mise en vibration du squelette. De plus amples détails sur l'acoustique des milieux poreux peuvent être trouvés

dans la référence. Les deux paramètres importants qui interviennent dans l'atténuation acoustique des matériaux cellulaires sont la porosité ouverte et la tortuosité, qui correspond à un facteur de sinuosité entre les pores. Des matériaux cellulaires à porosité ouverte peuvent être utilisés sous forme de panneaux acoustiques le long d'autoroutes, de voies ferrées ou aux abords des aéroports, mais aussi dans le bâtiment en paroi murale. Ils peuvent également être incorporés en tant que matériaux absorbants dans des tuyaux d'échappement de gaz de combustion (turboréacteurs, par exemple) [1,2]

I.2.2.2. Thermique

À température ambiante le transfert thermique dans les matériaux cellulaires est principalement effectué par conduction dans le squelette solide et dans le fluide des pores. A haute température les échanges radiatifs jouent un rôle plus important. La porosité étant importante, et la conductivité de l'air faible, la conductivité thermique effective du matériau cellulaire est très inférieure à celle du matériau massif. Plus de détails sur les transferts thermiques dans les matériaux cellulaires peuvent être obtenus dans les références [3,4,5]

I.2.2.3. Perméabilité

Un fluide peut s'écouler à travers la porosité ouverte d'une mousse. Selon la densité relative et la structure cellulaire, cet écoulement s'effectue plus ou moins facilement, ce qui confère un coefficient de perméabilité effectif plus ou moins élevé au matériau. Plusieurs applications découlent de cette propriété. Le matériau peut être utilisé pour effectuer du contrôle de flux en choisissant la structure adéquate qui permet d'obtenir une perméabilité précise donnée. Il peut également servir de filtre et séparateur pour retenir des particules solides dans un liquide (suspension) ou un gaz. Enfin, les matériaux cellulaires peuvent servir de structure de stockage et de transfert de liquides par exemple dans des roulements auto-lubrifiant ou encore des murs à changement de phase.

Pour nos travaux, nous avons utilisé une mousse en acier inoxydable (316L), fabriquée par Porvair®, avec 40 ppi, une densité relative de 5,4% et une fraction de vide ouvert $\varepsilon = 81\%$. Cette dernière grandeur montre qu'en réalité une partie non négligeable du vide est contenue dans des volumes fermés non accessibles. Ce volume est inclus dans les branches creuses d'acier constituant la structure de la mousse.

II. Réacteur plasma RPECVD MIRA “Microwave Induced Remote Afterglow”

II.1. Description du montage

Les dépôts de polymère siloxane ont été réalisés dans le réacteur représenté sur la Figure 4. Le dispositif expérimental employé pour déposer les films provient des travaux précédents effectués dans l'équipe P²M (Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologies) (antérieurement laboratoire GéPIFRéM, USTL).

Un générateur micro-ondes, par l'intermédiaire d'un coupleur coaxial tournant à la fréquence de 2450 MHz, engendre le plasma de décharge. Ce générateur, fonctionnant en mode continu ou pulsé, libère une puissance maximale de 800 Watts.

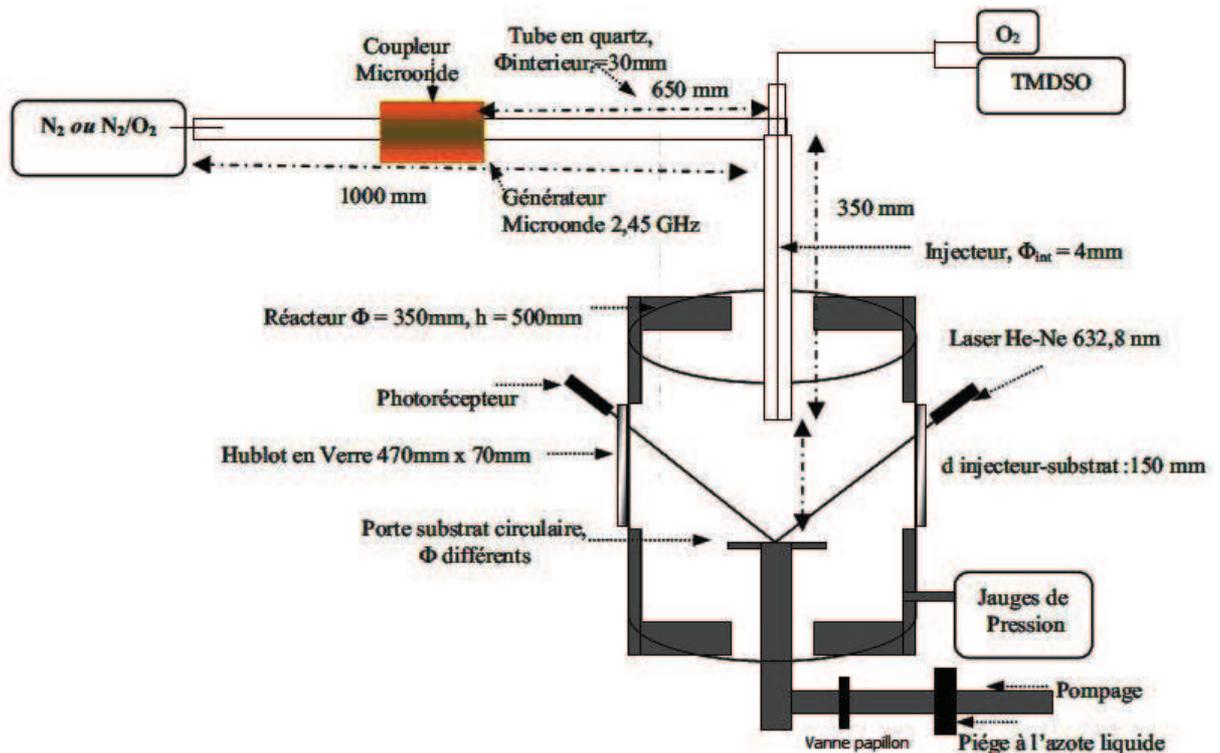


Figure 4. Schéma du dispositif expérimental du procédé MIRA RPECVD [8].

Le tube à décharge, en silice fondue, a un diamètre intérieur de 30 mm et une longueur de 1 m. Dans le montage employé pour le groupe de pompage du réacteur, la pompe primaire est une pompe rotative PFEIFFER Vacuum de débit nominal $33 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. La pompe secondaire

PFEIFFER de type WKP 250 A est une pompe à came (pompe sèche) plus connue sous le nom de pompe « Root », dont la sortie est branchée à l'entrée de la pompe primaire afin de garder une pression de l'ordre de 1 à 1000 Pa dans la chambre à vide. Ce système de pompage permet d'extraire les gaz contenant les espèces excitées de la zone de décharge vers la zone de post-décharge lointaine et il assure un vide initial dans le réacteur de l'ordre de 1,5 Pa.

Un piège à azote liquide est placé entre la pompe secondaire et le réacteur afin de piéger les particules (la poudre, les espèces ou molécules non déposées ou désorbées dans l'enceinte réactionnelle). Le gaz plasmagène est de l'azote de qualité U (Pureté : 99,995 % ; Belgium Technical Gaz, BTG). L'oxygène utilisé lors des dépôts ou des traitements est de qualité A (pureté : 99,5 % ; Air Liquide). L'enceinte réactionnelle est formée d'un cylindre en Inox de 350 mm de diamètre et de 500 mm de hauteur équipé de 3 hublots en verre permettant de réaliser des diagnostics optiques : 2 hublots face à face de 47 x 7 cm² et un hublot de 47 x 12 cm².

L'introduction du monomère, le tétramethyldisiloxane (TMDSO), de pureté 97 % (Aldrich Chemical Co de densité 0,57 g.cm⁻¹ à 293 K) mélangé à l'oxygène dans l'enceinte réactionnelle de volume 0,25 m³ se fait au moyen d'un injecteur tubulaire coaxial en aluminium de diamètre intérieur de 4 mm. L'extrémité de l'injecteur est située à 650 mm de la décharge et à 150 mm au-dessus du substrat déposé sur un porte-substrat circulaire en aluminium de 75 mm de diamètre. Les débits des gaz sont contrôlés grâce à des régulateurs de débit massique MKS (débit maximum : 10 NL/min pour l'azote, 500 NmL/min pour l'oxygène et 76 NmL/min pour TMDSO). Un flux d'azote de 540 NmL/min est maintenu au niveau des hublots afin de limiter le dépôt sur leur surface. Le débit d'azote est égal à 1,80 NL/min. Les débits de TMDSO (1 - 5 NmL/min) et de l'oxygène (5 - 25 NmL/min) varient lors des dépôts et le débit d'azote est égal à 25 NmL/min lors des traitements. Le vide primaire de l'enceinte est contrôlé par une jauge Pirani (HPS, type 315), et une jauge capacitive à membrane PFEIFFER (Type CMR 272 gamme 1-11000 Pa) mesure la pression lors des dépôts.

Deux portes-substrats ont été utilisés afin de déposer le polymère siloxane (ppTMDSO) : un pour les plaques métalliques de 5 cm x 2 cm, et un autre avec possibilité d'aspiration directe à travers les échantillons mis au point pour les mousses (cf. Chap. 3).

II.2. Procédure de dépôt

Les dimensions plus grandes de nos échantillons que celles des travaux menés précédemment ont nécessité de modifier, entre autres, les paramètres de transport des espèces intervenant dans le processus de dépôt [6,7]. Avant le dépôt proprement dit, le pré-traitement est destiné à préparer la surface pour une meilleure adhérence du dépôt. Lorsque la pression résiduelle atteint 2 Pa, le pré-traitement est réalisé en PDL d'un plasma d'azote (cf. Chapitre 1), avec une puissance transmise du générateur micro-onde de 200 à 400 Watts et une pression totale de 550 Pa. Un temps de 300 s est suffisant pour réduire significativement la pollution organique résiduelle (contamination). Après cette première étape le mélange TMDSO/O₂ est introduit dans le réacteur. La Figure 5 montre la formation d'un cône de couleur blanchâtre lors de l'introduction du mélange TMDSO/O₂ dans la post-décharge lointaine montrant ainsi la réaction avec les espèces azotées [8].

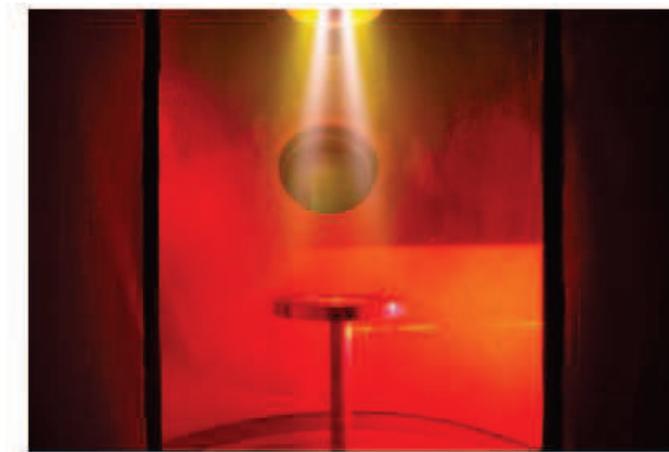


Figure 5. Image du cône de réaction de couleur blanchâtre lors d'un dépôt de ppTMDSO en regard du porte-substrat pour plaque métallique [8].

III. Interférométrie laser

La croissance des films, déposés sur des substrats plans en inox de surface 1 cm², a été étudiée *in situ* par interférométrie laser [9]. Un faisceau d'un laser He-Ne, de longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm, est envoyé sur une zone de la surface de l'échantillon. L'évolution des franges d'interférences est enregistrée au fur et à mesure de la croissance du film, qui induit une différence de marche (changement de chemin optique : distance parcourue * indice du milieu) du faisceau réfléchi par le substrat.

Dans notre cas, le faisceau laser traversant les hublots en verre arrive à la surface du substrat sous un angle d'incidence de $55,4^\circ$. La valeur de cet angle est imposée par la géométrie spécifique du réacteur, en particulier celle des fenêtres optiques et de la position du substrat. Le rayon réfléchi est collecté du côté opposé du réacteur sur une photodiode sensible dans la bande spectrale rouge. Le signal est alors enregistré grâce à une carte A/D simple, sauvegardé et analysé.

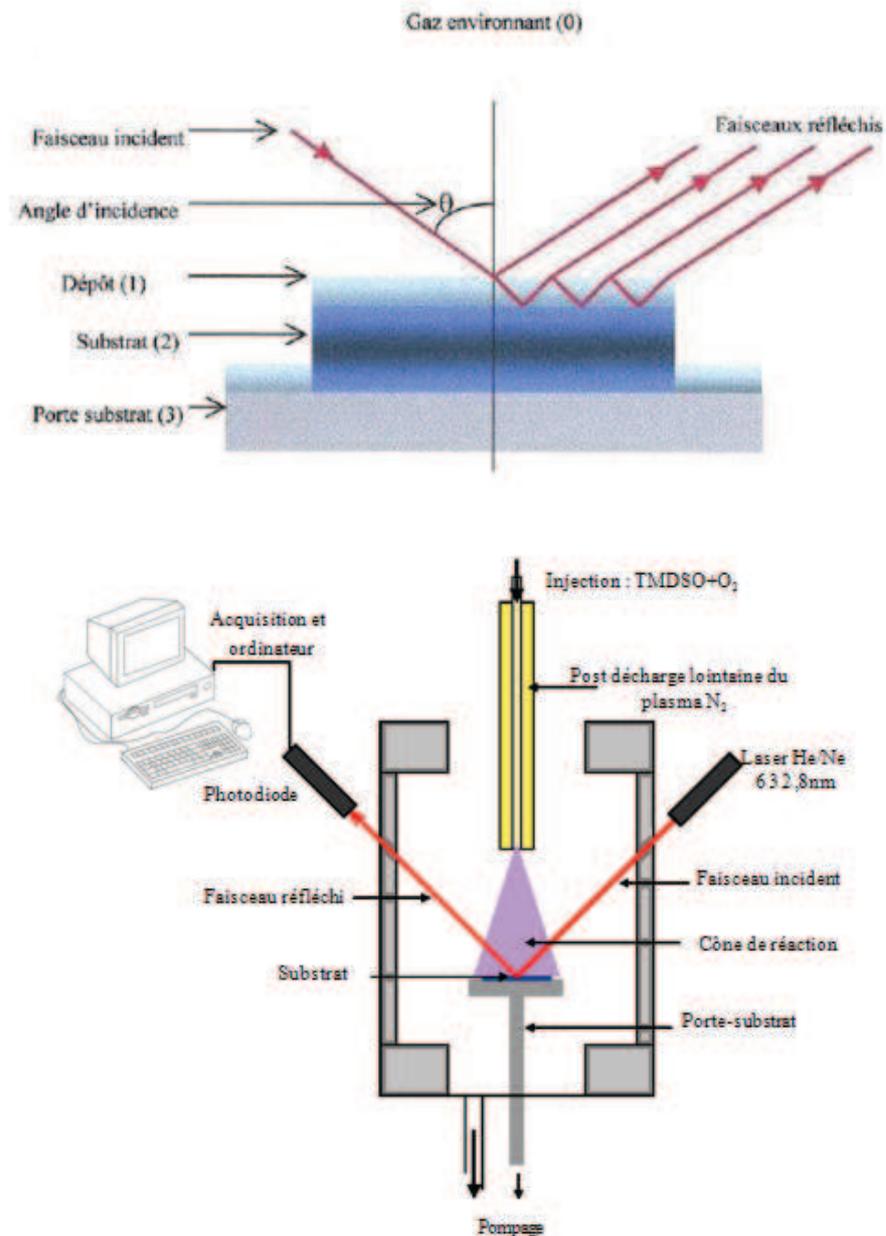


Figure 6 : Chemin optique du faisceau via les différentes couches (haut) et dispositif du montage de l'interférométrie laser He-Ne dans le procédé expérimental (bas).

IV. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La majorité des méthodes physiques d'analyse des composés proviennent d'une interaction de la matière avec les radiations électromagnétiques de diverses énergies. Suivant cette énergie, l'effet sur les molécules est différent. En ce qui concerne l'infrarouge (IR) moyen ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) ($2,5-25 \mu\text{m}$), l'énergie étant faible, les vibrations moléculaires peuvent être sondées. La spectroscopie infrarouge (Figure 7) exploite donc le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la nature des deux atomes vibrants mais aussi par l'environnement électronique, d'où les fréquences caractéristiques d'élongation et de déformation de chaque groupement fonctionnel [10]. Les principaux modes de vibrations sont l'élongation (stretching) symétrique ou antisymétrique, le cisaillement (scissoring), les déformations.

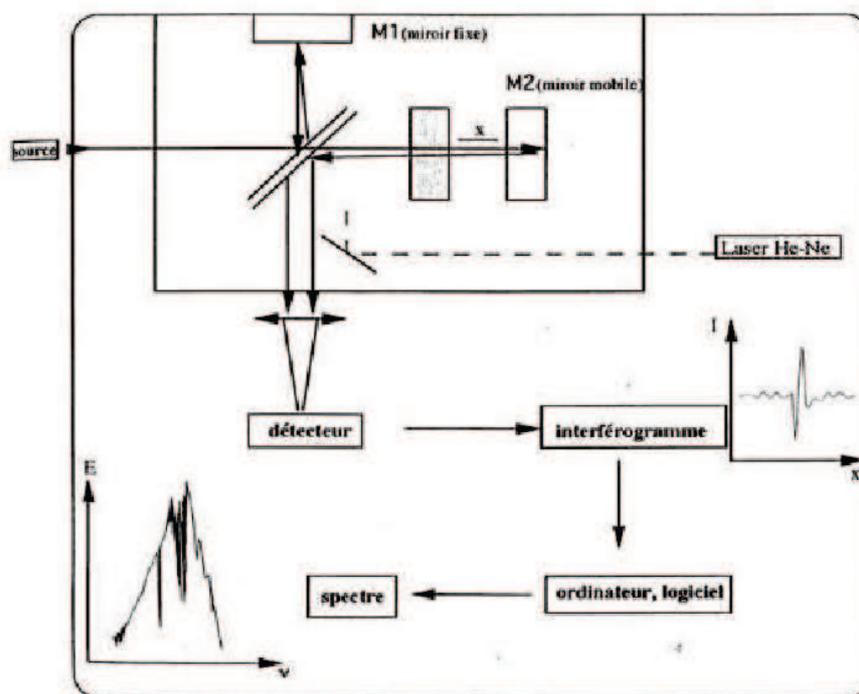


Figure 7: Schéma expérimental d'un appareil IRTF [10]

Les échantillons solides peuvent être analysés par IR-TF suivant trois techniques différentes:

- La méthode ATR (Attenuated Total Reflexion) : Dans cette méthode, le faisceau, réfléchi dans un cristal, rencontre ainsi plusieurs fois l'échantillon à analyser,
- Analyse en transmission : Dans ce type d'analyse, le faisceau infrarouge traverse l'échantillon déposé sur un substrat à deux faces polies et qui laisse passer le faisceau IR.
- Réflexion spéculaire : Cette technique a été notamment utile dans notre travail. Elle permet une analyse dans un intervalle de nombre d'onde plus large ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Le faisceau IR est ici envoyé en incidence rasante sur l'échantillon (environ 80° par rapport à la normale de la surface).

V. Spectroscopie Laser Raman (SLR)

V.2. Structure d'un spectromètre Raman

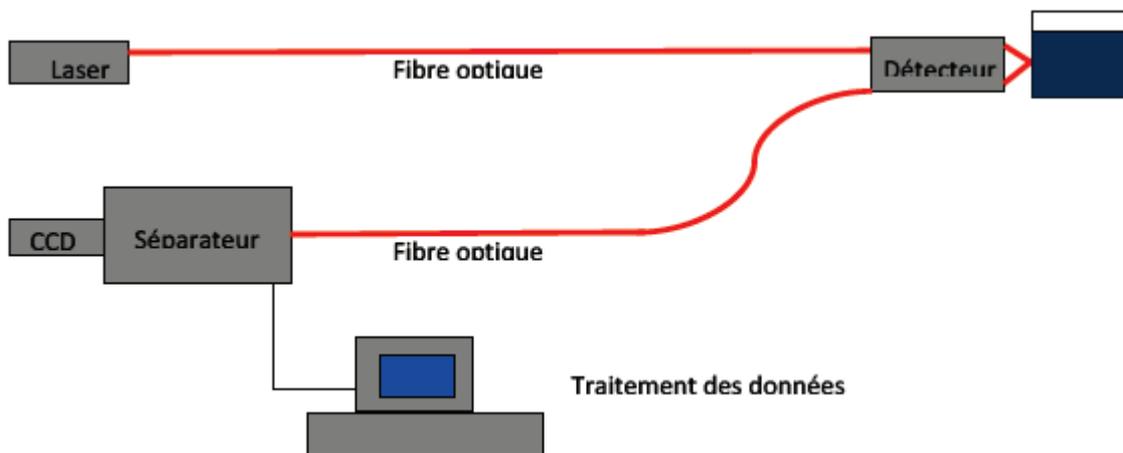


Figure 10. Schéma de principe d'un spectromètre Raman

Les radiations d'une puissante source laser sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement (Figure 10).

V.3. Informations accessibles par spectrométrie Raman

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

- Identification de phases ou de composés chimiques.
- Caractérisation des matériaux.
- Détermination de la structure moléculaire.
- Etude des systèmes amorphes et cristallins.

La spectroscopie Raman permet de caractériser aussi bien l'ordre structural à courte, qu'à moyenne ou grande distance, ainsi que le type de liaison d'un composé et sa structure cristalline. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée.

Les spectres ont été enregistrés avec une microsonde Raman Infinity, de type XY (Dilor) dans la zone spectrale 150 à 1200 cm^{-1} . La longueur d'onde excitatrice est la raie à 532 nm d'un laser vert monochromatique à argon de type Nd-YAG, de puissance 25 MW. La sonde est équipée d'un détecteur CCD (constitué de plusieurs barrettes de 1024 diodes) refroidi à l'azote liquide. L'utilisation de filtres pour diminuer la puissance du laser n'est pas nécessaire dans notre cas. En effet, les échantillons ne sont pas dégradés par le laser lors des différentes acquisitions.

VI. Angle de contact et énergies libres de surface

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelée angle de contact (θ). Il est généré par combinaison de la tension de surface d'un liquide et de l'énergie libre de surface du solide (Figure 11). La mesure de cet angle donne trois types d'informations :

- Une information directe sur le caractère hydrophobe ($\theta > 90^\circ$, faible énergie de surface), ou hydrophile ($\theta < 90^\circ$, énergie de surface élevée), de la surface est obtenue par utilisation de l'eau pour mesurer l'angle de contact. Le mouillage total est obtenu quand l'énergie libre de surface est égale ou supérieure à la tension de surface du liquide. Dans ce cas, l'angle de contact est voisin de zéro.
- L'utilisation de plusieurs liquides différents permet d'accéder à l'énergie libre de la surface avec ses différentes composantes chimiques.
- La mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et l'angle à son retrait renseigne sur la non-homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

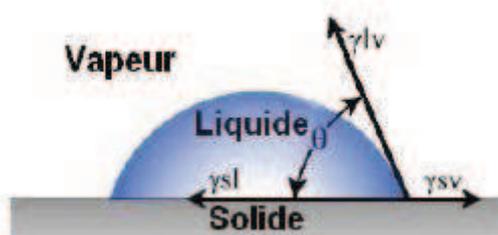


Figure 11. Schéma représentant la combinaison de la tension de surface d'un liquide et de l'énergie libre de surface du solide

La mesure de l'angle de contact a été réalisée grâce à un analyseur DSA3 KRUSS (Figure 12), composé d'un support de substrat éclairé par une lampe, une caméra, un porte-seringue et un ordinateur équipé d'un logiciel pour numériser les images et calculer les différents paramètres.

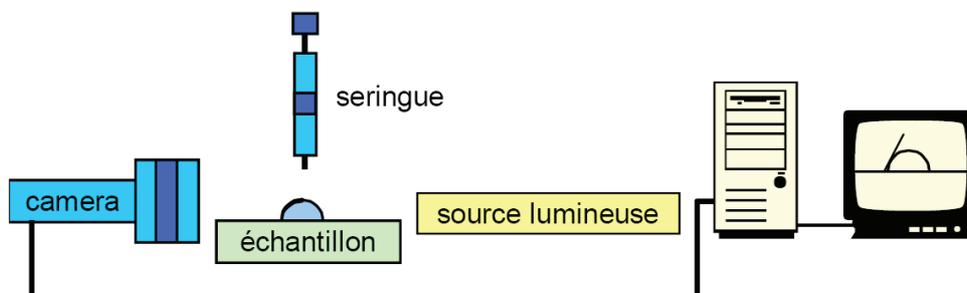


Figure 12. Schéma de principe de l'analyseur d'angle de goutte

VII. Spectroscopie photoélectronique des rayons X

La spectroscopie photoélectronique des rayons X (SPX) (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy) est une technique spectroscopique quantitative qui donne accès à la mesure de la composition élémentaire, aux liaisons chimiques, à la formule empirique et aux états électroniques de la proche surface des matériaux. Cette technique est cependant limitée aux matériaux qui résistent aux conditions d'analyse, à savoir la grande énergie des rayons X utilisés (1,5 kV) et l'ultravide dans la chambre d'analyse ($< 10^{-8}$ torr).

Le principe de la spectrométrie XPS est basé sur le bombardement de la surface d'un échantillon sous ultra-vide par un faisceau monochromatique de rayons X. Les photons X absorbés entraînent l'excitation et l'émission des électrons de coeur des atomes composant la surface du matériau (Figure 13).

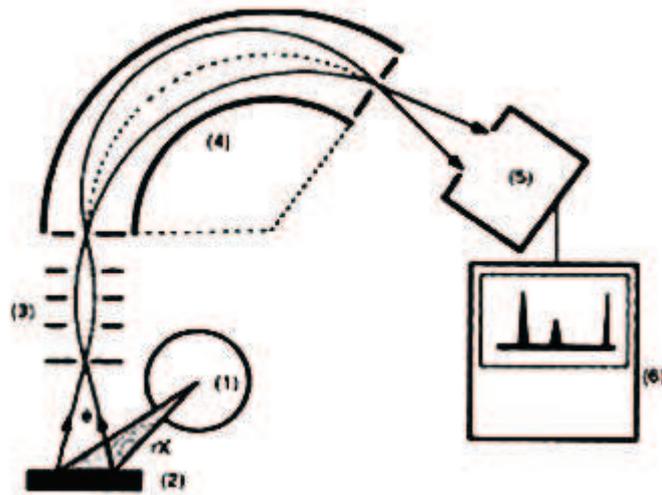


Figure 13. Schéma de principe d'un appareil XPS, composé de (1) tube à rayons X, (2) échantillon dans une chambre sous ultravide, (3) système de focalisation électronique, (4) spectromètre analyseur, (5) détecteur à électrons (channeltron), (6) système d'acquisition et de traitement des données.

L'analyse d'un échantillon peut durer de 1-10 min pour un balayage global (analyse élémentaire) ou pour un balayage détaillé (liaisons chimiques), et 1-4 h pour une analyse en profondeur avec décapage (jusqu'à 1 μm). La surface d'analyse peut aller de 10 μm à 5 mm selon les systèmes.

L'XPS détecte tous les éléments chimiques possédant un numéro atomique (Z) supérieur ou égal à 3 (lithium), d'où l'impossibilité de détecter l'hydrogène et l'hélium. Suivant les éléments, la sensibilité de détection atomique est comprise entre 0,1 et 0,5 %. Bien que les rayons X puissent pénétrer de 1 à 5 μm dans le matériau analysé, seuls les électrons issus des 1-10 nm de la surface sont détectés, les autres étant re-capturés dans différents états électroniques excités [11]. Autrement dit, l'intensité du signal en fonction de l'épaisseur de l'échantillon est amortie par un facteur exponentiel : plus on s'éloigne de la surface, moins les électrons éjectés auront chance d'être détectés, et plus leur contribution au signal total est faible. C'est ainsi que 70 % du signal détecté provient des premiers nanomètres.

Le spectromètre ESCALAB 220 XL (VG Scientific) a été utilisé. Il comporte une source monochromatique permettant d'augmenter le rapport signal sur bruit, mais diminuant la sensibilité d'un facteur 10. La raie $K\alpha$ de l'aluminium à 1486,6 eV a été choisie. Le vide au sein de la chambre d'analyse est de l'ordre de 10^{-10} mbars.

VIII. La microsonde de Castaing

L'analyse par microsonde électronique (ou microsonde de Castaing, ou Electron Probe Micro Analysis, EPMA) permet de caractériser les matériaux par l'obtention de la composition chimique de la phase principale et des phases secondaires éventuellement présentes.

VIII.1. Principe de la microsonde de Castaing

Le principe d'analyse est basé sur l'exploitation des signaux émis par un point particulier de l'échantillon soumis au bombardement d'un faisceau d'électrons. Les interactions de ces électrons avec les atomes présents dans le petit volume irradié, de l'ordre du μm^3 , entraîne des émissions caractéristiques du matériau, notamment l'émission X, qui permet de déterminer la composition de la zone étudiée. La comparaison entre l'intensité émise par un témoin et celle émise par l'échantillon donne accès au pourcentage atomique de chaque élément présent dans la matrice.

VIII.2. Appareillage

La microsonde de Castaing (Figure 14) est essentiellement composée d'un canon à électrons, d'une colonne d'optique électronique et de plusieurs spectromètres à dispersion de longueur d'onde. L'appareil utilisé est une Microsonde Electronique de dernière génération, modèle CAMECA SX 100

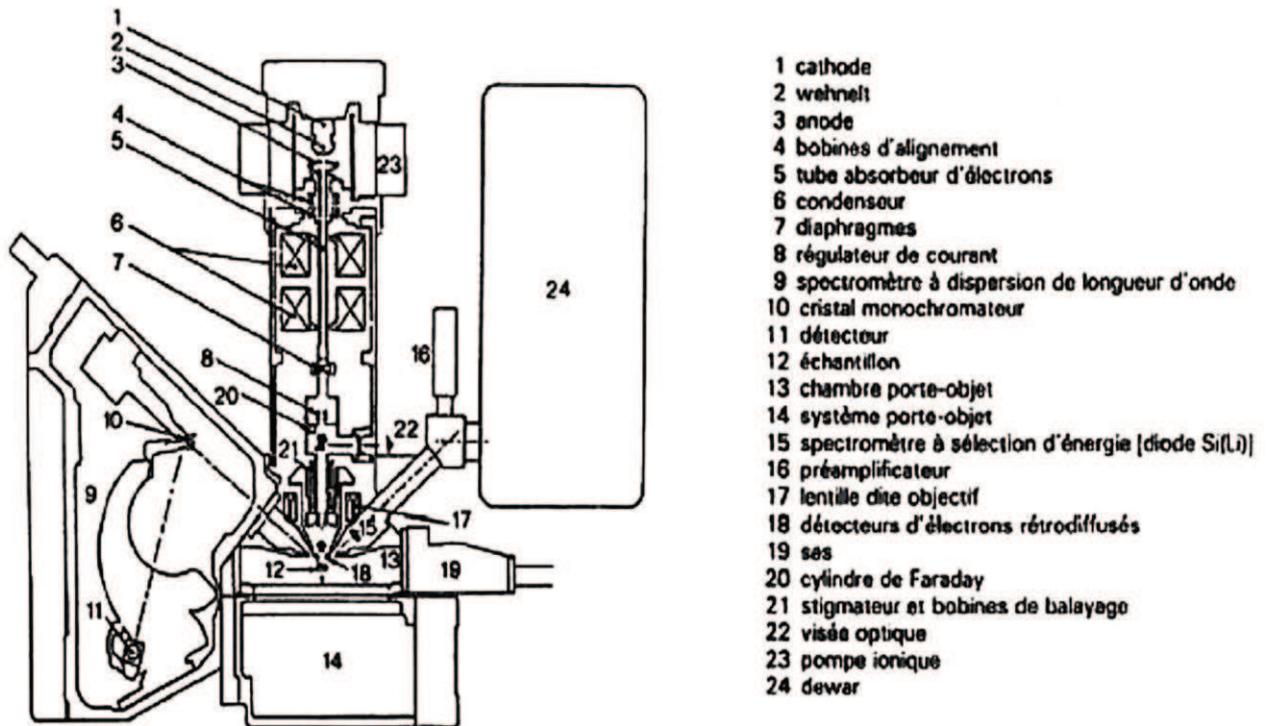


Figure 14. Représentation schématique de la microsonde électronique de Castaing [12].

Le canon à électrons (cathode de tungstène) délivre un faisceau électronique monocinétique focalisé à la surface de l'échantillon grâce à des diaphragmes et lentilles électromagnétiques contenus dans la colonne d'optique électronique. Les photons X caractéristiques des éléments ionisés sont collectés sur le cristal monochromateur des spectromètres disposés autour de la colonne. La longueur d'onde est sélectionnée en faisant varier l'angle d'incidence θ du cristal monochromateur selon la loi de Bragg. Seuls les photons de la longueur d'onde caractéristiques de l'élément à doser seront réfléchis en direction de la fenêtre d'entrée du compteur qui constitue le détecteur X, cette analyse étant dénommée WDS en anglais (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy). L'exploitation de toute la gamme de longueur d'onde utile pour la microanalyse nécessite l'emploi de plusieurs monochromateurs de distances réticulaires différentes.

Une partie de l'échantillon est enrobée soit dans la résine époxy, soit dans l'alliage de Wood. L'échantillon est alors poli sur du papier abrasif de granulométrie décroissante. La finition est réalisée avec un drap lubrifié à l'éthanol et eau, et recouvert de pâte diamantée de granulométrie $3\ \mu\text{m}$ puis $\frac{1}{4}\ \mu\text{m}$.

IX. Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (SEM pour Scanning Electron Microscopy) exploite les interactions électrons-matière pour produire des images 2D ou 3D avec une résolution nanométrique de la surface de l'échantillon et une grande profondeur du champ.

Un faisceau d'électrons issu d'un canon à électrons (10-40 keV) balaye la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit l'émission d'électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence (Figure 15). Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

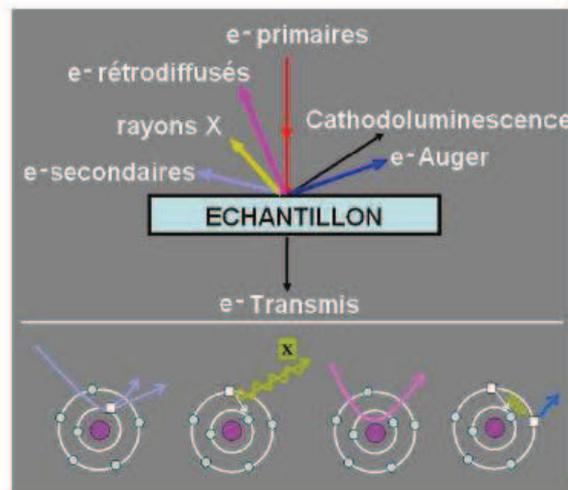


Figure 15. Signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon [10].

L'appareil utilisé est un Microscope Electronique à Balayage Hitachi 4100 S, équipé d'un canon à électrons permettant une analyse qualitative de la composition de l'échantillon jusqu'à 1 μm d'épaisseur. La bonne résolution à fort grossissement de cet appareil permet l'observation de la taille des pores en surface des échantillons. L'imagerie de la tranche des échantillons sur plaque, par exemple, permet de quantifier l'épaisseur du film déposé. Au préalable, les plaques sont enrobées dans la résine époxy, puis polis avec des disques diamant de différentes granulométries (de 2400 μm à 1 μm). Ainsi, la tranche dénuée de toute rayure peut être observée.

X. Mesures d'adsorption/désorption

D'une manière générale, les techniques d'adsorptions de gaz permettent de déterminer l'aire spécifique d'un échantillon par physisorption ou le nombre de sites actifs par chimisorption. Dans notre cas, seule la physisorption sera utilisée.

X.1. Principe de la méthode

L'isotherme d'adsorption relie, à température constante (celle de l'azote liquide : 77 K), la quantité de substance adsorbée (ici l'azote) à l'équilibre à la pression d'adsorbat dans la phase gaz [13]. La méthode gravimétrique utilisée permet de mesurer pour chaque ajout d'une quantité contrôlée d'azote gazeux la différence de masse de N₂ adsorbé entre la référence et l'échantillon (la masse d'azote adsorbé sur la référence est considérée comme nulle). Le tracé de la différence de masse (ou du volume) en fonction du rapport P/P₀ (P⁰ pression de vapeur saturante) constitue l'isotherme d'adsorption. L'isotherme de désorption est obtenue selon le même principe : l'azote est désorbé par création de vides successifs engendrant la diminution du rapport des pressions partielles.

X.2. Détermination de la surface spécifique

Le premier modèle d'adsorption de gaz sur un solide a été publié par Brunauer, Emmett et Teller (BET) en 1938 [14]. La théorie BET ne prend en compte, ni l'hétérogénéité de la surface du solide, ni les interactions latérales entre les molécules adsorbées (ces interactions deviennent de plus en plus importantes lorsque la pression augmente). En résumé, l'équation BET décrit correctement l'isotherme d'adsorption physique seulement pour un rapport P/P₀ compris entre 0,05 et 0,3. L'équation BET simplifiée (pour ce domaine de pressions relatives) est la suivante :

$$y = \frac{V}{v_m} = \frac{cP/P_0}{\underbrace{1 - P/P_0}_{\leftarrow} \underbrace{1 + cP/P_0}_{\rightarrow}}$$

- V = volume adsorbé
- c = caractéristique de l'intensité des interactions adsorbat/adsorbant, est lié aux différences de chaleurs d'adsorptions. Plus les interactions sont fortes, plus c est grand, quel que soit le type de porosité présente dans le solide.
- v_m = volume monomoléculaire, directement proportionnel à la surface spécifique de l'adsorbant, puisque qu'il représente par définition la quantité d'adsorbat

nécessaire pour recouvrir sous forme d'une monocouche la surface complète de l'échantillon. L'équation qui relie V_m à la surface spécifique S est la suivante (en m^2/g_{cat}):

$$\begin{aligned} \text{➤ } S &= a_m N_A n / m_{cat} \quad \text{avec } n = v_m / 22414 \\ &= N_A a_m 10^{-20} (V_m / 22414) / m_{cat} \end{aligned}$$

- N_A est le nombre d'Avogadro
- V_m est le volume molaire
- a_m est l'aire d'une molécule d'azote, soit $16,2 \cdot 10^{-20} m^2$

Pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,3, l'équation BET est graphiquement représentée par une droite d'équation $y = ax + b$ ($x = P/P^0$). Les valeurs a et b sont obtenues graphiquement, et $c = 1 + (a/b)$ et $v_m = 1 / (a + b)$ d'où la surface spécifique.

Dans ce travail, nous avons utilisé un appareil Quantasorb Jr marque QuantaChrome. Il utilise un modèle simplifié de l'équation de BET permettant d'obtenir la surface spécifique au moyen d'une seule mesure d'adsorption/désorption à $P/P_0 = 0,3$.

Le principal inconvénient de la plupart des appareils commerciaux de mesure d'aire spécifique est d'être programmé pour l'analyse de poudres. La surface spécifique des dépôts sur objets structurés (par exemple les mousses) ne peut donc pas être directement obtenue.

XI. Analyse Thermo Gravimétrique (ATG-DSC)

Les analyses ont été réalisées sur une thermobalance 2960 SDT (Simultaneous ATG et DSC) de TA Instruments. Selon le type d'échantillon, les mesures se sont déroulées sous flux d'azote ou sous air ($O_2/N_2 = 20/80$). Les vitesses de montée en température utilisées sont 4 et 10 °C/min jusqu'à 1000 °C.

XII. Diffraction de rayons X (DRX)

XII.1. Principe de la DRX

Les corps cristallins sont considérés comme des assemblages de plans atomiques plus ou moins denses, appelés plans réticulaires, séparés par une distance inter-réticulaire d . La technique de diffraction des rayons X fournit donc des informations sur la structure cristalline

des matériaux et permet ainsi de les identifier mais aussi de déterminer leur structure, leur texture (taille des cristallites), leur degré de cristallinité, etc. [15,16].

Les diffractogrammes des poudres et plaques ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de poudre automatique Siemens D5000 par réflexion, en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 154,2$ pm). La contribution $K\alpha_2$ a été éliminée des diffractogrammes par traitement mathématique avec le logiciel EVA ver 9.0, fourni par Bruker Advanced x-ray Solutions.

XIII. Zétamétrie

La zétamétrie permet de caractériser les systèmes complexes que sont les suspensions de solides dans des milieux liquides, en général aqueux.

L'appareil utilisé est un zétamètre Malvern Zetasizer Nano ZS HT (Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques, CPE Lyon). Le pH est mesuré à l'aide d'une électrode METROHM, la même que celle utilisée pour le titrage acide-base et le titrage de masse entre 5 °C et 50 °C.

Cet appareil permet de mesurer à la fois la granulométrie, le potentiel zêta et la masse moléculaire dans les gammes suivantes :

- Granulométrie : mesure de particules et molécules entre 0,6 nm et 6 μ m.
- Potentiel zêta : mesures précises du potentiel zêta dans des dispersions aqueuses et non aqueuses.
- Poids moléculaire : mesure de masse moléculaire absolue.

L'appareil est équipé d'un système de titrage et de préparation automatique des échantillons. Cet appareil permet d'expliciter les interactions en jeu dans les systèmes dispersés par le biais de mesures en fonction du pH ou de conductivité.

XIV. Références

- [1] J. Banhart, *Progress Mater. Sci.* 46 (2001) 559..
- [2] Stéphane Gasser, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2003.
- [3] L. J. Gibson, M. F. Ashby, Cambridge University Press, 2nd edition, 1997.
- [4] T. J. Lu, C. Chen, *Acta Materialia*, 47 (1999) 1469.
- [5] R. Coquard, M. Loretz, D. Baillis, *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008) 323.
- [6] P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand, *High. Temp. Chem. Processes* 4 (1995) 67.
- [7] P. Supiot, C. Vivien, A. Granier, A. Bousquet, A. Mackova, D. Escaich, R. Clergereaux, P. Raynaud, Z. Stryhal, J. Pavlik, *Plasma Process. Polym.* 3 (2006) 100
- [8] S. Abou Rich, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2008
- [9] I.P. Herman, *Optical Diagnostics for thin film processings*, Academic Press (1996).
- [10] A. Abbas, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2009.
- [11] N. Yao, Z.L. Wang, Kluwer Academic Publishers, New York (2005) 745 pages.
- [12] J.P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Ed. Dunod (1989).
- [13] IUPAC Physical Chemistry Division, Part II: Heterogeneous Catalysis, 1975.
- [14] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 6 (1938) 309.
- [15] K. J. Murata, M. B. Norman, *Amer. J. Sci.* 276 (1976) 112.
- [16] Tong Liang, Wang Meihua, Han Sufen, Tang Mingshu, *Adv. Cement Res.* 9 (1997) 55.

CHAPITRE 3

DEPOTS CATALYTIQUES

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux de la préparation des systèmes catalytiques. La première partie concerne le dépôt des films polysiloxane par plasma RPECVD et leur minéralisation sur des plaques et mousses en inox 316 L. Diverses techniques d'analyses ont été utilisées afin de vérifier les résultats attendus. En suivant la méthodologie pour préparer une phase active déposée sur un support, la deuxième partie concerne le dépôt de TiO_2 sur les supports métalliques et les différentes caractérisations qui ont été effectuées, et enfin dans la troisième partie sera décrit le dépôt de la phase active VO_x par imprégnation ou greffage. La préparation des catalyseurs VO_x/TiO_2 en poudre sera également détaillée.

I. Dépôt des films de polysiloxane et minéralisation

I.1. Substrats inox 316L

I.1.1. Généralités

L'acier est un alliage à base de fer incluant au maximum 2 % de carbone. Il peut néanmoins renfermer d'autres éléments ajoutés qui influencent la structure cristalline et changent leurs caractéristiques mécaniques, notamment. Les éléments les plus ajoutés sont le chrome, le nickel, le silicium, le manganèse et le molybdène. Le chrome est l'élément d'alliage important et indispensable des aciers inoxydables. Les aciers austénitiques renferment au moins 18 % de chrome avec 10 % de nickel. La composition de l'acier austénitique, 316L pour la norme américaine, et Z 2 CND 17.12 suivant la norme AFNOR, utilisé lors de cette étude, est présentée dans le Tableau 1. C'est le matériau le plus employé dans la fabrication des réacteurs inox industriels ou de laboratoire.

Tableau 1. Composition chimique de l'inox 316L

Eléments	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
Teneur max. (%)	0,03	2,00	0,04	0,03	1,00	13,00	18,00	2,50

I.1.2. Préparation des substrats inox

Au cours de cette étude, nous avons utilisé deux types de structure en acier inox 316L, des plaques et des mousses, servant de substrat à recouvrir par des couches de catalyseur. La passivité de l'inox 316L est due à la présence d'oxydes de chrome et de molybdène en surface, dont la surface développée ($S \approx 0 \text{ m}^2/\text{g}$) n'est cependant pas suffisante pour permettre l'adhésion de couches catalytiques. Un traitement de décapage par un acide a donc été développé.

Pour résumer, les substrats plans sous forme de **plaques** (rectangles $2 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$, de $0,5 \text{ mm}$ d'épaisseur) ont été traités dans une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration 30% pendant trois heures. Afin d'éliminer la couche noirâtre se formant sur la surface des plaques ainsi que les traces d'acide résiduelles, les échantillons ont été ensuite lavés avec de l'eau distillée, selon deux cycles de 30 minutes de rinçage, sous ultrasons.

Les substrats sous forme de **mousses** d'inox (Figure 1), découpées en cylindres de dimensions 16 mm de diamètre et 7 mm d'épaisseur, n'ont été pas décapées par acide. En effet nous avons jugé que la rugosité importante de leur surface devait pouvoir assurer l'accrochage mécanique des couches déposées. Néanmoins, les échantillons ont été lavés de la même façon, un cycle avec l'acétone afin d'éliminer les traces organiques et deux cycles avec l'eau distillée sous ultrasons.

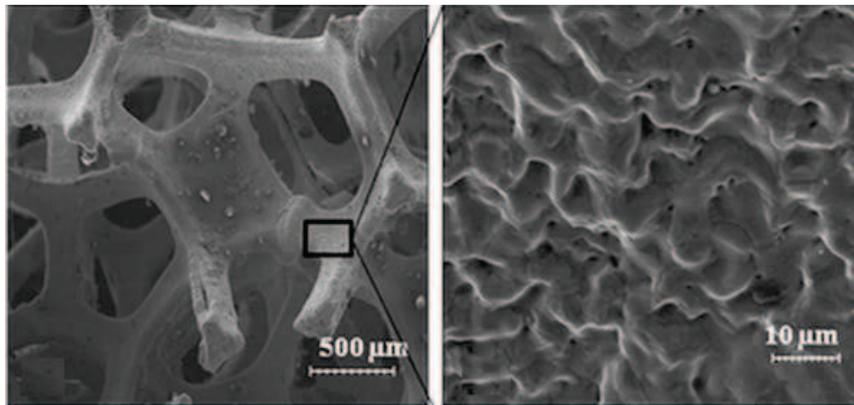


Figure 1. Image MEB de la mousse inox Porvair

Après décapage (ou non), les échantillons ont été examinés par DRX, MEB et XPS.

I.1.3. Analyses physico-chimiques des substrats.

I.1.3.1. Diffraction des rayons X

Les trois raies observées à $2\theta = 44, 51$ et 75° sont caractéristiques de la structure austénitique de l'inox (Figure 2). Nous avons constaté à plusieurs reprises que les diffractogrammes des plaques inox avant et après traitement par H_2SO_4 à 30 % présentent ces mêmes raies, ce qui prouve que la structure cristallographique des plaques n'est pas changée après l'étape de décapage. Cependant nous n'avons pas pu obtenir un diffractogramme exploitable pour les mousses inox en raison de leurs fortes irrégularités spatiales (cf. Figure 1) qui conduisent à un très fort bruit de fond.

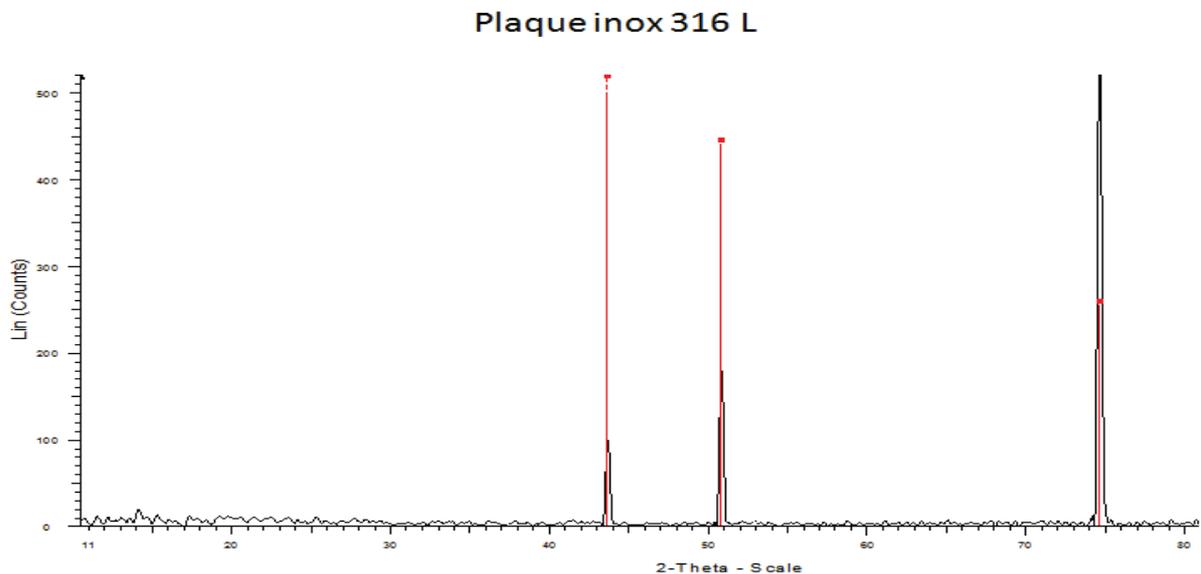


Figure 2. Diffractogramme X d'une plaque inox après attaque acide

I.1.3.2. Analyse XPS

Le Tableau 2 présente les différents éléments métalliques analysés, leur énergie de liaison (eV) et la composition (Fe, Cr, Mo) pour les plaques avant et après décapage à l'acide sulfurique.

Les énergies de liaison des photopics Fe 2p, Cr 2p et Mo 3d, sont identiques avant et après l'attaque acide. Les énergies de liaison des photopics Fe 2p ($710,05 \pm 0,05$ eV) et Cr 2p ($577,2 \pm 0,2$ eV), sont les mêmes que celles observées pour les oxydes respectifs Fe_2O_3 et Cr_2O_3 . Aucune trace de soufre issue du bain d'acide sulfurique n'est observée, preuve que le lavage a été efficace. Cependant, un léger appauvrissement en fer est observé à la surface, tandis que les teneurs en chrome et molybdène sont respectivement augmentées après

traitement. D'autres auteurs ont montré que les nuances d'inox constitués de chrome (> 11 %) et de molybdène (2 à 3 %), se passivent spontanément dans l'acide sulfurique. Ceci se traduit par un enrichissement du film passif en oxydes de chrome et de molybdène.

Tableau 2. Analyse SPX des plaques d'inox avant et après traitement dans H₂SO₄ à 30 % et des mousses métalliques

	Photopics	Fe 2p	Cr 2p	Mo 3d
Plaque	Energie de liaison (eV)	711,0	577,1	233,0
Avant H ₂ SO ₄	Concentration métal. (%)	0.66	0,42	0,03
Plaque	Energie de liaison (eV)	711,0	577,4	232,8
Après H ₂ SO ₄	Concentration métal. (%)	0,50	0,50	0,06
Mousse	Energie de liaison (eV)	711,0	577,4	232,8
	Concentration métal. (%)	2.26	0.89	0.02

I.1.3.3. Caractérisation texturale : Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'aspect des surfaces des éprouvettes avant et après traitement sous acide sulfurique examinées par MEB est présenté sur la Figure 3.

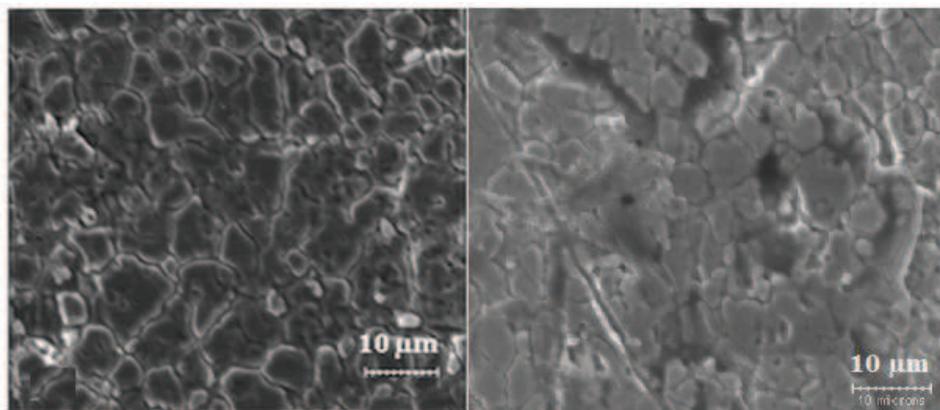


Figure 3. Image MEB de la surface d'une plaque inox avant (gauche) et après (droite) corrosion

Le film passif se développe de manière importante sur les grains et peu ou pas au niveau des joints de grain. Cette différence de croissance engendre une certaine rugosité visible par

MEB. D'après le paragraphe I-1-2, la passivation n'est possible que si la teneur en chrome métallique est supérieure à 11 %, et elle est d'autant plus accentuée que la teneur en molybdène est importante. Les "pavés" sont principalement constitués des éléments dans l'alliage qui ont été observés par SPX, alors que les joints de grain forment une phase bien définie de carbure de chrome. En raison de l'absence de chrome métallique et de molybdène au niveau de ces joints de grain, le film passif d'oxyde de chrome ne peut pas s'y développer.

I.2. Dépôt sur plaque inox

I.2.1. Tests d'adhérence

Pour évaluer la tenue mécanique (adhérence) des dépôts, trois tests qualitatifs ont été effectués sur les échantillons. Ils ont été systématiquement appliqués à chaque étape lors de la préparation des substrats catalytiques.

Test 1 : un chiffon sec est passé sur la surface des échantillons et la tenue du film est observée qualitativement.

Test 2 : Le film est d'abord quadrillé au moyen d'une pointe métallique de manière à obtenir des carreaux de 5 mm de côté. Dans une deuxième étape, une bandelette de Scotch 3M est collée sur échantillon, puis retirée (Norme AFNOR).

Test 3 : Les substrats sont placés dans une solution d'heptane dans un bain à ultrasons pendant 10 secondes et la perte de film ou de poudre est ensuite évaluée. Il est évident que seul le test 3 a été appliqué dans le cas des mousses.

I.2.2. Conditions opératoires de dépôt par RPECVD

Pour les recouvrir d'une couche de silice, les plaques et mousses en inox 316L ont été traitées dans le réacteur de dépôt plasma RPECVD précédemment décrit (cf. § II.1). Au préalable les échantillons ont été dégraissés avec eau distillée et acétone sous ultra-sons puis séchés à l'étuve (1 h). La mise au point a d'abord été faite sur les plaques.

Le traitement plasma se décompose en quatre étapes, (1), la mise sous vide partiel, (2), le décapage des échantillons sous plasma azote, (3), le dépôt de polysiloxane (ppTMDSO). Cette 3^e étape sera suivie (ou non) (4) d'un post-traitement du polymère ppTMDSO sous plasma N₂/O₂, qui sera examiné plus loin.

Les deux étapes (1) et (2) permettent d'opérer un dégraissage complémentaire de la surface par désorption et fragmentation des espèces adsorbées. La mise sous vide partiel

(2.10^{-2} mbar) permet de désorber grossièrement les espèces présentes en surface. Le décapage sous plasma a été réalisé sous une pression de 5.2 mbar pour un débit de gaz fixé à 1.8 L.min^{-1} (conditions STP). La décharge de plasma est générée à l'aide d'un rayonnement radiofréquence à 2450 MHz, réglé de façon à délivrer une puissance utile de 200 W.

L'étape (3) de dépôt par plasma de ppTMDSO est réalisée sous les mêmes conditions de pression, de débit, de gaz plasmagène et de puissance d'irradiation. Le monomère tétraméthyledisiloxane (TMDSO) est injecté à 5 ml.min^{-1} et l'oxygène à 25 ml.min^{-1} . Ces paramètres permettent d'obtenir des conditions hydrodynamiques et chimiques propres à un dépôt polymérique ppTMDSO sous forme de film [1,2]. Si les conditions d'écoulement étaient différentes, un polymère poudreux (cas d'une puissance trop forte ou d'un temps de séjour trop long dans le CRNP (cold remote nitrogen plasma)), ou huileux (temps de séjour trop court) pourrait être obtenu.

I.2.3. Suivi de la croissance par interférométrie

L'intensité réfléchie de l'onde est enregistrée en fonction du temps de dépôt. Le phénomène d'interférence prenant naissance au travers des transmissions/réflexions partielles sur la surface du film et du substrat est la somme des apparitions périodiques de maxima successifs. La différence de phase sépare 2 extrema successifs.

La Figure 4 présente un interférogramme enregistré lors d'une expérience de dépôt. La diminution de l'intensité du signal enregistré et de l'amplitude de l'oscillation que l'on observe sur la Figure 4 est due à la destruction des interférences qui peut être causée par les vibrations, les défauts de surface du substrat, ou la rugosité.

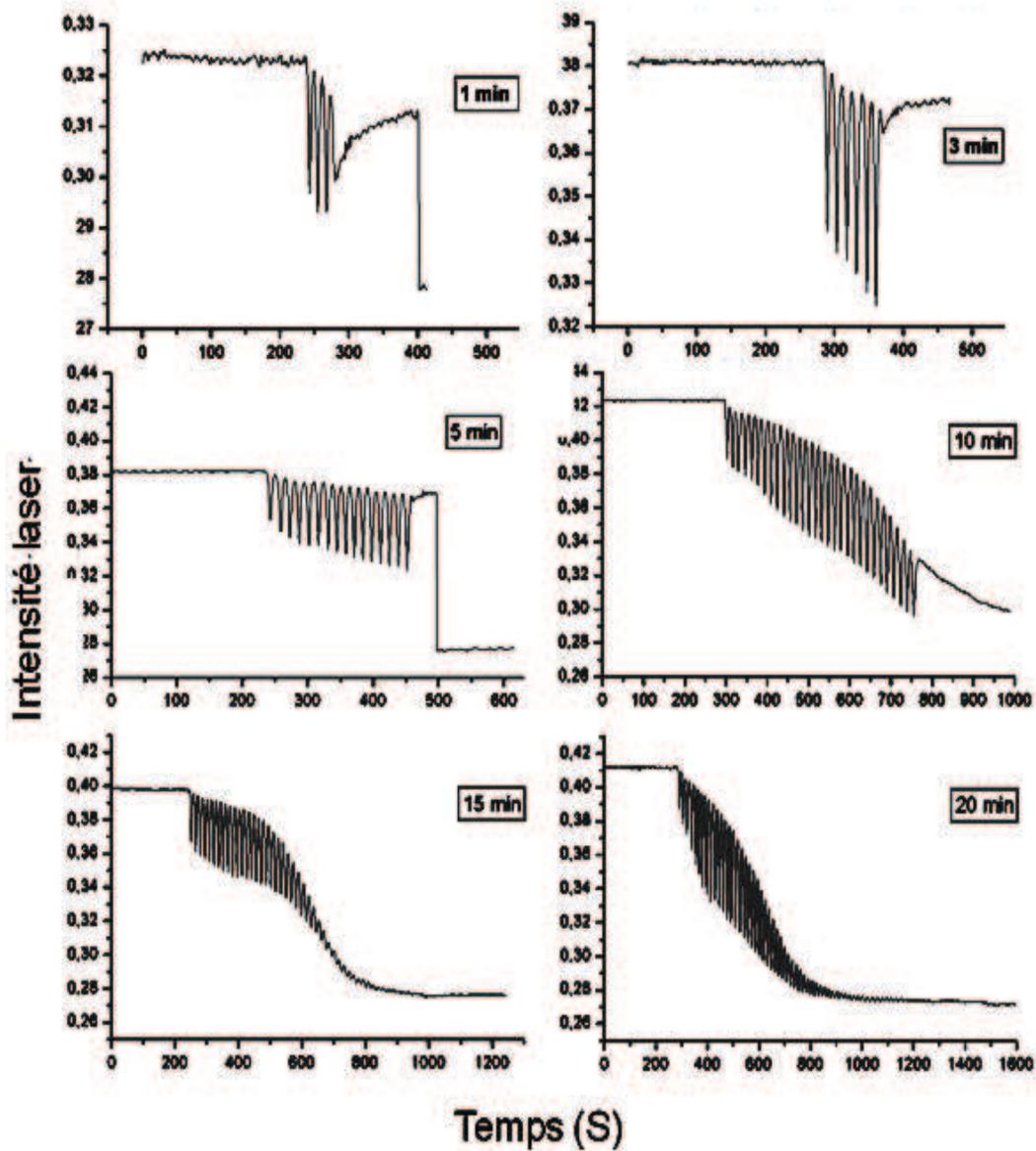


Figure 4. Interférogramme à différents temps de traitement sur plaque inox 316L

I.2.4. Vitesse de dépôt par analyse micro-sonde.

Les paramètres de dépôt étant les mêmes, seul le temps d'exposition au flux a une influence sur l'épaisseur du film obtenu. Ainsi on constate que l'épaisseur varie linéairement avec le temps d'exposition jusqu'à 30 min, la pente de la droite correspondant à une vitesse de dépôt constante de l'ordre de $1 \mu\text{m}/\text{min}$ (Figure 5).

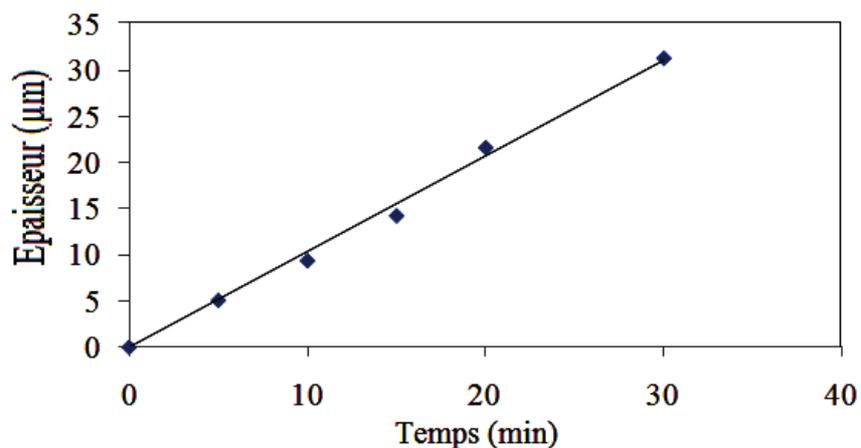


Figure 5. Evolution de l'épaisseur de polymère en fonction de temps de dépôt

I.2.5. Analyse des films par spectroscopies IR-TF et RAMAN

Les films ppTMDSO déposés sur les **plaques** ont été analysés par IR-TF (spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier) et microscopie Raman. Ils sont conformes à ceux observés habituellement pour des films de polysiloxane [3].

En IR-TF, la double bande observée dans la zone $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ (Figure 6) est caractéristique d'un mode d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si dans une configuration *polymérique* de type $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$. Une forme réticulée du polymère induirait un déplacement de ces bandes vers 1200 cm^{-1} . Le film obtenu est donc faiblement ou non réticulé. Les bandes à 2950 , 1400 et 1250 cm^{-1} correspondent aux modes de déformation et d'élongation symétriques ou asymétriques (groupements $-\text{CH}_3$). Le Tableau 3 résume les différentes modes de vibrations et les positions des bandes d'absorption pour les films organosiliciés [3-22].

Les spectres Raman montrent que les films déposés sur les **mousses** présentent les mêmes caractéristiques. En particulier, la bande située à 2145 cm^{-1} , attribuée à la liaison Si-H dans le monomère TMDSO, disparaît complètement pour le polymère ppTMDSO déposé sur la plaque (Figure 7). Ceci confirme la présence d'une phase solide polymérique en surface et non d'une phase « huileuse ».

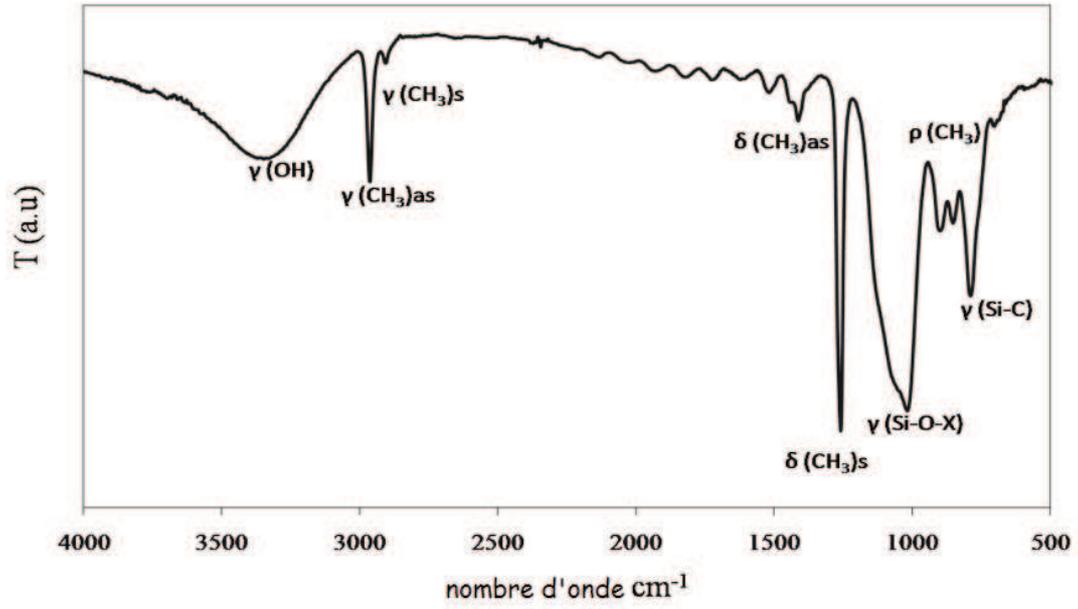


Figure 6. Spectre infrarouge à transformée de Fourier de ppTMDSO déposé sur plaque

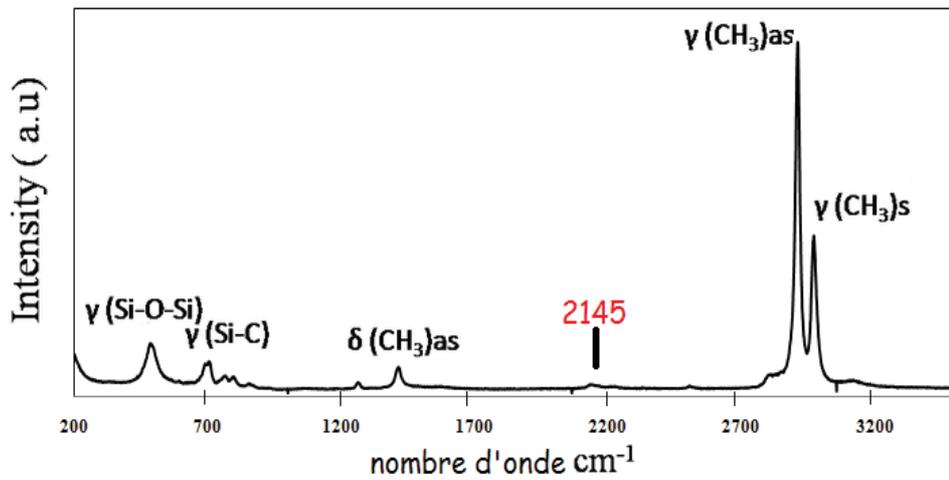


Figure 7. Spectre Raman de ppTMDSO déposé sur plaque

Tableau 3. Modes de vibration et positions des bandes d'absorption pour les films organosiliciés

Position cm^{-1}	Mode de vibration	Références
3600-3400	ν (O-H)	[3,6]
3343	ν (N-H)	[3]
2969	ν_a (C-H)	[6,10]
2907	ν_s (C-H)	[6,10]
2135	ν (Si-H)	[3,4,8]
2300-2100	ν (Si-H)	[11,17]
1725	ν (C=O)	[18]
1412	δ_a (CH ₃)	[3,18]
1352	δ_a (CH ₂)	[17,19-21]
1260	δ_s (CH ₃)	[3,4,8,18]
1160	δ (N-H)	[3]
1100-1000	ν_s (Si-O-Si), ν_{as} (Si-O-C)	[3-5,8,9]
1030	ω (CH ₂)	[3,18]
940-917	ν_a (Si-N-Si)	[3,23]
885-750	ρ (CH ₃), ν (Si-C)	[4,9]
900	ρ (CH ₃), ν (Si-C)	[3,18]
850	ρ (CH ₃), ν (Si-C)	[3,18]
800	ρ (CH ₃), ν (Si-C)	[3,18]
760	ν (Si-C)	[3,18]
620-600	ν_s (Si-C)	[3]
560	ν_s (Si-O-Si)	[3]
440	ρ (Si-O-Si)	[4,6,8]

I.3. Dépôt sur mousse inox

I.3.1. Mise au point du système

La croissance des films ppTMDSO déposés sur les mousses inox n'a pas pu être étudiée *in situ* par interférométrie laser pour la même raison que lors des études par DRX, leur structure complexe réfléchissant le faisceau laser dans diverses directions. Cependant des analyses d'imagerie microsonde (EPMA) ont révélé après dépôt que le film est déposé de façon continue et homogène sur une longue distance, avec une épaisseur moyenne de 15 μm pour un temps de dépôt de 15 min, comme dans le cas des plaques (Figure 8).

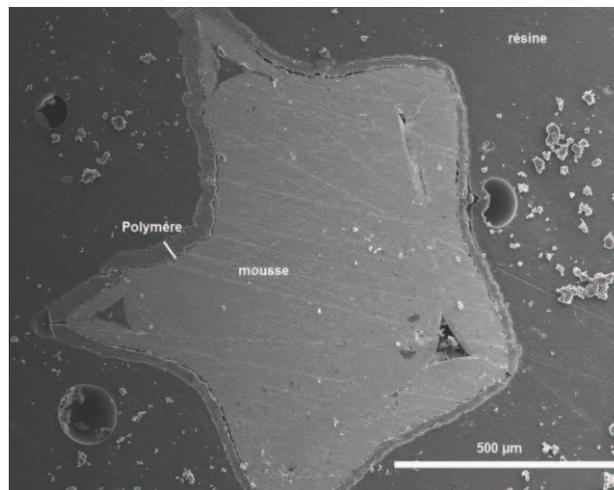


Figure 8. Dépôt de ppTMDSO autour d'une branche de la mousse inox 316L, analyse microsonde

Afin d'étudier l'influence et l'évolution du dépôt par plasma sur une structure 3D complexe comme une mousse métallique on a procédé de deux façons (Figure 9). La voie A est celle qui a été utilisée pour les plaques, le flux de TMDSO se déposant sur le substrat. La deuxième voie (voie B), dite active, consiste à étudier l'effet d'une aspiration du flux à travers la mousse et son influence sur le dépôt de polymère. Pour les deux techniques, le temps de dépôt a été fixé à 15 min sur des cylindres de mousse de même dimension (hauteur 7 mm et diamètre 16 mm). Ensuite l'épaisseur du polymère à l'intérieur de la mousse a été évaluée à partir de coupes au microtome et examen des coupes par microsonde.

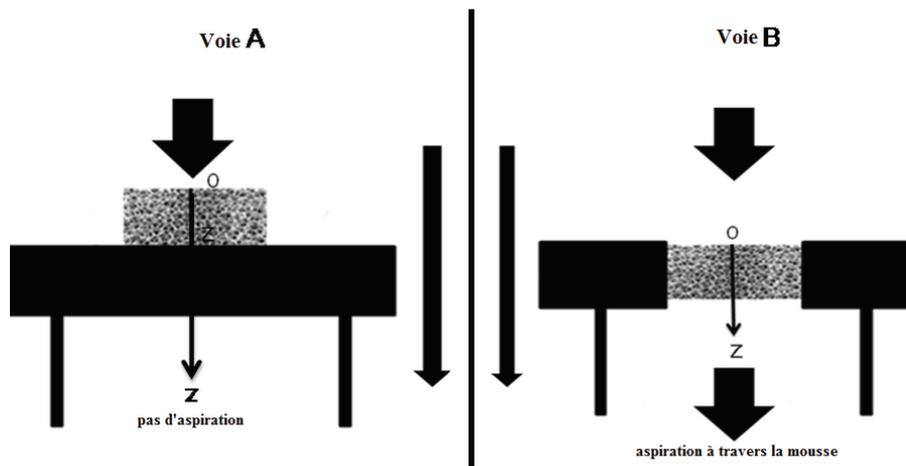


Figure 9. Modes de dépôt utilisés pour recouvrir les mousses

L'analyse micro-sonde (Figure 10) a permis de constater que, par la voie A, le dépôt en profondeur de ppTMDSO ne dépassait pas la moitié du cylindre, et que de plus il ne se faisait que sur la face placée du côté d'où venait le flux de monomère (Figure 10 a-d). Par contre, par la voie B, le dépôt de polymère s'étend en moyenne sur toute la hauteur et recouvre entièrement les branches de la mousse (Figure 10 e-h).

La nature des phénomènes qui régissent le dépôt permet d'expliquer ces différences. Pour la première voie (A) la diffusion est majoritaire vis-à-vis du transport tout au long du processus, de telle sorte que le monomère est consommé avant d'avoir atteint le reste de la mousse. Dans le deuxième cas le transfert est facilité grâce à l'aspiration au travers de la mousse ce qui diminue l'importance de la diffusion. Par conséquent, au niveau microscopique, à la limite de la couche limite, la concentration de monomère est maintenue identique dans l'épaisseur de la mousse. Ces deux phénomènes et des résultats similaires ont été mis en évidence (Figure 11) et modélisés en 1D-2D [22].

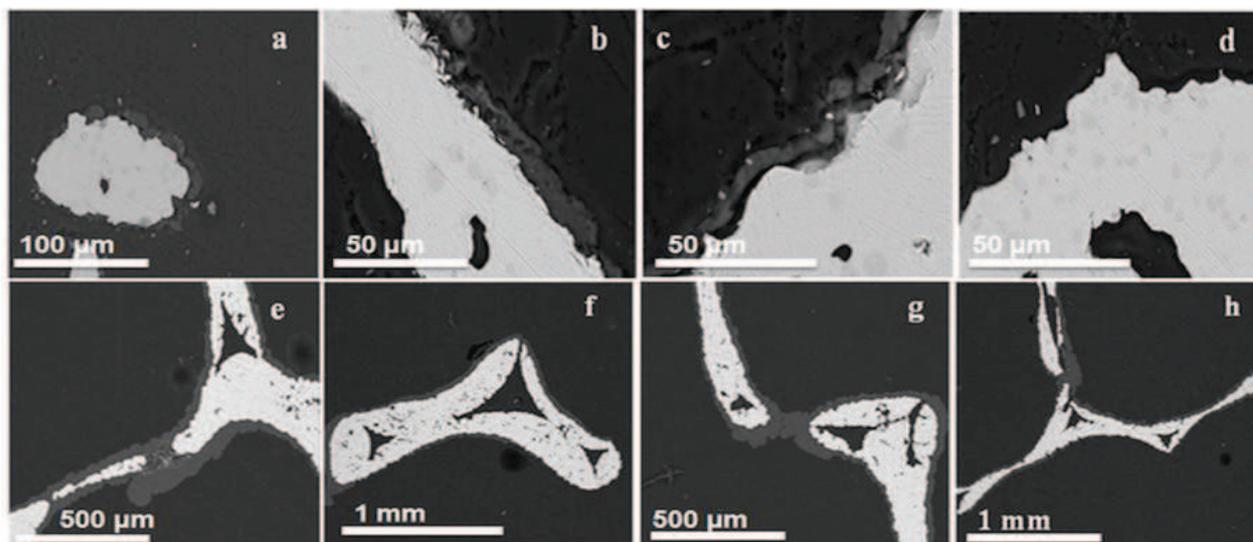


Figure 10. Images microsonde prises à différentes profondeurs de la mousse métallique ;
 a-d : voie A ; e-h : voie B (a, e : surface, b, c, f, g : intérieur ; d, h au centre)

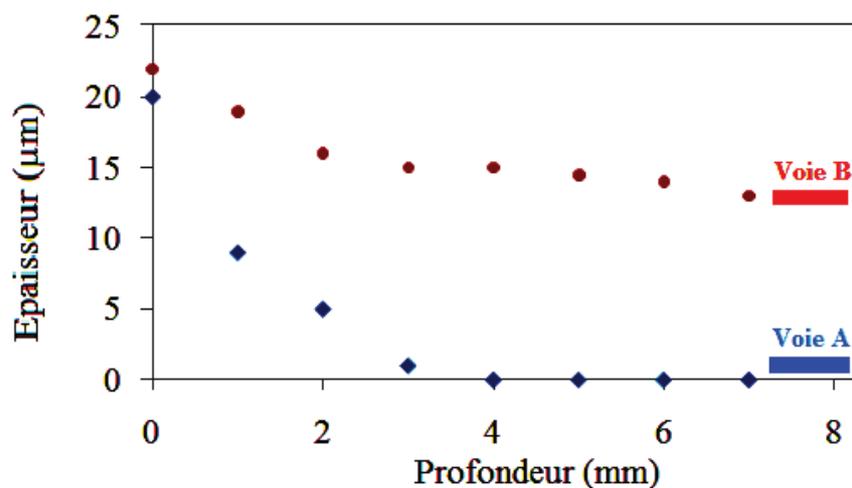


Figure 11. Evolution de l'épaisseur en fonction de la profondeur dans la mousse métallique par les deux voies A et B

I.3.2. Etude de l'effet de la pression d'aspiration

Afin d'étudier l'influence de la perte de charge sur l'aspiration lors du dépôt sur mousse le temps de dépôt a été fixé à 15 min. On a fait varier la pression d'aspiration entre 4.6 mbar et 5.8 mbar tout en maintenant une pression générale à l'intérieur de l'enceinte de 5.5 mbar. La variation de masse du dépôt de polymère ainsi que son épaisseur varie approximativement de façon linéaire entre les deux valeurs de pression d'aspiration (Figure 12).

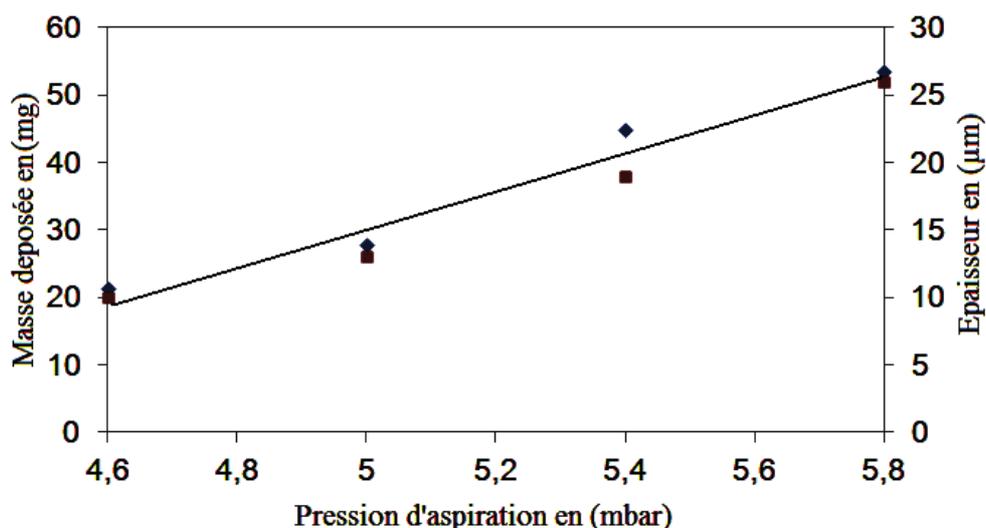


Figure 12. Evolution de la masse et de l'épaisseur du dépôt en fonction du flux traversant la mousse métallique (mesures faites au milieu de la mousse)

I.4. Etude des paramètres de minéralisation

I.4.1. Procédure de calcination

Une caractéristique remarquable des films de polyméthylsiloxane est d'être sensible aux traitements thermiques [20]. Un traitement thermique adapté sous conditions contrôlées permet de minéraliser totalement ou partiellement le film de polymère, sans remettre en cause sa tenue mécanique. Les premiers paramètres à étudier sont l'atmosphère et la température du traitement thermique. Des analyses thermogravimétriques de la transformation du polymère ppTMDSO seul ont été menées sous atmosphère neutre (100% N₂), ou oxydante (O₂/N₂ = 20/80). En condition oxydante (air), la transformation totale du film de ppTMDSO en oxyde SiO_x a lieu à 450°C, une température relativement basse (Figure 13). Par contre sous azote la transformation est continue et la minéralisation s'effectue seulement à partir de 700°C (Figure 14). Par la suite l'air a donc été utilisé pour l'étape de minéralisation.

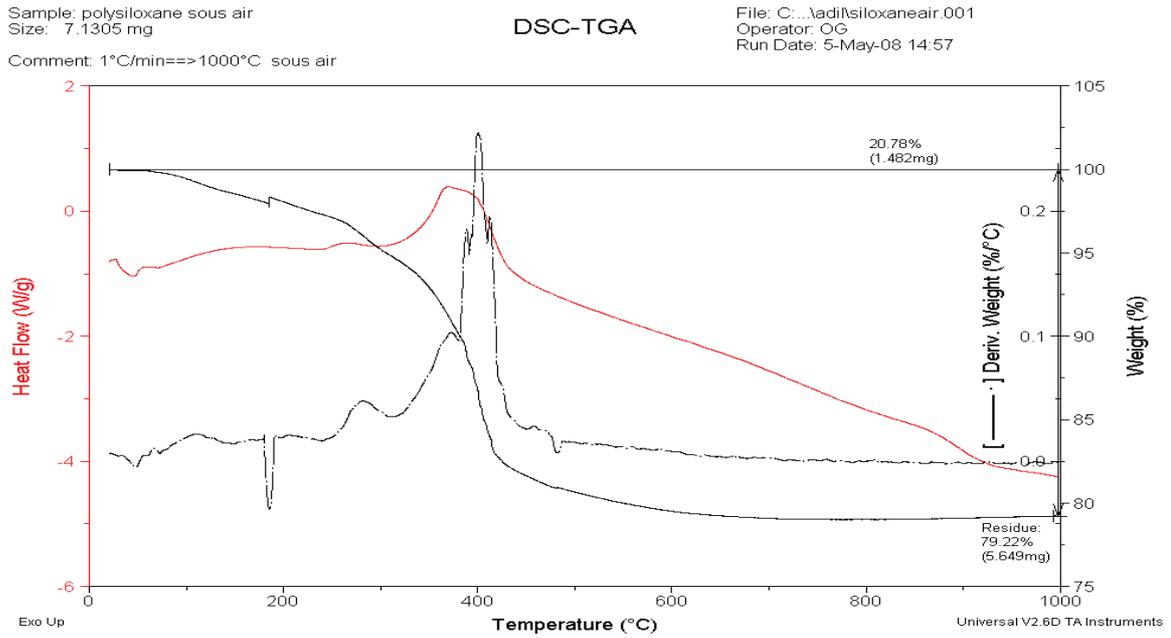


Figure 13. Analyse thermogravimétrique du film ppTMDSO sous air

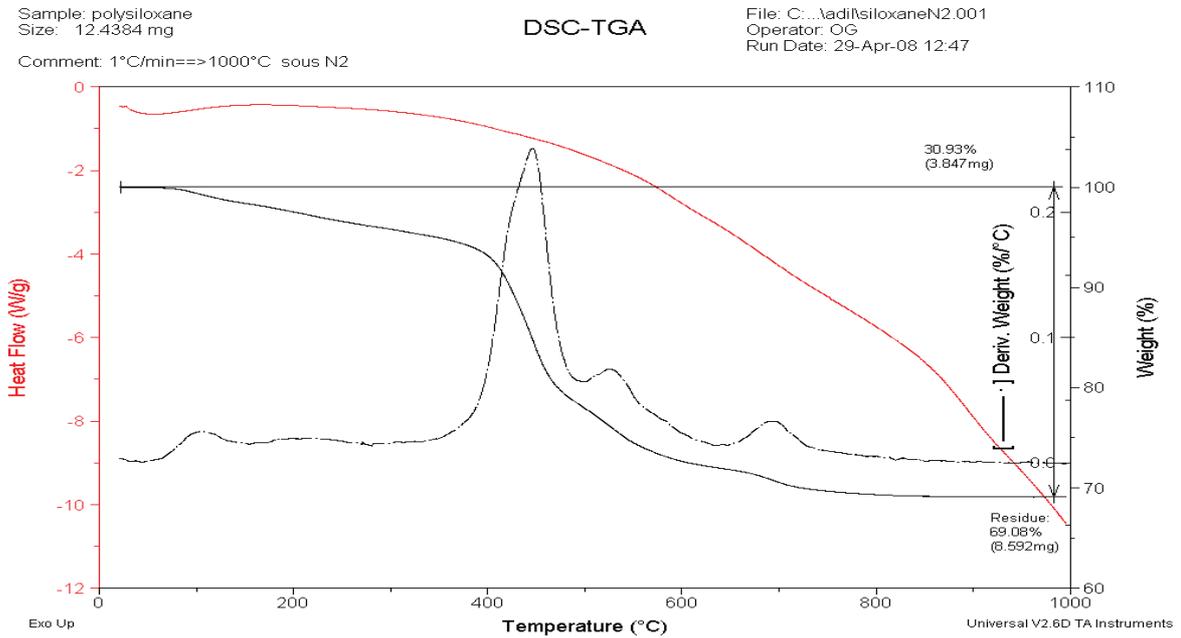


Figure 14. Analyse thermogravimétrique du film ppTMDSO sous N₂

Le **protocole** habituel de calcination sous air de polysiloxanes mis au point au Laboratoire est le suivant : dépôt de ppTMDSO pendant 15 min, post-traitement plasma O₂/N₂ durant 5 min, calcination sous flux d'air, avec une rampe de température 5°C/min, et palier à 650°C pendant une heure. Les plaques ppTMDSO/inox ont été traitées selon ces conditions, puis ont été analysées par XPS et par MEB. L'analyse XPS de la surface des films calcinés montre que les éléments C, Si et O sont majoritaires et que N est présent dans une moindre mesure. Il est notable aussi que l'élément Fe issu du substrat métallique apparaît en surface lors du post-traitement plasma N₂/O₂ (Tableau 4).

On constate que le post-traitement plasma N₂/O₂ permet de minéraliser partiellement la surface du polymère en oxyde de silicium, comme il a été montré dans d'autres travaux [1]. Cette pré-minéralisation conduit à des films de quelques nanomètres d'épaisseur, ce qui n'est pas suffisant pour générer une couche de protection à base de silice. En effet l'analyse SPX de ppTMDSO/inox post-traité montre la présence du fer (Fe³⁺) ce qui se traduit par la formule SiO_{2.81}C_{0.33}Fe_{0.38}. La stœchiométrie en oxygène étant supérieure à 2 (SiO₂) montre en effet que le fer est oxydé, ce qui est normal après le traitement de décapage. De plus l'éclatement total de la couche de polymère post-traité à la surface du substrat métallique a été constaté par analyse MEB du substrat (Figure 15-a). Il a donc été nécessaire de revoir les conditions de traitement afin d'obtenir un film continu de SiO_x à la surface des plaques inox, et comme différents paramètres entrent en jeu un **plan d'expérience** a été mis en oeuvre.

Tableau 4. Composition de surface des films de ppTMDSO/inox selon différents traitements

Echantillon	O	Si	C	N	Fe	Formule de surface apparente
ppTMDSO/inox	35.1	30.2	32.6	0.9	0	SiO _{1.16} C _{1.078} N _{0.03}
ppTMDSO/inox après post traitement 5 min	54.9	30.9	29.6	0.9	0	SiO _{1.77} C _{0.95} N _{0.03}
ppTMDSO/inox après post traitement plasma et calcination	62.06	22.07	7.47	0	8.4	SiO _{2.81} C _{0.33} Fe _{0.38}

I.4.2. Plan d'expérience et mise au point des paramètres de minéralisation

La méthode des plans d'expériences repose sur des bases statistiques. La différence principale avec la méthode intuitive vient du fait que l'on fait varier tous les niveaux à la fois à chaque expérience. Le but est d'établir un plan comportant le minimum d'expériences, en

choisissant seulement quelques points, tout en obtenant le maximum de précisions sur les résultats. Dans notre cas l'expérience choisie est la calcination du polysiloxane, et les facteurs à étudier sont liés à la solution recherchée, c'est-à-dire une surface protégée par une couche de silice homogène, et sans fissure qui pourrait laisser apparaître le fer en surface. Le Tableau 5 suivant regroupe l'ensemble des facteurs ainsi que leur variation, une matrice factorielle complétant le modèle 2^k le plus simple à résoudre, soit 16 expériences. Nous avons fixé la température maximum de calcination à 650°C.

Tableau 5. Facteurs du plan d'expériences et leur variation

Facteurs (k)	Niveau -1	Niveau +1
Épaisseur du polymère	5 μm	15 μm
Post-traitement plasma N_2/O_2	sans	avec
Rampe de température	1°C/min	5°C/min
Température du palier	450°C	650°C

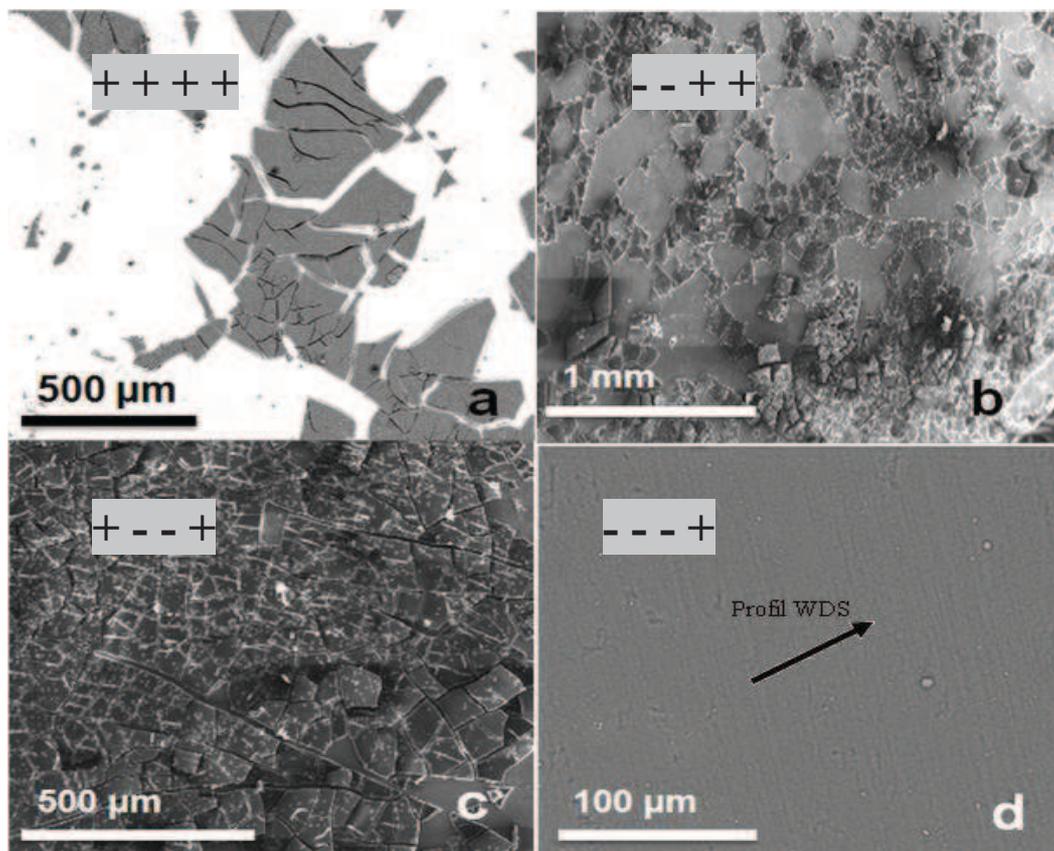


Figure 15. Image microsonde des films selon les variations des niveaux

La Figure ci-dessus (15 a-d) présente l'analyse par MEB des films/inox obtenus en combinant les différents facteurs (post-traitement plasma N_2/O_2 , rampe de température, épaisseur du polymère, température du palier) à $650^\circ C$. On constate que l'état de la surface évolue, et passe d'un éclatement total (a), à une surface comportant beaucoup de fissures (b,c). La surface du film (d) est principalement homogène.

Des analyses par microsonde (EPMA avec profil WDS) ont été menées pour ce dernier échantillon. Le profil WDS (Figure 16) montre sans ambiguïté que le substrat métallique (plaque) a été complètement et de façon homogène recouvert par le film de silice.

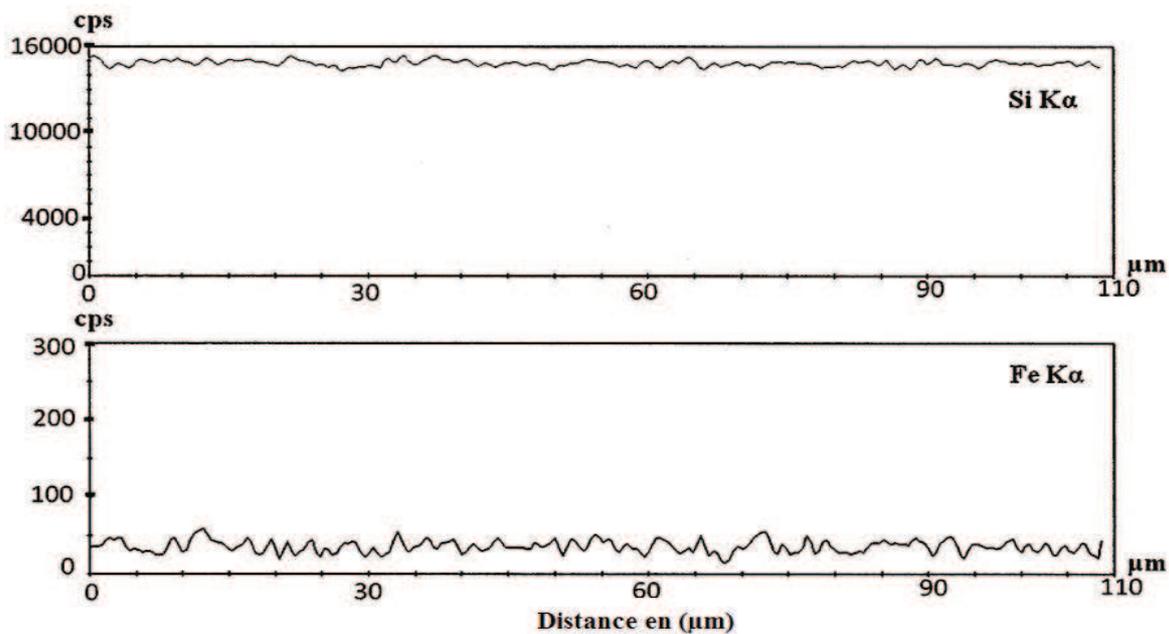


Figure 16 : Profil WDS à la surface de plaque inox 316 L recouverte par une couche SiO_x

Par la suite, le **protocole adopté**, issu du plan d'expérience, correspondant à l'image figure 15-d, est le suivant :

Pour un film de $5 \mu m$ d'épaisseur de ppTMDSO, les échantillons ppTMDSO/inox (plaque) ont été **calcines sous air** ($1^\circ C/min$) jusqu'à $650^\circ C$ (1 h). **Aucun post-traitement** plasma n'a été appliqué.

I.4.3. Analyse par spectroscopies IR-TF et RAMAN

Les spectres IR-TF (Figure 17) et Raman (Figure 18) des dépôts/plaque inox présentent les mêmes bandes que celles observées dans la littérature pour des films de polysiloxane calciné.

L'ensemble des analyses (IR-TF, raman, SPX) faites sur la couche de protection sur plaque inox 316L confirme donc qu'il reste des traces de carbone en surface. Par conséquent on est en présence d'une **barrière de protection principalement amorphe et en partie organique**, et non d'une surface vitreuse qui serait composée de 100% d'oxyde de silice. Nous l'appellerons SiO_x .

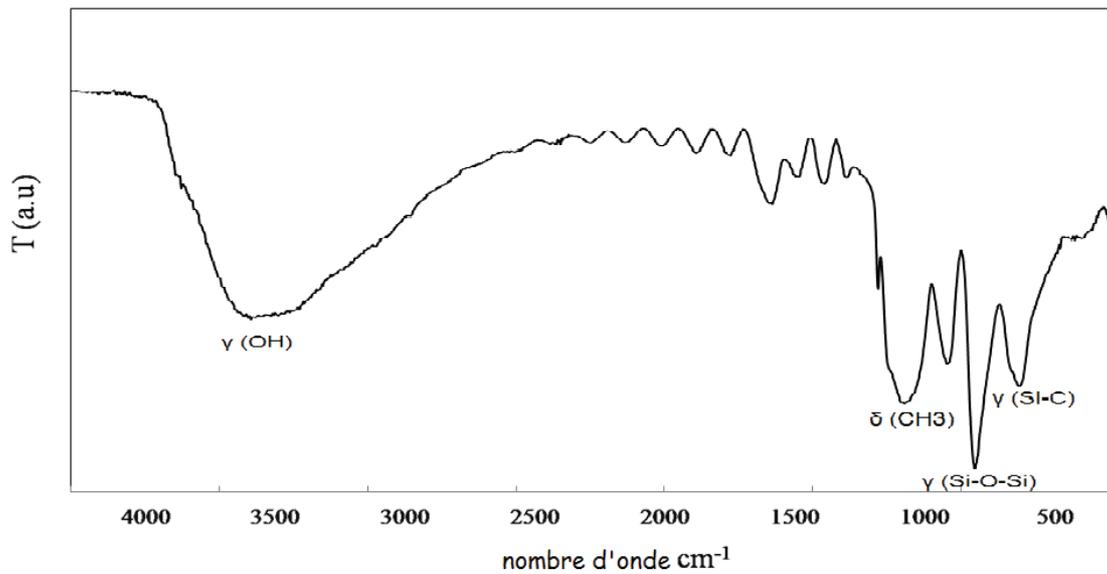


Figure 17. Spectre infrarouge à transformée de Fourier du film calciné déposé sur plaque

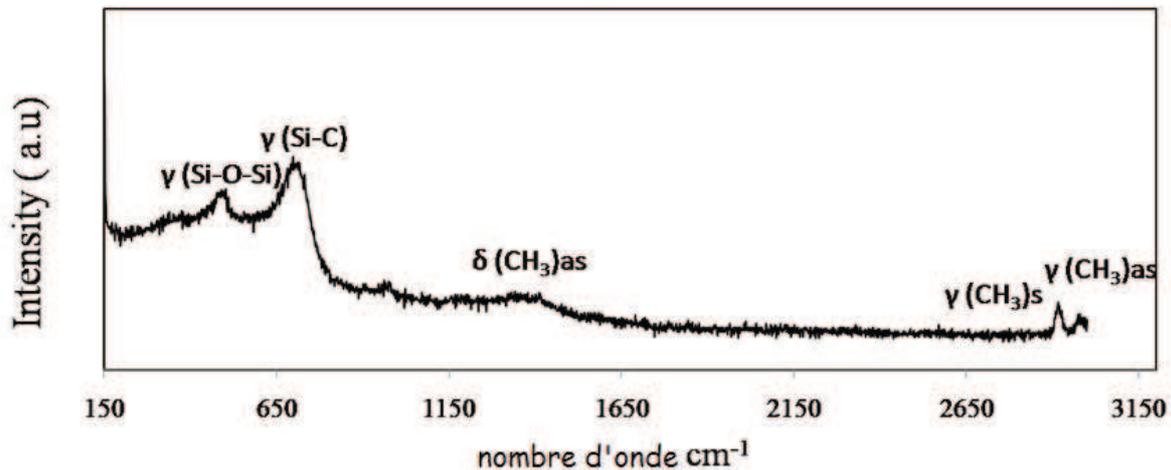


Figure 18. Spectre RAMAN du film calciné déposé sur plaque

I.4.4. Adaptation de la procédure de minéralisation aux mousses

Le protocole optimisé a été appliqué pour calciner les films de ppTMDSO/mousse inox. Comme dans le cas des plaques, le post-traitement plasma a conduit à un éclatement de la

couche de protection autour des branches métalliques (Figure 19-a). Sans post-traitement le résultat est meilleur (Figure 19-b). Cependant il a été trouvé nécessaire de modifier l'épaisseur du film ppTMDSO pour obtenir un meilleur recouvrement et une meilleure adhérence. **L'optimum d'épaisseur de la couche du polymère a été trouvé pour ca. 8 μm .** Le recouvrement par la couche minéralisée ensuite est ainsi homogène. L'analyse SPX a confirmé, d'une part que le fer n'apparaît pas en surface et donc qu'il est bien masqué, et d'autre part que la composition du film minéralisé est proche de celle de la silice (Figure 20 et Tableau 6).

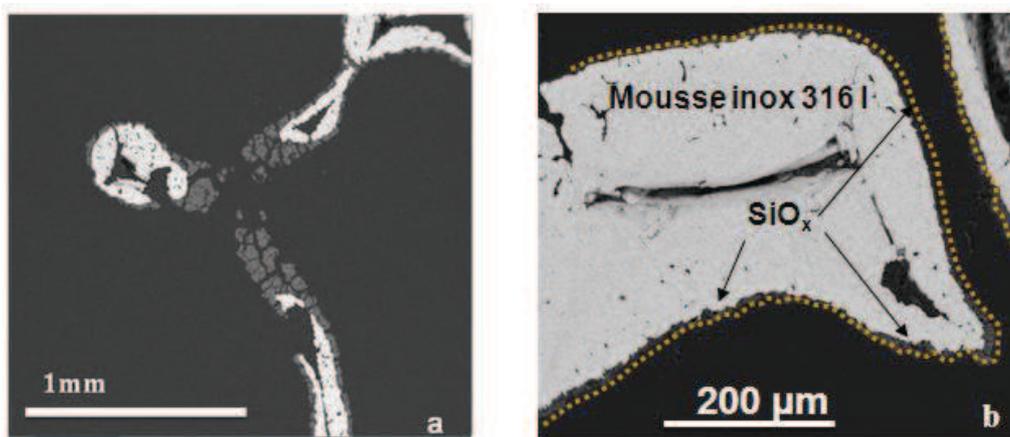


Figure 19 : Evolution de la couche de protection après calcination à différentes épaisseurs de polymère ppTMDSO : a : 15 μm , b : 8 μm , (analyse microsonde)(les contours ont été soulignés par des points)

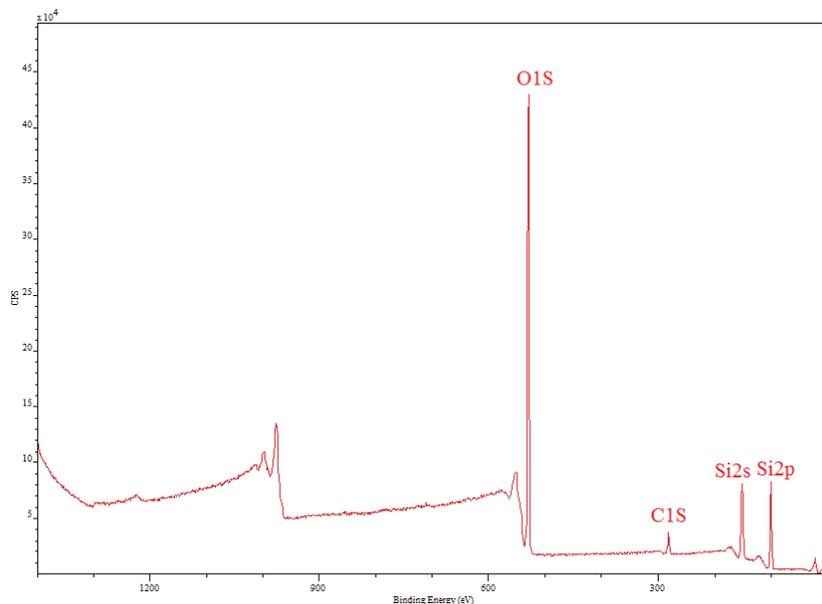


Figure 20. Spectre SPX d'une mousse recouverte par une couche de protection optimisée

Tableau 6. Composition de la surface d'une mousse métallique après minéralisation de ppTMDSO

<i>Echantillon</i>	<i>O</i>	<i>Si</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>Fe</i>	<i>Composition de surface</i>
Polymère calciné/mousse	58,92	30,03	11,05	0	0	SiO _{1.96} C _{0.37}

II. Dépôt du support TiO₂ sur SiO_x/inox

Les suspensions de type barbotine permettent d'obtenir des dépôts d'épaisseur de plusieurs micromètres. Par exemple, lors de la préparation de céramiques, les concentrations des suspensions utilisées sont supérieures à 30% en poids, et ainsi les épaisseurs obtenues sont de l'ordre de la dizaine de microns [23]. Nous avons étudié la granulométrie des échantillons de TiO₂ à notre disposition, ainsi que la stabilité des suspensions. En effet, une suspension à utiliser pour du dip-coating est généralement préparée juste avant le dépôt, mais il est aussi intéressant de savoir si elle pourrait être préparée à l'avance. Le comportement hydrodynamique a été étudié et la stabilité électrostatique des particules mesurée par potentiel zêta. Ensuite les plaques et mousses ont été recouvertes par le dioxyde de titane choisi. Dans le cas des mousses, un essai a été effectué pour déposer TiO₂ directement sur l'inox afin de comparer avec les substrats protégés par SiO_x.

II.1. Analyses des échantillons de TiO₂

II.1.1. Analyse granulométrique

Les analyses granulométriques ont été effectuées sur deux types de poudre de TiO₂ anatase commerciale (Sigma-Aldrich, 10 m²/g) appelée TiO₂ A, ou fabriquée par Rhône-Poulenc (Eurotitania, 47 m²/g), appelée TiO₂ E (Figure 21). La distribution des tailles de particules de TiO₂ E (Figure 20-B) est trimodale, les tailles étant principalement centrées autour de 0,5, 10 et 180 µm. Les tailles des grains de TiO₂ A (Figure 20-A) sont plus variées (de 0,2 à 85 µm). Dans les deux cas les distributions varient avec le temps d'analyse. Les plus grosses particules (dp > 80 µm) de TiO₂ A s'agrègent alors que, au contraire, celles de TiO₂ E se fractionnent en plus petits agrégats. Ceci peut être expliqué par les interactions entre particules (liaisons de type Van der Waals) qui sont proportionnelles au carré du rayon des particules.

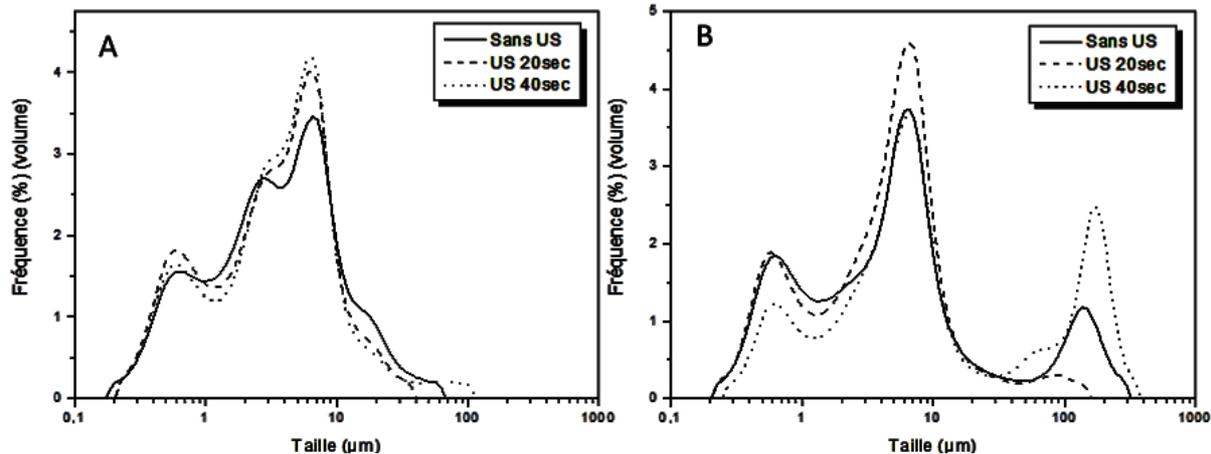


Figure 21. Analyses granulométriques et distribution de particules - A : TiO_2 Aldrich ;
B : TiO_2 Eurotitania

Les analyses DRX des deux poudres sont différentes (Figure 22). Seules les raies de l'anatase sont présentes dans le diagramme de TiO_2 A. Par contre TiO_2 E contient non seulement de l'anatase mais aussi les formes allotropiques brookite et rutile à raison de 23,7% et 1,7%, respectivement (valeurs données par le fournisseur). Par conséquent notre choix s'est fixé définitivement sur TiO_2 Aldrich qui contient 100% anatase. En effet il est connu que les interactions entre la phase active de type V_2O_5 et l'anatase conduisent à de meilleures performances catalytiques [24].

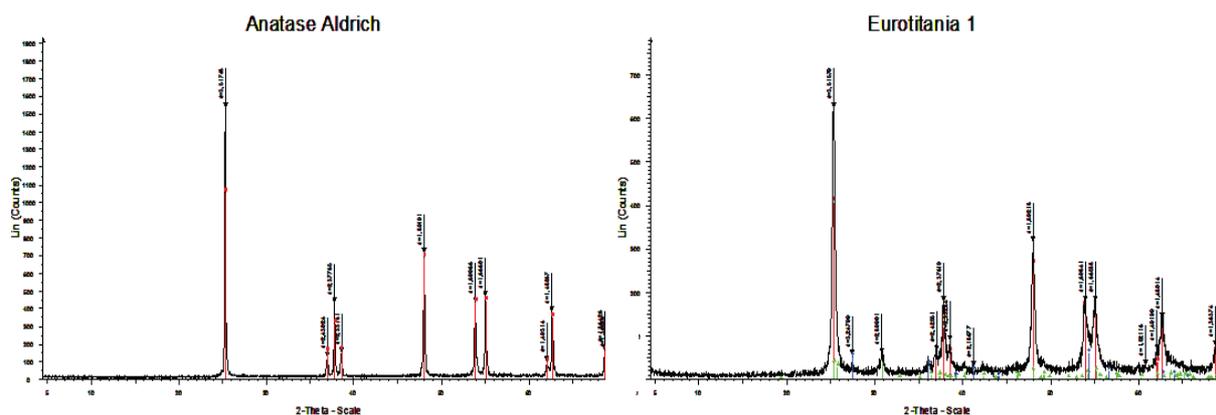


Figure 22. Diffractogrammes RX des poudres TiO_2 Aldrich et Euratitania

II.1.2. Étude de la rhéologie des suspensions de TiO₂

Après le choix du TiO₂ commercial à utiliser, une suspension aqueuse de TiO₂ a été caractérisée par zétamétrie afin de voir sa stabilité. Il est bien connu que le pH du milieu aqueux a une forte influence sur la stabilité de particules d'oxydes. Le potentiel zêta d'une suspension est lié à la stabilité électrostatique des particules et détermine leur tendance à flocculer ou non. Un signe négatif signifie que les ions H⁺ sont relargués hors de la surface et que les ions OH⁻ sont adsorbés, et inversement si le potentiel est positif. Plus la valeur absolue du potentiel zeta est grande moins la suspension a tendance à flocculer. L'influence de l'addition d'acide ou de base sur le potentiel zêta et la rhéologie de suspensions de TiO₂ dans l'eau déionisée ont été examinées.

Des suspensions de 1 à 60 wt% de Eurotitania-1 (47 m²/g) et Aldrich (10 m² /g) ont été étudiées en ajoutant de l'acide nitrique 0,01 M ou de l'ammoniaque 0,01 M. Dans le cas de TiO₂ E en présence d'HNO₃ la viscosité augmente faiblement de 3,3 mPas (1 wt%) à 4,8 mPas (60 wt%) pour un cisaillement de 1 Pa. Cependant la stabilité de ces suspensions n'était pas très bonne car le potentiel zêta était proche du point de charge nulle. En plongeant les particules dans NH₄OH 0.01 M, le potentiel zeta devient négatif (-34 mV) et la stabilité est donc meilleure. Pour des suspensions dans l'eau déionisée, le comportement rhéologique est newtonien pour des taux inférieurs à 20% et rhéofluidifiant pour des taux de particules supérieurs à 20%. L'addition de NH₄OH modifie le comportement de la suspension de 1 à 60% et conduit à un comportement assimilé à un comportement newtonien, car on constate un très léger changement des valeurs de la viscosité (Figure 23).

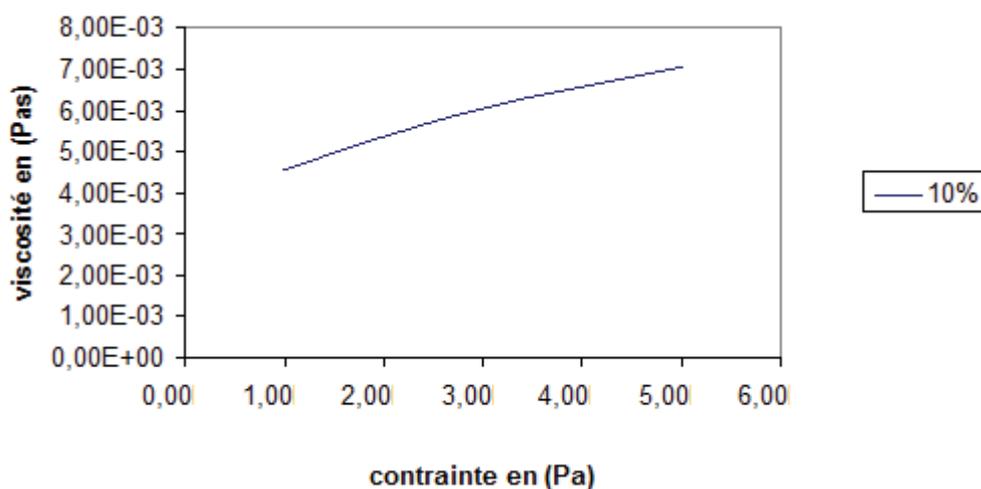


Figure 23. Comportement newtonien à 10% de la suspension TiO₂E

Dans le cas de TiO_2 A, le potentiel zêta est négatif quelles que soient les conditions, avec les valeurs $-18,7$ (eau déionisée), $-4,0$ (HNO_3) et $-35,6$ mV (NH_4OH). L'ajout d'un additif acide ou basique améliore la stabilité de la suspension, mais cette dernière n'implique pas que le dépôt sur un substrat sera homogène. Par contre, la rhéologie apporte l'information définitive, car un dépôt homogène est issu d'une suspension à comportement rhéofluidifiant (Figure 24).

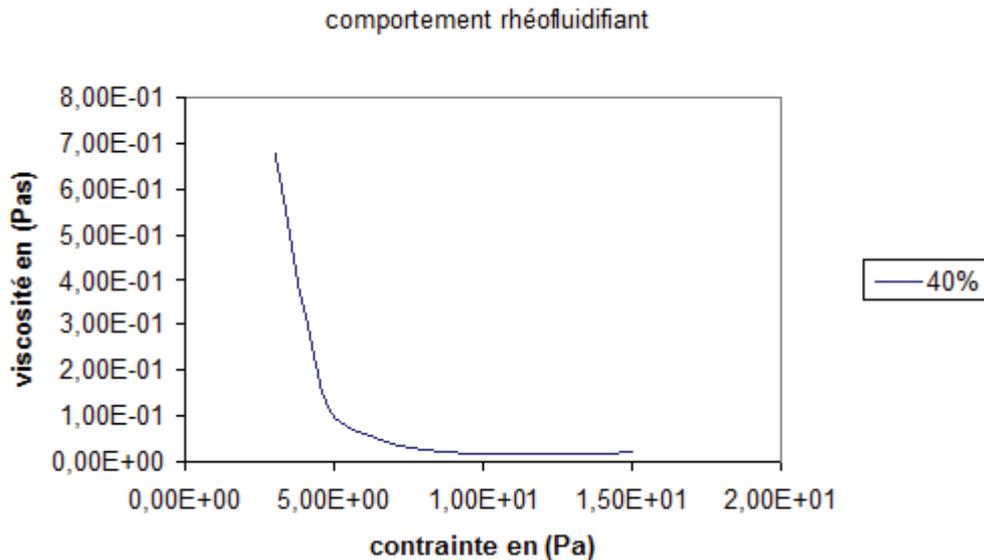


Figure 24. Comportement rhéofluidifiant d'une suspension TiO_2 A à 40%

Finalement, ces deux études nous ont permis de choisir la **suspension de particules de TiO_2 Aldrich dans l'eau** déionisée pour déposer sur les plaques inox, à un taux de l'ordre de 60 wt %. Cependant, dans le cas des **mousses** inox il a fallu modifier ce taux qui conduisait à un bouchage des pores. Après essais, le **taux optimal de 37 wt%** a été trouvé.

II.1.3. Méthode de préparation de TiO_2 /substrat supportés

La couche de TiO_2 a été déposée sur le substrat par **dip-coating**. C'est un procédé simple et facile à mettre en œuvre consistant à immerger le substrat à recouvrir dans un liquide contenant les particules, qui est ensuite retiré à une vitesse bien définie sous atmosphère et température contrôlées, dans notre cas l'ambiante. Le procédé comporte cinq étapes : immersion, dépôt, retrait, drainage et évaporation (Figure 25). Pour déposer TiO_2 sur le substrat, les plaques ou cylindres de mousse dernières ont été immergés dans une suspension à 60% (plaques) ou 37% (mousses) pendant 5 min, puis retirés à la vitesse de 6 mm.s^{-1} grâce à un appareil simple mis au point antérieurement au Laboratoire [23]. Dans le

cas des mousses un jet d'air a été appliqué pour évacuer l'excès de suspension contenue dans les pores et susceptible de les boucher.

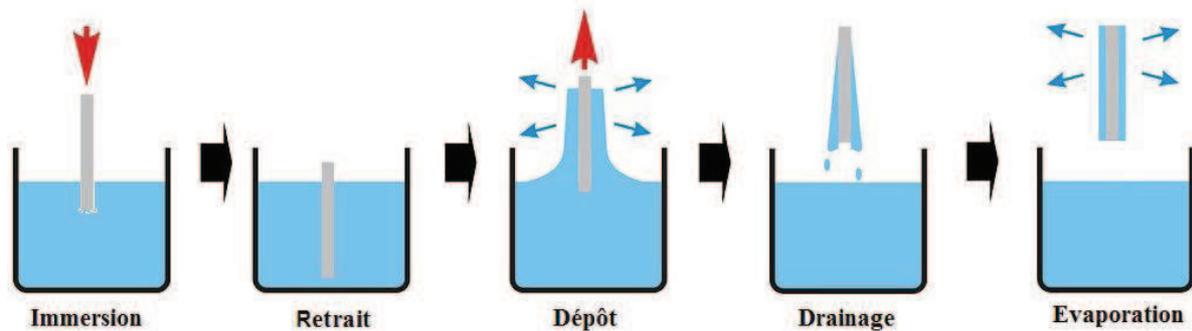


Figure 25 : Etapes d'un procédé de dip-coating.

Les plaques $\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{substrat}$ ont ensuite été séchées pendant 1 heure à 100°C , et enfin calcinées dans un tube laboratoire sous flux d'air traversant, la rampe de température a été fixée à $80^\circ\text{C}/\text{h}$. Par rapport aux travaux antérieurs [23], un palier à 700°C pendant 2 h a suffi pour obtenir un dépôt suffisamment stable.

II.2. Dépôt de TiO_2 anatase directement sur plaque ou mousse inox

Des essais de dip-coating des plaques ou mousses directement sur le substrat (en l'absence de couche de silice) ont été tentés. Dans le cas de $\text{TiO}_2/\text{plaque}$ inox, l'analyse par microsonde montre que l'épaisseur de la couche de TiO_2 est uniforme et de l'ordre de $20\ \mu\text{m}$ (Figure 25). Les tests d'adhérence étaient concluants. Dans le cas des mousses, la couche de TiO_2 peut être non uniforme (Figure 26). En particulier l'épaisseur est variable le long des branches, ce qui s'explique aisément par la structure ouverte 3D. Le test d'adhérence mécanique par arrachage n'étant pas envisageable, les tests en bain à ultrasons ont été privilégiés et ont montré que la stabilité était bonne (moins de 0.5% de perte en masse).

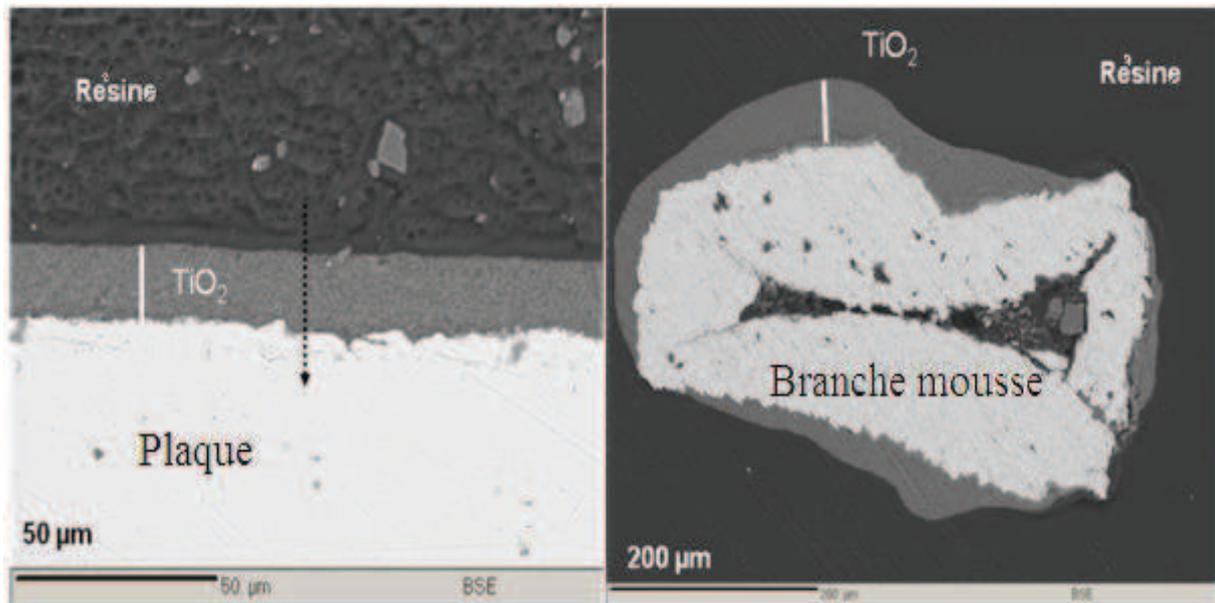


Figure 26. Images microsonde du dépôt de TiO_2 directement sur plaque (gauche) et sur une branche de mousse (droite) inox 316L

II.3. Dépôt de TiO_2 anatase sur SiO_x /plaque et mousse inox

II.3.1. Traitement hydrophile de SiO_x /substrat supportés

Contrairement au cas d'une couche de SiO_2 qui serait une surface hydrophile, nous avons observé que le dépôt de TiO_2 ne donnait pas de bons résultats. En fait les analyses Raman des couches de SiO_x après calcination ont montré par spectroscopie Raman et SPX qu'il restait du carbone dans l'épaisseur analysée (cf. § I.4.3), traces qui confèrent un certain caractère hydrophobe à la surface.

Un traitement préalable de la surface de SiO_x au dépôt de TiO_2 a été mis au point. Le dépôt plasma N_2/O_2 (20 min) dans les mêmes conditions a été suivi par un lavage pendant 4 h en solution basique, dite de Brown (pour une plaque, 1g de NaOH + 4 mL éthanol + 3 mL eau, suivi par un séchage à l'étuve pendant une heure).

Les angles de contact ont été mesurés après les différentes étapes pour comparaison. Ainsi l'angle de contact est 84° pour des plaques d'inox 316L après décapage, mais passe à 103° , en accord avec l'hydrophobicité partielle du polymère, pour ppTMSO/plaque (Figure 27). Une fois minéralisé, le revêtement SiO_xC_z /plaque présente un angle de 34° qui passe à 28° après lavage de Brown, ce qui correspond bien à l'amélioration des propriétés de la surface (Figure 27 d).

Les analyses par spectroscopie Raman ont confirmé l'élimination des traces carbonées à la surface (Figure 28).

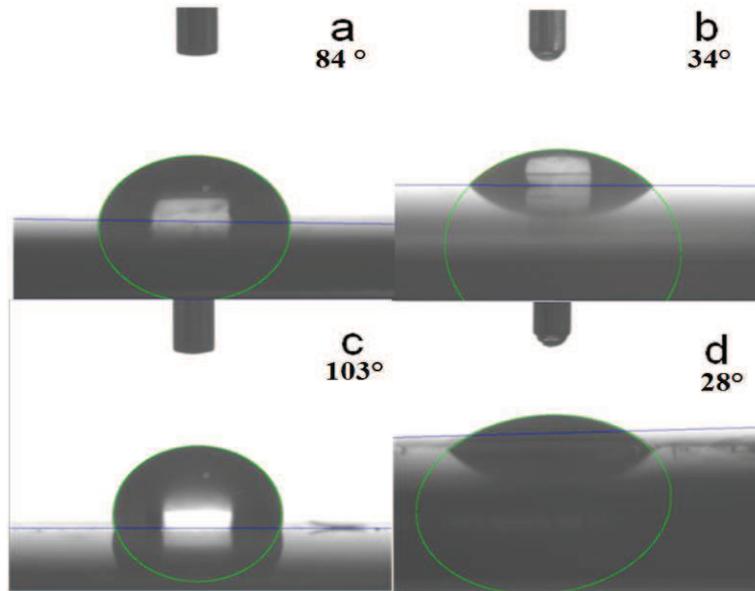


Figure 27. Angle de contact eau/plaque inox avant (a, plaque inox 316L ; b, SiO_x /plaque) ; c, polymere ppTMSO/plaque), et d, après traitement de SiO_x /plaque

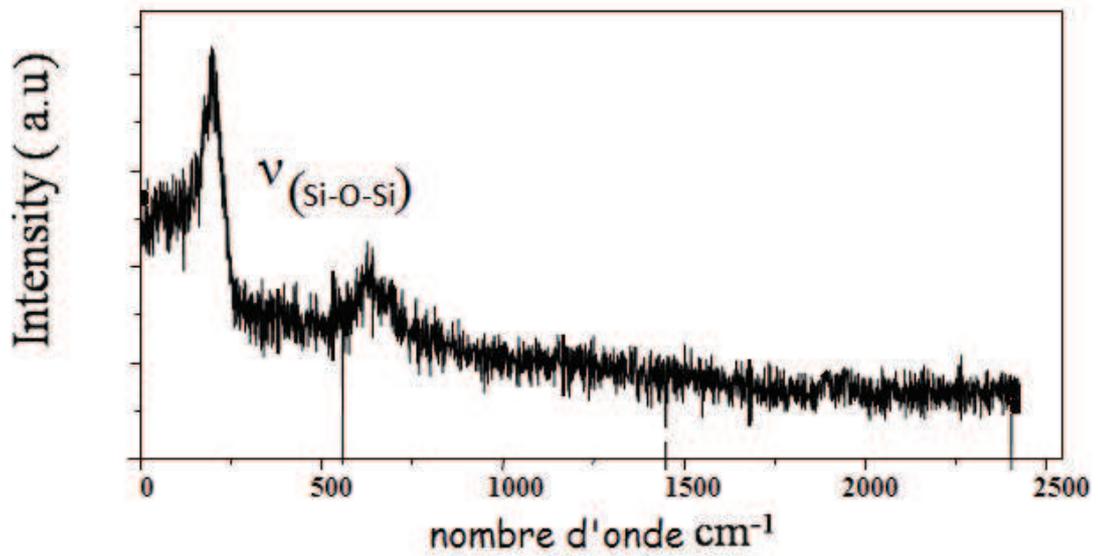


Figure 28. Spectre Raman de SiO_x /plaque après traitement plasma N_2/O_2 et lavage basique

II.3.2. Dépôt de TiO_2 sur SiO_x /plaque et analyses

Le dépôt de TiO_2 a ensuite été effectué comme précédemment par dip-coating en suspension aqueuse suivi de la calcination. L'analyse microsonde (Figure 29) et le profil WDS (Figure 30) montrent les couches successives de TiO_2 d'épaisseur moyenne $19\ \mu\text{m}$, de silice ($5\text{-}8\ \mu\text{m}$) sur le substrat inox.

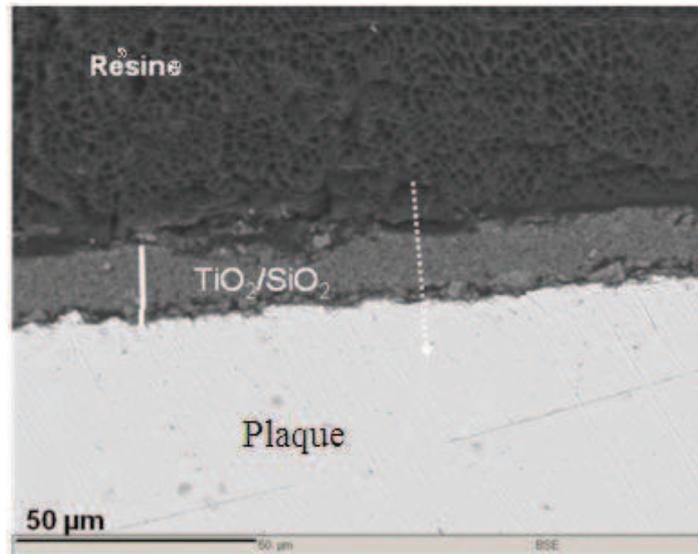


Figure 29. Image microsonde $\text{TiO}_2/\text{SiO}_x$ traité/plaque

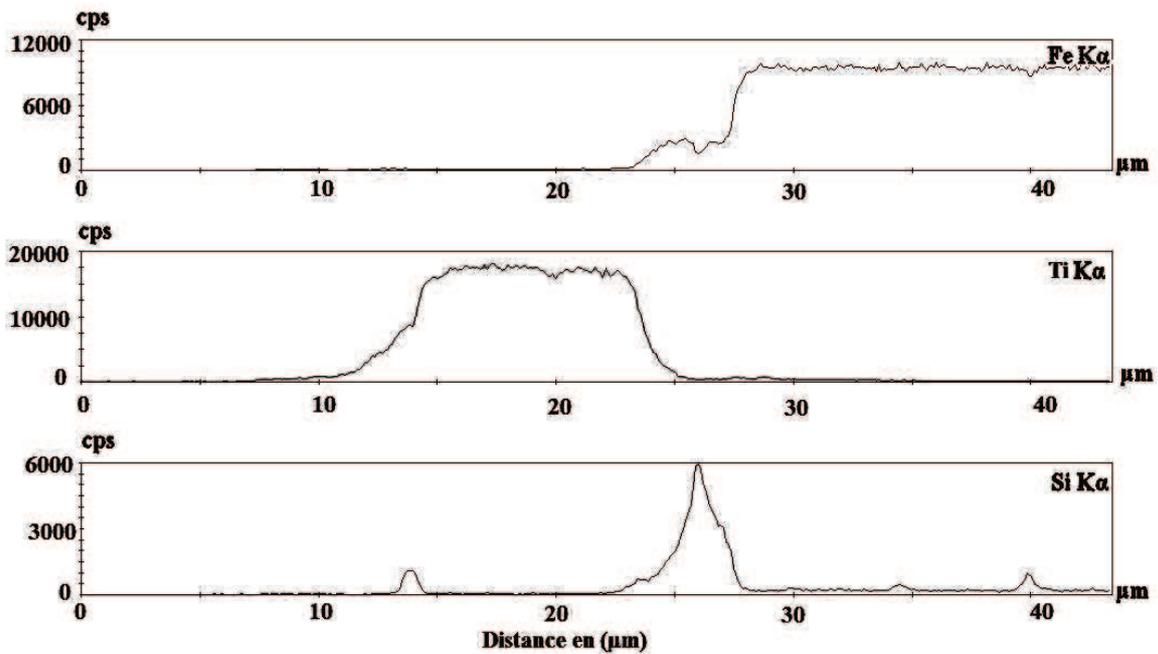


Figure 30. Profils WDS de Fe, Ti et Si sur $\text{TiO}_2/\text{SiO}_x$ traité/inox

II.3.3. Dépôt de TiO_2 sur SiO_x /mousse et analyses

Les analyses microsonde (Figure 31) montrent que l'épaisseur de la couche de TiO_2 sur SiO_x /mousse est relativement uniforme. Comme la silice, l'oxyde de titane a tendance à s'accumuler dans les creux de la structure très ouverte mais très désordonnée de la mousse. Le profil WDS (Figure 32) montre bien cependant les couches successives de TiO_2 déposé sur la silice ont une épaisseur moyenne de l'ordre de 15 μm .

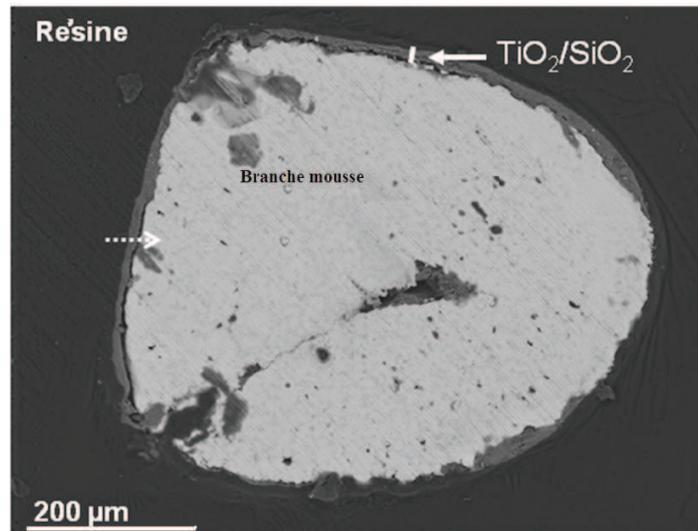


Figure 31. Image microsonde $\text{TiO}_2/\text{SiO}_x$ /mousse

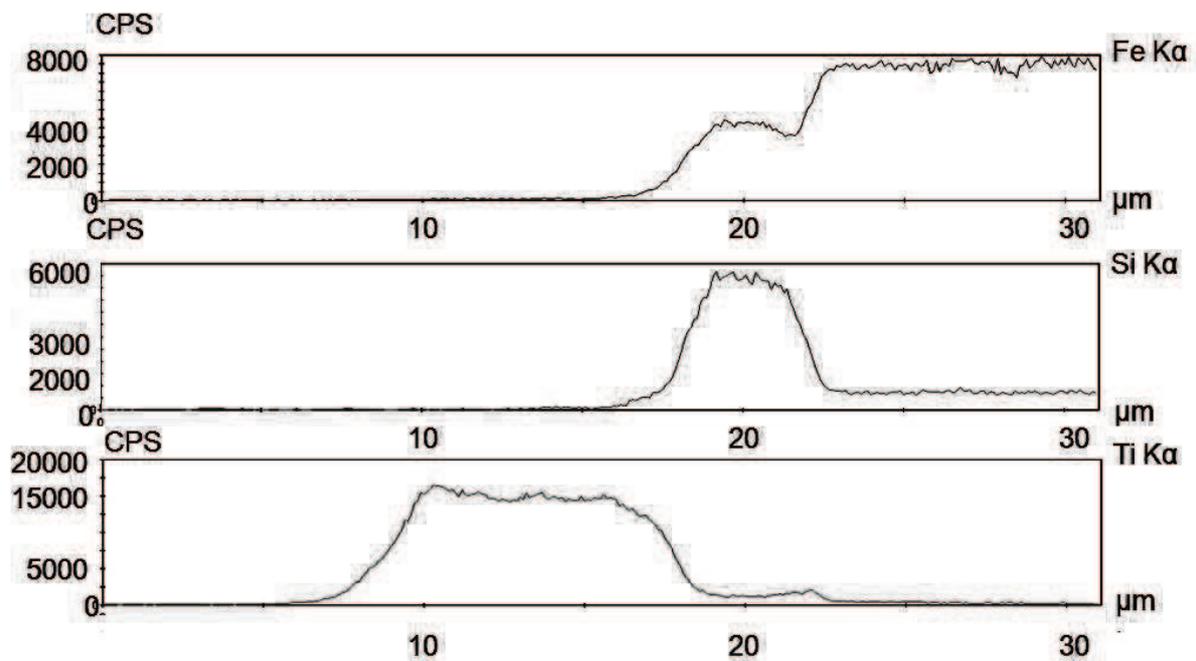


Figure 32. Profils WDS sur $\text{TiO}_2/\text{SiO}_x$ traité/ mousse

Bien que les épaisseurs ne soient pas parfaitement uniformes, l'adhérence de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_x$ /mousse étudiée en bain à ultrasons a été trouvée bonne.

III. Dépôt de la phase active VO_x , caractérisation et dépôt sur substrat

La phase active à base d'espèces VO_x a été déposée sur TiO_2 en poudre, ainsi que sur $\text{TiO}_2/\text{SiO}_x$ /inox (plaques et mousses), afin de pouvoir ultérieurement comparer leurs propriétés catalytiques en réacteur adapté à leur mise en forme. Deux précurseurs réagissant différemment ont été utilisés. Le tri-isopropylate de vanadium, $\text{VO}(\text{OiPr})_3$ est hydrolysé et les groupes $-\text{OiPr}$ réagissent avec les groupes $-\text{OH}$ en surface de TiO_2 . Le métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 est généralement utilisé dans la littérature. Il est déposé par imprégnation jusqu'à humidité naissante sur TiO_2 . Dans le chapitre 4 nous présenterons une étude bibliographique détaillée sur la phase active VO_x .

Dans le cas des poudres, la stoechiométrie V/Ti est parfaitement déterminée avec les caractéristiques de l'oxyde de titane Aldrich utilisé. La monocouche théorique de VO_x est atteinte pour 0.07% en masse de V_2O_5 par m^2/g d'anatase, en accord avec la littérature [25-28]. Par contre dans le cas des plaques (ou des mousses), la seule mesure possible est la pesée de l'échantillon après dépôt. Cependant, les travaux menés par T. Giornelli en SPX ont permis de relier le rapport atomique V/Ti à la concentration de vanadium en solution d'imprégnation [23], et cette relation a été utilisée.

III.1. Dépôt des VO_x sur TiO_2 en poudre et sur les substrats

La quantité de VO_x désirée a été fixée à 2 monocouches (MC) théoriques, ce qui correspond à 0.14% en g de V_2O_5 par m^2/g d'anatase.

III.1.1. Préparation et calcination des catalyseurs en poudre

Les deux méthodes, imprégnation par NH_4VO_3 et greffage réactif avec $\text{VO}(\text{OiPr})_3$, ont été utilisées pour préparer les catalyseurs en poudre.

➤ Dans le cas du précurseur métavanadate, dans 20 mL d'acide oxalique 1 M sont ajoutés 545 mg de NH_4VO_3 correspondant à 2MC de VO_x . Le chauffage des solutions à

100°C sous agitation conduit à la formation du sel $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, caractérisé par sa couleur bleu foncé. La solution est ajoutée au support TiO_2 Aldrich (4.65 g) puis l'ensemble est de nouveau chauffé à 100°C sous agitation jusqu'à évaporation. Le solide résultant est ensuite séché 12h à 120°C puis calciné 4 h à 450°C sous air ($30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

➤ Dans le cas du précurseur isopropylate, 416 μl de $\text{VO}(\text{OiPr})_3$ sont dissous dans 20 mL d'éthanol puis 4.65 g de TiO_2 sous forme de poudre sont ajoutés. Après séchage à l'étuve jusqu'à évaporation du liquide la poudre est calcinée 4 h à 450°C sous air ($30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

III.1.2. Elimination du potassium de TiO_2

La présence éventuelle de potassium dans le support TiO_2 est connue pour exercer une influence sur les propriétés catalytiques du système VO_x/TiO_2 en ODP. Dans un travail antérieur, Giornelli [23] avait montré par SPX que le rapport K/Ti était égal à 10% dans l'échantillon TiO_2 Aldrich initial, et que ce taux pouvait être ramené à 0,7% après lavage. La même procédure a donc été suivie. Typiquement 5 g TiO_2 sont suspendus dans 10 mL d'eau distillée, et après 5 min d'agitation à température ambiante l'ensemble est centrifugé à 5000 tr/min pendant 5 min. TiO_2 lavé est récupéré au fond du tube et le surnageant (eau + K^+) est éliminé. Il est ensuite séché à 100°C. Ce TiO_2 lavé a été aussi utilisé pour recouvrir les mousses.

III.1.3. Préparation et calcination des catalyseurs déposés sur inox

Le cylindre de mousse (protégée ou non par SiO_x) après traitement hydrophile est immergé dans la suspension de TiO_2 (lavé ou non lavé) à 37% en poids pendant 5 minutes, puis séché dans une étuve à 90°C pendant trois heures. Ensuite la même opération est effectuée par dip-coating de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{inox}$ dans 100 mL de la solution éthanolique contenant 4 g de $\text{VO}(\text{OiPr})_3$, pendant une heure. La mousse fonctionnalisée est ensuite calcinée dans les mêmes conditions (4 h à 450°C sous air, $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Dans ces conditions, la masse moyenne du dépôt catalytique $2\text{MCVO}_x/\text{SiO}_2$ est d'environ **50 mg par unité de mousse**.

III. 2. Caractérisation des catalyseurs à base de VO_x/TiO₂

III.2.1. Surface spécifique

Cette analyse par adsorption d'azote (B.E.T.) n'a été réalisée qu'avec les poudres, mais pour les deux précurseurs et avec différentes quantités de vanadium (Tableau 7).

Tableau 7. Surface spécifique de VO_x/TiO₂ poudre selon la composition et le précurseur

Précurseur	NH ₄ VO ₃	VO(OiPr) ₃	NH ₄ VO ₃	NH ₄ VO ₃	NH ₄ VO ₃	-
Fraction massique (%)	0.7 (1MC*)	2.9 (2MC)	1.4 (2MC)	3.5 (5MC)	7 (10MC)	TiO ₂ pur (0MC)
Surface (m ² /g)	9.5	6.4	9.3	8.9	8.7	9.7

On constate que la surface spécifique des catalyseurs diminue avec l'augmentation de la charge en vanadium. Par ailleurs, tandis qu'elle diminue de 33% par rapport à celle de TiO₂ pur (9,7 m²/g) dans le cas du précurseur isopropylate, elle diminue relativement peu lorsque NH₄VO₃ est employé.

III.2.2. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman obtenus avec les deux précurseurs sont présentés sur la Figure 33 et les attributions des bandes dans le Tableau 8. Le spectre de TiO₂-anatase présente bien les bandes de vibration caractéristiques à 196, 395, 518 et 638 cm⁻¹, alors que les bandes du rutile seraient à 240, 440, 610 et 830 cm⁻¹ [29]. Pour les deux échantillons en poudre, une bande large et peu intense est présente entre 950 et 1050 cm⁻¹ et un épaulement vers 750 cm⁻¹. La première correspond aux bandes de vibration $\nu(\text{V}=\text{O})$ dans les espèces VO_x. La largeur trop importante de cette bande ne permet pas d'identifier les différentes espèces (tétraédriques, polyédriques, phase désordonnée et cristaux de V₂O₅) présentes en surface et connues dans la littérature :

- $\nu(\text{V}=\text{O})$ des espèces monomériques hydratées situées à 1000 cm⁻¹ [30]
- $\nu(\text{V}=\text{O})$ des espèces monomériques déshydratées situées à 1030 cm⁻¹ [31].

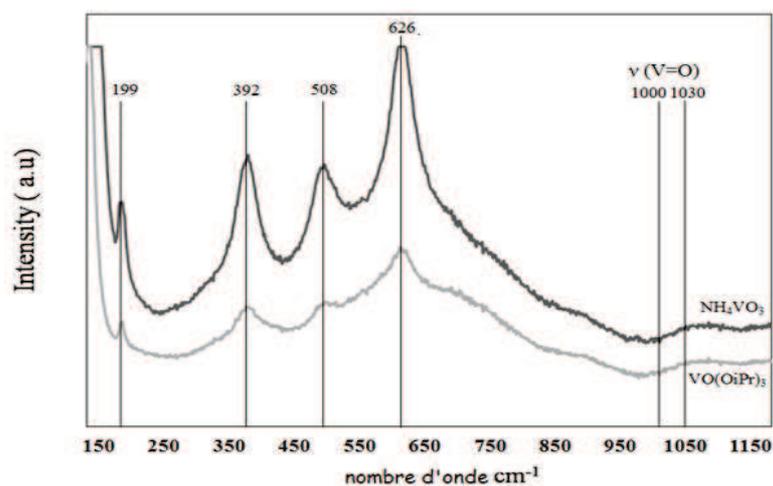


Figure 33. Spectres Raman de 2MC VO_x/TiO_2 poudre préparé avec les deux précurseurs

Tableau 8. Attribution des bandes de vibration Raman

Position cm^{-1}	Mode de vibration	Références
285	δ (V=O)	[29]
304	(O-V ₃)	[29]
402	(V=O···V)	[29,30]
485	(V-O-V)	[29]
530	(V=O···V)	
703	(O-V ₃)	
830	(V-O)-Ti des VO_4^{3-}	
915-950	V=O terminaux des chaines polymériques	
960	V=O chaines polymériques	
993	V=O···V dans les chaines polymériques	
996	(V=O) _{sym}	[30]
1000	V=O des VO_4^{3-}	
1012	V=O des VO_4^{3-} proches des uns les autres	
1030	V=O des VO_4^{3-} déshydratés	

Le Tableau 9 présente la composition en éléments C, O, Ti et V obtenue pour les poudres selon le précurseur, ainsi que pour une plaque et une mousse 2MC $VO_x/TiO_2/SiO_x/inox$.

Les valeurs des MC sont bien proches de la valeur 2 (compte tenu du fait que le calcul concerne des valeurs « théoriques »). Dans le cas des plaques, les éléments du substrat (Fe,

Cr) sont bien masqués, ainsi que le silicium de la couche de protection, en accord avec le fait que l'épaisseur de la couche de catalyseur (VO_x)/TiO₂ est de l'ordre de plusieurs microns. Dans le cas des mousses, lors de l'analyse il a été nécessaire de les écraser pour les placer sur le porte-échantillon. Ceci peut expliquer, qu'en plus des éléments habituels, on a constaté la présence de Si, Fe et Cr.

Tableau 9. Composition de surface des poudres et catalyseurs déposés sur substrat inox XPS.

Echantillon	C	O	Ti	V	Si	Fe	Cr	Equivalent monocouche expérimentale
Poudre NH ₄ VO ₃	14.74	52.44	26.52	4.04	0	0	0	2.17
Poudre VO(OiPr) ₃	27.82	45.01	23.67	2.67	0	0	0	1.61
Plaque protégée VO(OiPr) ₃	16.36	52.47	18.54	2.17	0	0	0	1.67
Mousse protégée VO(OiPr) ₃	20.98	51.66	5.20	0.76	0.05	0.31	0.01	2.08

L'ensemble des photopics de vanadium présentant une largeur à mi-hauteur plus grande (2,1 eV) que celle observée généralement pour V(V) [31], les photopics V 2p_{3/2} ont été décomposés suivant un mode Lorentzien/Gaussien (30/70) (Figure 34). Les énergies de liaison des V(IV) ont été fixées à 1 eV de moins que celles de V(V) et les largeurs à mi-hauteur des V(IV) égales à celles des V(V). Ainsi, la contribution des V(IV) est de 21% pour l'échantillon 2MC VO_x/TiO₂/SiO_x/plaque.

La composition de surface trouvée étant inférieure à 2 MC (1.7 MC), on pourrait penser que les espèces V(IV) présentes correspondent aux espèces monomériques isolées qui sont facilement réduites [32]. Cependant, Nogier et coll. [33] ont démontré que sous ultra-vide l'espèce V(V) se réduit partiellement en V(IV), ce qui ne permet donc pas de conclure quant à l'existence ou non de ces espèces isolées. Par SPX, il est donc difficile de connaître de manière quantitative la contribution exacte des espèces V(IV) par rapport aux V(V) pour des teneurs en vanadium inférieures à la monocouche, puisque la technique de caractérisation elle-même génère des V(IV).

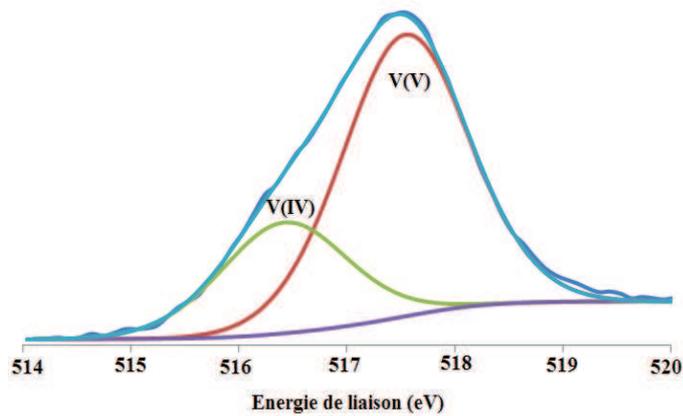


Figure 34. Décomposition Gaussienne de la zone comprise entre 514 et 520 (eV) pour le vanadium sur un échantillon 2MC $VO_x/TiO_2/SiO_x$ /plaque

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que le dépôt par RPECVD d'un précurseur de type TMDSO sur des substrats en inox conduit à l'obtention de films polymériques denses de polyméthylsiloxane. Ces films adhèrent bien au substrat métallique, mais ils présentent une nature chimique partiellement hydrophobe les rendant non adaptés à une utilisation directe comme substrat catalytique. Une calcination contrôlée a permis cependant de minéraliser le revêtement sans remettre en question son intégrité. Le minéral obtenu présente une composition proche de celle d'une silice SiO_2 , sans toutefois pouvoir y être totalement assimilé en raison de la présence de carbone. Un traitement plus agressif conduirait sans doute à l'élimination complète des traces de carbone, mais il produirait sans doute une silice cristallisée et non un film homogène qui présente un bon recouvrement. On peut penser aussi que la présence de carbone confère au film une certaine plasticité, souhaitable lors des étapes de calcination à haute température ainsi que lors des réactions de catalyse. Il est donc finalement important de limiter la température maximale de traitement thermique.

Un protocole de dépôt de film modifié a donc été établi pour les plaques d'inox, puis adapté aux mousses. En résumé il comprend les étapes suivantes :

- Nettoyage dégraissant adapté au substrat
- Décapage sous conditions CRNP pendant 5 min

- Polymérisation amorcée par plasma du TMDSO et obtention du polymère ppTMDSO directement sur le substrat (5 min pour plaque et 8 min pour mousse).
- Traitement thermique sous air à 650°C pendant une heure (à 1°C/min)
- Traitement en solution de Brown pour rendre la surface plus hydrophile

Ensuite sont déposés successivement par dip-coating l'oxyde de titane, puis après séchage, les espèces VO_x. Pour la suspension de TiO₂ Sigma Aldrich 100 % anatase, 60 % en poids ont été utilisés pour les dépôts sur plaque, et 37 % pour les dépôts sur mousse. Les analyses microsonde et les profils WDS montrent après calcination qu'une couche d'oxyde de titane uniforme et stable (d'après les tests de adhérence) a été déposée sur SiO_x, pour les plaques comme pour les mousses. Pour la phase active on a préparé l'équivalence de 2 monocouches, ce qui a été vérifié approximativement par les analyses XPS.

V. Références

- [1] S. Abou Rich, Thèse de doctorat n°4307, Université Lille 1 (2008).
- [2] A Quédé, Thèse de doctorat n° 0019, Université de Lille 1 (2003)
- [3] D.R. Anderson, , chapitre, John Wiley and Sons Eds., New-York, 10 (1974) 247.
- [4] J.A. Theil, J.G. Brace, R.W. Knoll, J. Vac. Sci. Technol. A 12, (1994) 1365.
- [5] M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usima, Solid State Commun. 50 (1984) 1079.
- [6] K. Sano, S. Hayashi, S. Wickramanayaka, Y. Hatanaka, Thin Solid Films 397 (1996) 281.
- [7] L.L. Tedder, G. Lu, J.E. Kendrick, J. Polym. Sci. 7 (1969) 537.
- [8] K. Kashigami, Y. Yoshida, Y. Murayam, Jap. J. Appl. Phys. 30 (1991) 1803.
- [9] K.H. A. Bogart, N.F. Dalleska, G.R. Bogart, E.R. Fisher, J. Vac. Sci. Technol. A 13 (1995) 476.
- [10] B. Discher, A. Bubenzer, P. Koidl, Solid State Commun. 48 (1983) 105.
- [11] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, W. Czubatyj, Phys. Rev. B 28 (1983) 3225.
- [12] M. J. Loboda, C. M. Grove, R. F. Schneider, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2861.
- [13] M. G. Albrecht, C. Blanchette, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 4019.
- [14] P. Bornhauser, G. Calzaferri, J. Phys. Chem. 100 (1996) 2035.
- [15] P. Bornhauser, G. Calzaferri, Spectrochim. Acta, Part A 46 (1990) 1045.
- [16] C. Marcolli, G. Calzaferri, J. Phys. Chem. 101 (1997) 4925.
- [17] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1985) 689.
- [18] C. Rau, W. Kulisch, Thin Solid Films, 28 (1994) 249.
- [19] H. G. Pryce Lewis, T. B. Casserly, K. K. Gleason, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) 212.
- [20] T. R. Crompton, The Chemistry of Organic Silicon Compounds, S. Patai and Z. Rappoport Eds (Wiley, New York) (1989) 416-421.
- [21] A. M. Wrobel, M. Kryszewski, M. Gazicki, J. Macromol. Sci., Chem. A20 (1983) 583.
- [22] G. L. Vignoles, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1 2009
- [23] T. Giornelli, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 2004.
- [24] A.A. Lemonidou , L. Nalbandian, I.A. Vasalos Catalysis Today 61 (2000) 333–341
- [25] G.C Bond, J. P Zurita, S Flamerz, Appl. Catal. 27 (1986) 353
- [26] J. Mialdua, Y. Barbaux, L. Gengembre, J. P. Bonnelle, B. Gzrybowska, M. Gasior, Bull. Pol Acad. Sci. Chem, 35 (1987) 213
- [27] S. T. Anderson, J. Mol. Catal. 10 (1990) 233

- [28] Y. Ma, J. Qiu, Y. Cao, Z. Guan, J. Yao, *Chemosphere*, 44 (2001) 1087
- [29] Y. Hu, H.L. Tsai, C. L. Hang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2001) 691.
- [30] A. Khodakov, B. Olthof, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 181 (1999) 205.
- [31] G. T. Went, L. J. Leu, A.T. Bell, *J. Catal.* 134 (1992) 479.
- [32] M. G. Nobbenhuis, A. Baiker, *Appl. Catal. A: Gen.* 85 (1992) 157.
- [33] J.P. Nogier, M. Delamar, *Catal. Today* 20 (1994) 109

CHAPITRE 4

RESULTATS CATALYTIQUES

I. Introduction

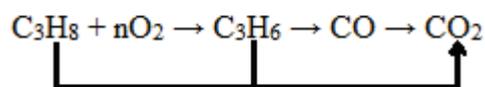
I.1. Généralités

La part de l'oxydation catalytique sélective (hors combustion et dépollution) dans la catalyse industrielle est de l'ordre de 25% du chiffre d'affaire des réactions catalytiques, et elle atteint environ 50% si les réactions d'obtention des acides sulfurique (oxydation de SO₂) et nitrique (oxydation de NO) sont incluses. Les catalyseurs d'oxydation sélective permettent de fonctionnaliser principalement des hydrocarbures (C₁-C₈) et des alcools en intermédiaires chimiques (commodités) entrant dans la fabrication de monomères et autres utilités. Jusqu'aux années 1980 on employait surtout les alcènes et aromatiques provenant des raffineries, puis de grands développements ont été faits pour utiliser les alcanes homologues, plus disponibles, moins chers et moins dangereux comparés aux aromatiques. Comme la quantité d'oléfines légères (C₂-C₄) obtenues par vapocraquage et par craquage catalytique des huiles de raffinage ne satisfait pas la demande réelle, les paraffines sont déshydrogénées en oléfines et hydrogène (réaction 1). Cette réaction endothermique et équilibrée est pratiquée à des températures supérieures à 600 °C, ce qui a un effet ultérieur sur la stabilité des alcènes produits [1] De plus du coke se dépose sur les catalyseurs, diminue leur activité et augmente la fréquence de leur régénération [2]. L'oxydation déshydrogénante (ODH) d'alcanes C_nH_{2n+2} se présente comme une solution alternative intéressante car elle est directe et exothermique (réaction 2). Elle permettrait de dépasser les inconvénients techniques et chimiques (formation de coke) liés à la déshydrogénation pure [3,4].



Malgré une somme de travaux très importante depuis environ 30 ans, le rendement en oléfine n'est toujours pas suffisant. L'inconvénient de ces réactions résulte des réactions non sélectives dues au fait que les alcènes formés sont plus réactifs vis-à-vis de l'oxygène que les alcanes. Dans le cas de l'ODH du propane, diverses études [5,6,7,8] ont montré avec l'utilisation de traceurs isotopiques du propane que le monoxyde de carbone CO est issu de la

combustion secondaire du propène, alors que CO₂ peut être formé aussi par la combustion directe du propane.



I.2. Catalyseurs utilisés en ODH du propane

Dans la littérature diverses catégories de catalyseurs ont été étudiées pour l'ODH d'alcane à faible longueur de chaîne (C₂-C₅) en particulier pour l'ODH du propane (ODHP) :

- Les oxydes binaires tels que les systèmes VPO, VSnO, VSbO...
- L'utilisation des VPO (ou des VSbO) pour l'ODH du propane conduit surtout à la formation de CO_x [9,10]. La meilleure sélectivité en propène (environ 12,5 %) a été acquise avec un catalyseur de type α-VOPO₄. Les performances des catalyseurs VPO peuvent être améliorées en augmentant le rapport alcane/oxygène dans le but d'éviter la suroxydation des alcènes formés.

- Les catalyseurs multi-composés tels que les systèmes MgVMoO, MgVCrO, MgVTiO ont été peu exploités en ODHP. Honda et coll. [11] ont amélioré VPO par addition d'étain ou d'indium. Pour 12 % de conversion, une sélectivité de 35 % en propène a été obtenue, ce qui est considérablement plus que celle observée avec VPO non dopé. Cherrak et coll. [12] ont utilisé des solides ioniques conducteurs par ion oxygène de type BiCuVO_x. Avec un mélange riche en oxygène, ils ont obtenu 42 % de sélectivité pour 2,6 % de conversion à 450°C. A des températures et des conversions supérieures, une forte diminution de la sélectivité est inévitable.

- Les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supportés sur SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, MgO, ont été aussi utilisés. Il a été montré que leurs propriétés catalytiques dépendaient très fortement de la nature du support employé.

Nous avons choisi le système catalytique VO_x/TiO₂ qui est bien connu au Laboratoire, et dont les propriétés seront donc développées dans ce qui suit.

II. Le système catalytique V_2O_5/TiO_2

II.1. Généralités

Le système catalytique V_2O_5/TiO_2 est depuis quarante ans le sujet de recherches à la suite de son utilisation dans l'industrie chimique, notamment dans la réaction d'oxydation de l'o-xylène en anhydride phtalique [13,14,15,16,17]. Les propriétés catalytiques très intéressantes obtenues dans cette réaction, dues notamment aux interactions entre V_2O_5 et TiO_2 , ont conduit à employer ce catalyseur pour d'autres types de réactions d'oxydation sélective, ou en dépollution :

- oxydation du méthanol en formaldéhyde [18]
- oxydation du propène et du butène en acide acétique [19,20]
- ammoxydation des alkyl-aromatiques [21,22]
- oxydation du butadiène en anhydride maléique [23]
- oxydation du toluène en acide benzoïque et anhydride maléique [24]
- oxydation déhydrogénante du propane [25,26,27]
- réduction sélective des NO_x avec NH_3 [28,29]

Généralement, V_2O_5 ne peut être employé directement, à cause de sa faible stabilité thermique et de sa faible résistance mécanique [30]. Pour cette raison il est déposé sur un support de plus ou moins grande aire spécifique (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 ,...), suivant les applications. La dispersion de l'oxyde V_2O_5 s'effectue mieux sur TiO_2 anatase que sur TiO_2 rutile et autres supports, en raison d'interactions spécifiques qui ont été très étudiées, améliorant ainsi la sélectivité et l'activité [31].

La préparation et la caractérisation des échantillons V_2O_5/TiO_2 -anatase en poudre ont été décrites par de nombreux auteurs.

Il existe principalement trois méthodes de préparation :

➤ L'imprégnation à humidité naissante. Connaissant le volume poreux du support, un certain volume de solution contenant le précurseur est totalement adsorbé dans les pores du support. Différents types de précurseurs ont été utilisés tels que $(NH_4)_2V_6O_{16}$ [32,33], NH_4VO_3 [34,35] et V_2O_5 [36,37], qui sont généralement solubilisés dans une solution aqueuse d'acide oxalique. Cependant NH_4VO_3 est le précurseur présentant les meilleurs

résultats catalytique [34], bien que la répartition des espèces ne soit pas toujours bien caractérisée.

➤ Le greffage est dû à une réaction chimique entre les groupements du précurseur du vanadium et les groupements hydroxyles en surface du support anatase. Il est souvent réalisé à partir de solutions alcooliques d'alcoolates de vanadium tels que VO(OiPr)₃ [38] VO(OiBu)₃ [39], ou encore VOCl₃ [40,41] et VO(acac)₂ [42], qui s'hydrolysent en présence des OH du support.

➤ La coprécipitation est pratiquée plus rarement, mais surtout avec VOCl₃ et TiCl₄ [43]. L'inconvénient est la difficulté d'éliminer totalement les ions chlorures.

II.2. Dispersion des espèces VO_x sur TiO₂-anatase

La première génération des catalyseurs d'oxydation de l'o-xylène en anhydride phtalique contenaient de 12 à 30% de V₂O₅ sur TiO₂ de surface spécifique 10 à 15 m²/g. L'oxyde de vanadium était donc dit "massique supporté", et sa réduction en présence du support anatase conduisait à la formation du sous-oxyde V₆O₁₃ et non de V₂O₄. Le modèle des interfaces cohérentes entre les plans cristallographiques des deux oxydes pour rendre compte de cet effet de synergie a été proposé par Courtine et coll. [44-46]. Les plans cristallographiques concernés sont notamment les plans (010) de V₂O₅ et (001) de l'anatase [47]. L'adaptation cristallographique de ces plans (cohérence, d'où diminution de la barrière énergétique pour les électrons) conduirait à une modification des énergies de liaison V-O au contact de la surface Ti-O, induisant de proche en proche une modification des propriétés des V-O en surface, et donc des propriétés catalytiques. La Figure 1 obtenue par modélisation moléculaire par Catlow et coll. [48] montre comment les arrangements des liaisons V-O et V=O à l'interface peuvent être modifiés par la présence de (001) anatase. De plus il avait été proposé que la sélectivité en PA était favorisée par ces faces cristallographiques {010}, alors que l'oxydation totale était favorisée par les faces perpendiculaires à {010}.

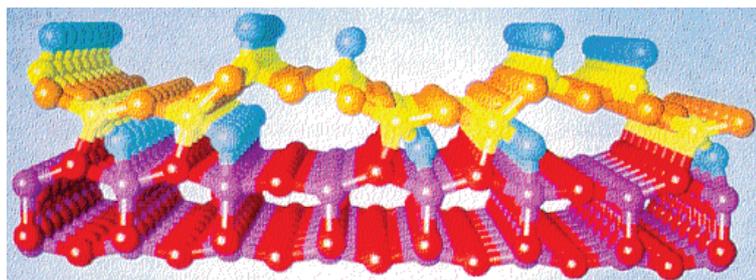


Figure 1. Modèle d'une couche $\{010\}V_2O_5/\{001\}TiO_2$. V jaune, Ti violet ; O de V-O-V : orange ; O de V=O : bleu ; O de Ti-O-Ti : rouge ; O de Ti-O non lié : bleu [48].

Vers les années 1980, Bond et coll. [49,50] ont commencé à étudier des teneurs en vanadium correspondant à une monocouche (MC) théorique de V_2O_5 à la surface de TiO_2 -anatase. Courtine et coll. définissaient la monocouche comme étant un seul plan (010) de l'oxyde de vanadium. De même, Bond et coll. [51] expriment la monocouche comme étant composée d'une seule rangée bi-dimensionnelle (polyvanadates) de molécules d'oxyde de vanadium. En d'autres termes, cela revient à dire qu'on a affaire à une dispersion monomoléculaire de la phase active sur le support. Roozeboom et coll. [52] ont calculé la surface d'une monocouche occupée par une unité $VO_{2,5}$, soit $0,105 \text{ nm}^2$. La surface occupée par 1 molécule de V_2O_5 est donc $0,21 \text{ nm}^2$. Si le support anatase possède une aire spécifique de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, alors $4,76 \times 10^{19}$ molécules de V_2O_5 seront nécessaires pour un recouvrement total du support, ce qui représente environ 0,145 % en poids de V_2O_5 par m^2/g de TiO_2 . Expérimentalement, cette valeur varie entre 0,07 et 0,1 selon la méthode de préparation employée et le support utilisé.

Pendant les vingt dernières années, différents modèles pour présenter la monocouche ont été proposés. Suivant la teneur en vanadium, la méthode de préparation, la pureté du support anatase, les différentes études ont démontré que l'oxyde de vanadium se présente sous des arrangements structuraux différents.

II.2.1. Arrangements structuraux des espèces VO_x pour des teneurs inférieures ou égales à la monocouche

En 1985 le premier modèle a été proposé par Kozlowski et coll. [53] et repose sur des expériences RMN faites par Enriquez et coll. [54], Ils ont démontré que les groupements OH en surface du TiO_2 occupaient essentiellement le plan (001) et que la densité maximale de

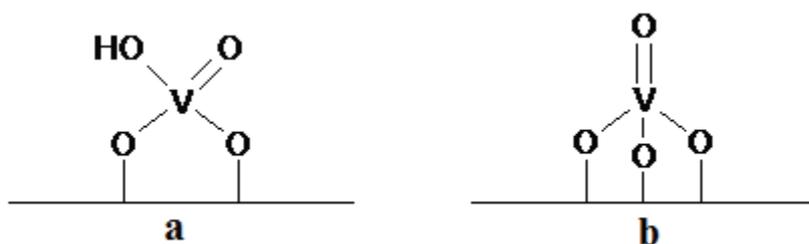


Figure 3. a) Espèces oxo-hydroxy situées sur les sites acides forts de Lewis ; b) Espèces mono-oxo formées sur les sites OH au bord des grains d'anatase

Bond et coll. se sont basés sur deux techniques de caractérisation, la spectroscopie Raman et la Réduction en Température Programmée (RTP). Pour la préparation de ses catalyseurs, Bond a utilisé le greffage, ce qui implique de réaliser plusieurs traitements successifs pour obtenir une monocouche complète. Ils ont confirmé la présence d'espèces tétraédriques oxy-hydroxy. Les analyses par spectroscopie Raman, indiquent l'apparition d'une bande à 995 cm^{-1} , attribuable à la liaison $\text{V}=\text{O}$ pour les échantillons dont la teneur en vanadium était supérieure à la monocouche [57,58,59]. Bond et coll. ont proposé l'espèce suivante (Figure 4).

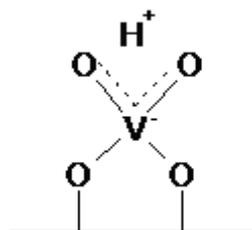


Figure 4. Espèces oxy-hydroxy à charge délocalisée

Finalement, Went et coll. [60,61], et Busca [62] ont utilisé l'infrarouge *in situ*, la spectroscopie Raman et la RMN du ^{51}V . Ils ont réussi à démontrer que pour les faibles concentrations de V_2O_5 sur le support anatase, des espèces monomériques étaient présentes et que la coordinence du vanadium était quatre avec une symétrie supérieure à deux. En effet, le plan cristallographique de l'anatase (001) présente deux groupes d'oxygènes distincts liés quatre fois : les oxygènes pontants entre deux atomes de titane ($\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$) et les oxygènes terminaux ($\text{Ti}-\text{O}$). La prédominance de cette structure favorise les liaisons de type $\text{V}-\text{O}$ sur quatre oxygènes de surface équivalents, favorisant ainsi la symétrie C_{4v} (Figure 5).

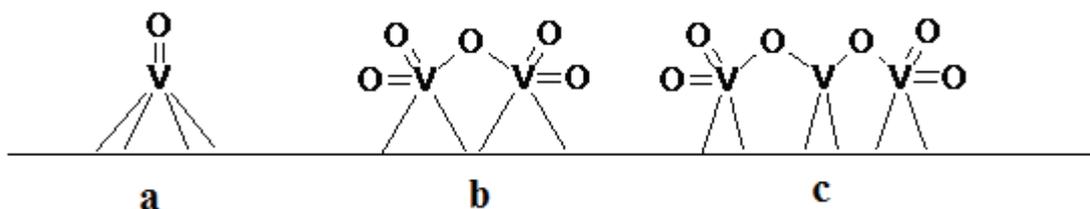


Figure 5. Structures des espèces VO_x dispersées sur TiO_2 -anatase ;
a) espèces monomériques, b), c) espèces polymériques

Parmi les quatre modèles présentés ci-dessus, il n'est pas possible de dire l'un est meilleur qu'un autre, car ils ont tous été réalisés à partir de catalyseurs différents préparés dans des conditions différentes. Or divers paramètres peuvent influencer le type et le taux de recouvrement du support par les VO_x . Par exemple, l'équipe de Deo [63] a montré qu'à pH 10 les ions VO_4^{3-} (espèces monomériques) étaient présents ; si le pH diminue, alors les espèces majoritaires sont les polyvanadates et les hydroxyvanadates. Leur degré de polymérisation augmente lorsque le pH diminue. Finalement, en ce qui concerne la technique de greffage, la teneur en oxyde de vanadium dépend du nombre d'OH par nm^2 , du degré d'hydratation, de la température de prétraitement du support, des impuretés présentes en surface [64].

II.2.2. Les arrangements structuraux des espèces VO_x pour des teneurs supérieures à la monocouche

Le modèle ordinairement admis dans la représentation des espèces vanadium au-delà de la monocouche est celui de Bond et coll. [65,66]. Sur divers endroits de la surface, des structures en « tours » se forment, qui sont composées « d'oxyde de vanadium désordonné » (Figure 6). Cela a été confirmé par spectroscopie Raman, avec l'apparition de la bande caractéristique de la liaison $V=O \cdots V$ à 995 cm^{-1} [67] au-delà de la monocouche. Au moyen de la réduction entempérature programmée, il a été montré que cette nouvelle phase possédait la même réductibilité que la monocouche, car il n'y avait pas de variation importante de la température de réduction en dessous et au dessus de la monocouche [68]. Par SPX, Bond a montré qu'une fois la monocouche atteinte, le rapport d'intensité V/Ti atteignait un palier, confirmant la formation d'une phase « multicouche » peu dispersée. Ce modèle a par la suite été confirmé par d'autres équipes [69,70].

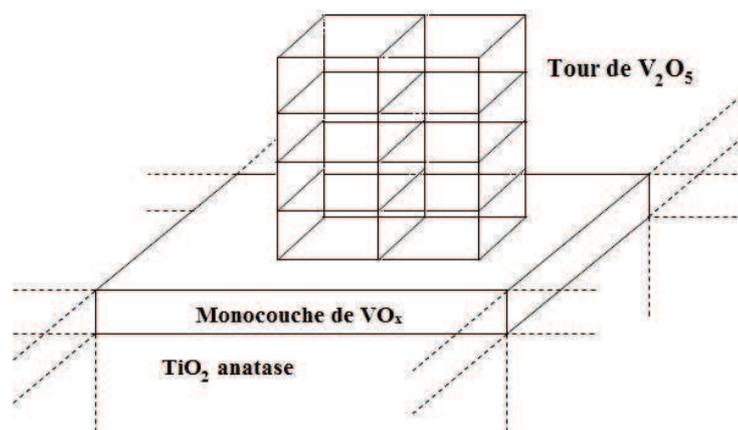


Figure 6. Représentation du modèle de croissance en tours de V_2O_5 au delà de la monocouche [71]

III. Mécanisme réactionnel et influence de la composition des catalyseurs

III.1. Mécanisme de Mars et Van Krevelen

Le mécanisme redox de Mars et Van Krevelen [72] a été développé pour expliquer les réactions d'oxydation ménagée sur les catalyseurs à base d'oxyde de métal de transition, et il est invoqué également dans les réactions d'ODH. Selon ce mécanisme, le cation métallique se réduit pendant que l'oxygène O^{2-} de la surface de l'oxyde (et non un oxygène adsorbé) est inséré dans le(s) produit(s) de la réaction, le couple red/ox $M^{n+}-O^{2-}$ étant responsable de la sélectivité. Ce mécanisme a été prouvé à de nombreuses reprises, notamment par échange isotopique $^{18}O_2 / ^{16}O_2$ dans le cas de l'oxydation du butène en butadiène [73]. Dans le cas de l'ODH des alcanes :



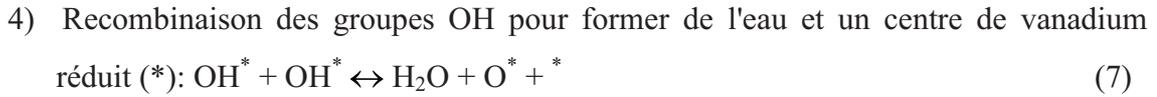
les espèces O^{2-} du catalyseur Mo_y sont donc retrouvées dans l'eau formée.

L'étape cinétique prépondérante est l'activation de la liaison C-H de la molécule de propane, qui, dans le cas de VO_x/TiO_2 , s'effectuerait sur les sites VO_x [74]. Wolf et coll. [1] ont proposé les 5 étapes successives suivantes :

- 1) Faible adsorption du propane, par interaction avec les oxygènes du réseau O^* :



- 2) Activation de la liaison C-H par élimination d'un atome d'hydrogène du propane adsorbé en utilisant un atome d'oxygène voisin :



5) Réoxydation du centre de vanadium via une chimisorption dissociative de O_2 :



Dans ce schéma, O^* est un oxygène de réseau (O^{2-}) dans les groupes $\text{V}=\text{O}$ ou $\text{V}-\text{O}-\text{V}$, OH^* représente les groupements hydroxyles dans $\text{V}-\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^*$ représente un groupement propyle lié au vanadium par un oxygène, et $*$ est une lacune de surface associée à un atome V^{4+} ou V^{3+} dans le réseau VO_x .

Il faut noter que d'autres auteurs ont proposé que l'activation seule de la liaison C-H d'un alcane se fasse grâce à la formation de l'espèce électrophile suivante, ici dans le cas du n-butane, le radical $\text{C}_4\text{H}_9^\bullet$ permettant ensuite l'insertion des O^{2-} [75],



en relation avec le fait que l'activation d'un alcane est plus efficace en utilisant N_2O (qui délivre des espèces O^-) qu' O_2 [10].

Les étapes suivantes ont été proposées pour la formation des CO_x :



III.2. Influence de la composition des catalyseurs sur la sélectivité en propène

De nombreuses publications ont montré que les catalyseurs à base de vanadium supporté sont actifs et sélectifs vis-à-vis de l'ODH de paraffines à courtes chaînes carbonées (entre 2 et 4 atomes de carbone) [76,77,78], mais leur réactivité est largement affectée par la nature du support oxyde employé, la teneur en phase active et la nature des dopants. Les influences de chacun de ces paramètres pour l'ODH du propane sont détaillées ci-dessous.

III.2.1. Effet du support

Divers oxydes ont été employés pour supporter la phase active VO_x . Les supports basiques, de type MgO , Bi_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , conduisent à de meilleures sélectivités vis à vis des alcènes que les supports oxydes acides [79,80]. En effet, les espèces VO_x sont elles-même acides et sont donc peu dispersées sur des supports acides, du fait de leurs faibles interactions. Khodakov et coll. [81] ont étudié l'influence des supports Al_2O_3 , SiO_2 , HfO_2 , TiO_2 et ZrO_2 sur la structure et le comportement catalytique des espèces VO_x en ODH du propane. Ils ont démontré que les espèces VO_x déposées sur ZrO_2 offrent une meilleure activité que sur le support SiO_2 . Les autres supports présentent des activités intermédiaires ($\text{TiO}_2 > \text{HfO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$). L'activité des catalyseurs est aussitôt reliée à la dispersion des espèces VO_x , elle-même liée à leur basicité. Ainsi, la présence d'espèces polymériques (reconnues pour être les plus actives en ODH), sera favorisée sur les supports dits "basiques". Sur SiO_2 (support le plus acide), aux faibles teneurs ($4 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$), inférieures à celles requises pour la monocouche ($7,5 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$), des cristallites de V_2O_5 sont observées, lesquelles sont reconnues pour diminuer l'activité des catalyseurs.

III.2.2. Effet de la teneur en phase active VO_x

Le caractère acido-basique des supports oxydes influence fortement la dispersion des VO_x en surface, et par conséquent l'activité des catalyseurs. La dispersion des VO_x , pour un même support est aussi largement influencée par la teneur. Monaci et coll. [74] ont préparé des catalyseurs de type $\text{VO}_x/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ possédant différentes quantités de vanadium. Ils ont démontré que jusqu'à la monocouche (espèces polymériques), la conversion et la sélectivité augmentent, puis diminuent aux fortes teneurs (au-delà de la monocouche). Ceci s'explique par le fait que les sites actifs sont de moins en moins accessibles. Un catalyseur présente un optimum entre la conversion et la sélectivité lorsqu'il ne contient pas la présence simultanée d'espèces non-isolées et octaédriques. D'après leurs résultats, la teneur en VO_x nécessaire à l'obtention d'un optimum conversion/sélectivité correspond à environ une monocouche de VO_x sur TiO_2 . Cette monocouche est principalement constituée d'espèces polymériques.

Khodakov et coll. [82] ont testé l'ODH du propane en propène sur VO_x/ZrO_2 . Comme pour les catalyseurs VO_x/TiO_2 , la sélectivité vis-à-vis du propène augmente de 35 % à 80 % lorsque la densité d'espèces VO_x passe de 1 à $10 \text{ VO}_x/\text{nm}^2$. Les faibles sélectivités observées pour des teneurs en VO_x inférieures à la monocouche, s'expliquent par la formation de CO_x . Aux fortes teneurs, la conversion du propane est faible car les espèces VO_x (présentes sous

forme de cristallites de V_2O_5), sont moins réductibles. Le meilleur compromis sélectivité/conversion suggère un recouvrement complet de la surface de ZrO_2 par des espèces VO_x polymériques. La réductibilité des espèces VO_x dépend donc de la nature de ces espèces (isolées, polymériques, cristallites).

III.2.3. Ajout de dopants

De nombreuses publications traitent de l'effet d'ajout de métaux alcalins, en particulier du potassium, sur la structure et les propriétés catalytiques des catalyseurs de type VO_x/TiO_2 [83-86] pour l'ODH du propane. Il a été démontré que l'addition de faibles quantités de Li, K, Rb sur ce type de catalyseurs diminue la conversion du propane, mais augmente la sélectivité en propène à iso-conversion et à température égale. L'augmentation de la sélectivité par ajouts de métaux alcalins dans le système catalytique VO_x/TiO_2 suit l'ordre ci-dessous :

$$\text{non promu} < \text{Li} < \text{K} < \text{Rb}$$

L'acidité des catalyseurs décroît et la basicité augmente suivant la même séquence. La modification des propriétés acido-basiques des catalyseurs a pour effet de faciliter la désorption des molécules de propène, et ainsi prévenir de leur oxydation en CO_x . La diminution de l'activité selon l'ordre inverse à la séquence précédente est causée par le blocage des sites actifs par les cations alcalins. L'effet devient plus prononcé lorsque le rayon ionique des promoteurs augmente. Ainsi, Rb qui favorise le plus la sélectivité en propène, possède aussi le plus gros rayon ionique.

Le tableau 1 regroupe les différents effets et modifications de la phase active VO_x sur TiO_2 .

Tableau 1. Effet de K sur la structure de vanadium supporté.

Catalyseur	K/V	Methode	Effet du potassium	référence
VO_x/TiO_2	0.1-1.4	Raman RMN ^{51}V	Augmente la longueur de V=O	[87,88]
$VO_x/KTiO_2$	0.7	RMN ^{51}V XPS	Formation de KVO_3 , diminution de la densité électronique de V Faible pourcentage de V=O espèces polymériques	[89,90]
VO_x/TiO_2	0.1	XPS	Diminution du rapport V/Ti	[91]
VO_x/TiO_2	0.19	Raman XPS RMN ^{51}V HRTEM	Formation de KVO_3	[92]

L'ion K^+ et la valeur de son énergie de liaison par mesure XPS [93] suggère la formation de liaisons V-O-K pouvant aller jusqu'à la formation de KVO_3 . La Figure 7 présente un modèle schématique des catalyseurs avec et sans K [94].

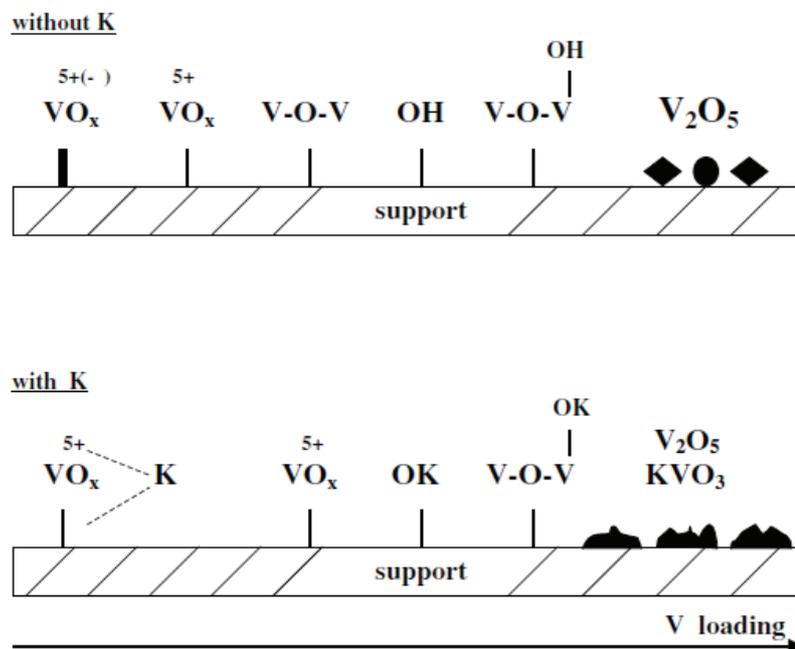


Figure 7 : Modèle schématique des catalyseurs oxyde de vanadium avec et sans potassium: VO_x , les espèces monomériques; $V-O-V$, espèces polymères [94]

IV. Test catalytique et procédures

IV.1. Schéma du montage expérimental.

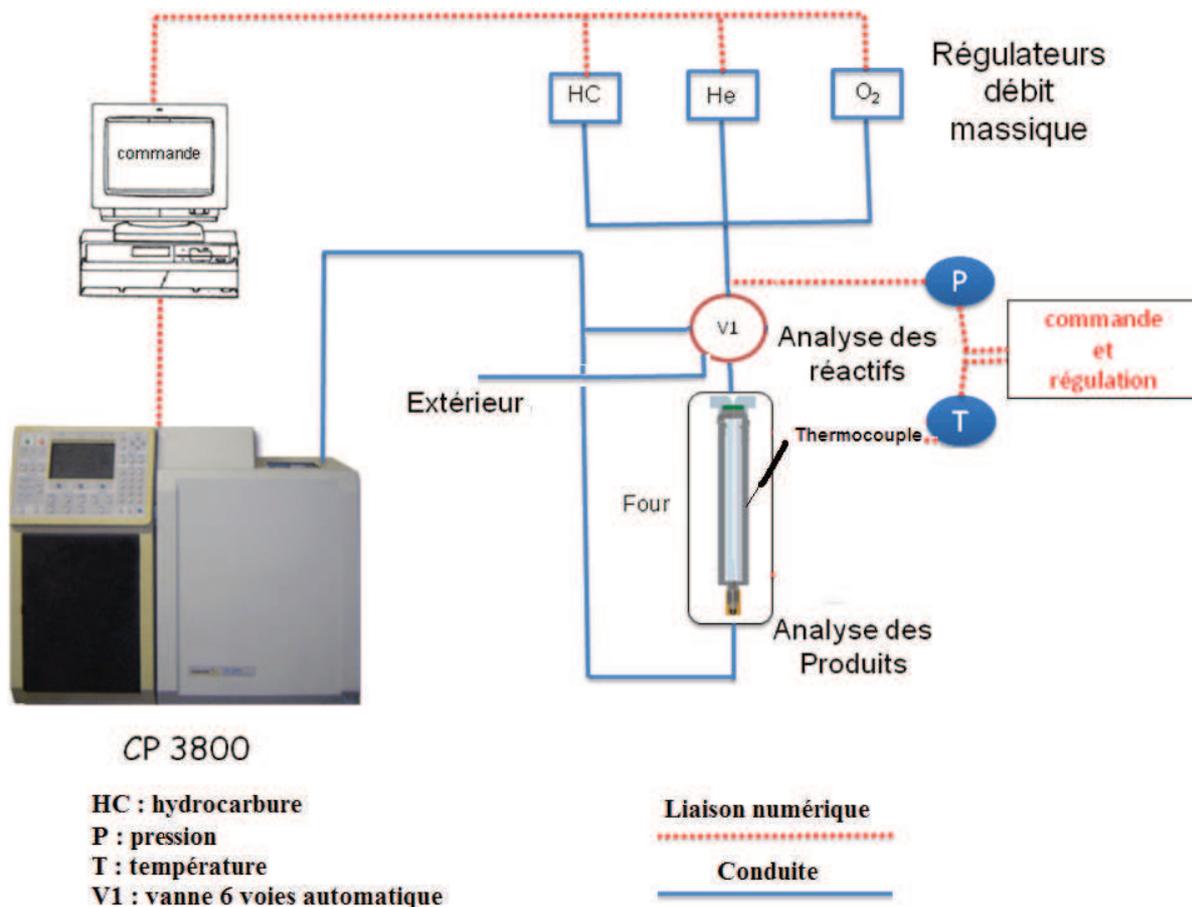


Figure 8. Schéma du bâti expérimental

IV.2. Informations techniques

Les gaz de débit massique (Brooks Instrument B.V) fixé sont dirigés vers le réacteur par une conduite chauffée par un cordon chauffant à 100°C. La pression au sein du bâti est fixée à 1 bar et est régulée par un baromètre type KELLER. Le réacteur est placé dans un four dont la température est mesurée par des thermocouples placés sur la paroi externe du réacteur de type chromel-alumel et contrôlée par un boîtier EARLY (Figure 8).

La composition du gaz à l'entrée et à la sortie du réacteur est analysée en continu par un chromatographe en phase gazeuse (Varian – CP-3800) possédant deux détecteurs, un TCD (thermal conductivity detector) et un FID (flame ionic detector).

La partie GC/TCD est équipée de deux colonnes remplies (Haysesep Q, et tamis moléculaire 5Å Molsieve 13x). Les deux colonnes sont en série et maintenues à une pression de 50 psi. Le tamis moléculaire peut être isolé dans une boucle fermée à l'aide d'une vanne 6 voies. Le volume de la boucle d'injection est de 1 mL.

L'analyse se déroule en deux temps. De 0 à 9 min les deux colonnes sont mises en série, ce qui permet de séparer sans difficulté O₂ et N₂, et CO. De 9 à 30 min le tamis moléculaire est ensuite isolé pour évacuer CO₂, le propane et le propène sans risque d'altération.

La partie GC/FID est équipée d'une colonne capillaire (CP-Sil 5 CB : 60 m * 0.32 mm, df = 8 µm). La pression est fixe tout au long de l'analyse (50 psi, avec un split de 50%), le volume de la boucle d'injection est de 250 µL.

L'échantillon gazeux est injecté par une vanne 6 voies (V-1 sur schéma Figure 9) dans la colonne du chromatographe et est analysé soit avant (test amont), soit après le réacteur (test aval). Les différents composants du gaz peuvent être séparés et identifiés par leurs temps de rétention (Table 2).

Table 2. Temps de rétention des réactifs et produits

Détecteur	TCD				FID	
Gaz	Oxygène	Azote	CO	CO ₂	Propane	Propène
Temps (min)	4,10	4,42	6,00	12,84	6,37	10,61

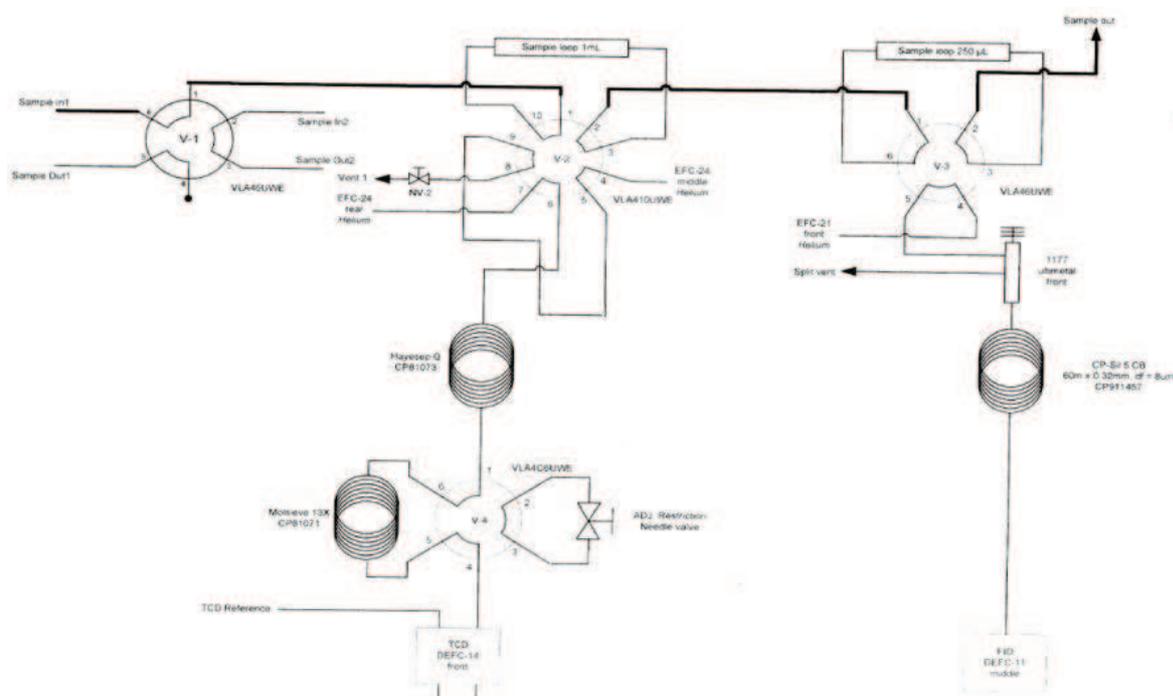


Figure 9. Schéma de séparation chromatographique utilisé pour l'analyse des gaz

La quantification des espèces est réalisée par l'aire des pics du chromatogramme, l'azote étant l'étalon. En calculant la concentration de gaz, on considère si le gaz est un réactif (oxygène, propane) :

$$C_i = C_i^0 (A_i/A_{N_2}) / (A_i^0/A_{N_2}^0)$$

Si le gaz est un produit (CO, CO₂, propène) :

$$C_i = C_{N_2} (1/f_{s_i}) * (A_i/A_{N_2})$$

où C_i est la concentration de l'espèce i (amont ou aval), C_i^0 est sa concentration initiale, A_i est l'aire du pic de l'espèce i . Le facteur de réponse f_{s_i} par rapport à l'azote est déterminé avant test par injection du gaz i de concentrations différentes correspondant à des aires différentes, puis on trace une courbe de l'aire en fonction de la concentration du gaz i :

$$Y_i = k_i * C_i$$

où C_i est la concentration de gaz i , Y_i est l'aire du pic. Donc f_{s_i} peut être calculé par :

$$f_{s_i} = k_i / k_{N_2}$$

IV.3. Définitions

Le temps de passage τ (exprimé en minutes) est calculé par la formule suivante:

$$\tau = \left(\frac{\text{Volume de lit catalytique}}{\text{Débit volumique total}} \right)$$

et la vitesse volumique horaire (VVH) s'exprime en $L h^{-1} g_{cat}^{-1}$ (volume ramené à température et pression normales).

La conversion X_i du réactif i est exprimée par :

$$X_i = (C_i^0 - C_i) / C_i^0, \text{ où } C_i \text{ et } C_{i0} \text{ sont les concentrations molaires au temps } t \text{ et } t = 0$$

La sélectivité S_j et le rendement ρ_j en produit j sont exprimés par :

$$S_j = C_j / \sum C_j$$

$$\rho_j = X_i * S_j$$

IV.3. Conditions opératoires

Les catalyseurs (poudres ou mousses) placés dans le réacteur ont été pré-traités sous $O_2/He = 21/79$ à 400°C pendant une nuit, puis la température a été ramenée à 200°C avant chaque série d'expériences.

Le mélange réactionnel gazeux est constitué d'air et de propane dilués dans He. La composition suivante a été maintenue constante He:air:C₃ = 82,5 : 12,5 : 5,0 (% vol.). Le débit total est 100 mL.h⁻¹. La gamme de température utilisée est comprise entre 300°C et 500°C par paliers de 25°C, avec une vitesse de chauffage de 12,5 °C.min⁻¹. La durée de palier est 30 min.

L'essentiel des expérimentations catalytiques a été fait en utilisant environ 200 mg de masse active (poudre ou mousses chargées de catalyseur VO_x/TiO₂), ce qui, avec le débit total de 3.6 L.h⁻¹, correspond à une vitesse volumique horaire VVH = 30 stpL h⁻¹ g_{cat}⁻¹. Une valeur moitié de la VVH a été aussi utilisée dans la dernière partie de ce travail.

V. Résultats catalytiques

Les tests catalytiques ont été effectués sur des catalyseurs composites contenant la même teneur en vanadium fixée à 2 monocouches théoriques, valeur utilisée dans les travaux précédents [95]. Pour alléger la présentation des résultats catalytiques la nomenclature suivante a été adoptée (Tableau 3). Cette phase active 2MC VO_x (simplifié : V) a été préparée en utilisant deux précurseurs différents, NH₄VO₃ (précurseur 1) ou VO(OiPr)₃ (précurseur 2) (cf. Chap. 3, §III.1.1). De plus l'oxyde de titane a subi un lavage (L) ou non, avant dépôt de V1 (cf. Chap. 3, §III.1.2). Enfin le catalyseur a été utilisé en poudre (P) ou déposé sur mousse (M), cette dernière ayant été protégée par une couche de silice (S) ou non.

Tableau 3. Nomenclature simplifiée.

Substrat	Poudre		Mousse métallique	Protection SiO _x	Sans protection
Symbole	P		M	S	-
Phase active	TiO ₂ non lavé	TiO ₂ lavé	2 mono couches VO _x	Précurseur NH ₄ VO ₃	Précurseur (VO(OiPr) ₃)
Symbole	Ti	TiL	V	1	2

Par exemple le catalyseur en poudre 2MC VO_x préparé à partir du précurseur (NH₄VO₃) et déposé sur TiO₂ lavé s'écrira **PTiLV1**, alors qu'une mousse protégée par SiO_x recouverte de TiO₂ lavé sur lequel 2 MC VO_x préparé avec le précurseur VO(OiPr)₃ ont été déposées s'écrira **MSTiLV2**.

V.1. Catalyseurs VO_x/TiO₂ en poudre

V.1.1. Influence du réacteur à lit fixe utilisé pour les poudres PTiV1

Nous avons d'abord étudié le comportement du catalyseur **PTiV1** (poudre, préparé avec NH₄VO₃) dans deux réacteurs à lit fixe en inox différant par les dimensions. Les caractéristiques géométriques sont reportées dans le Tableau 4. Le réacteur 2 (R2) est celui qui a été utilisé ensuite pour insérer les mousses.

Tableau 4. Caractéristiques des deux réacteurs à lit fixe

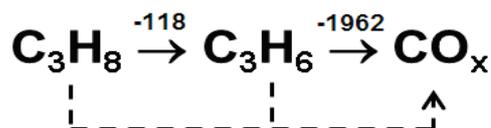
Réacteur	Longueur (cm)	Diamètre interne (cm)	Volume total (cm ³)	Volume du lit catalytique (cm ³)	Temps de contact τ (s)
R1	7	1,2	7,9	1	0,6
R2	12	1,6	24,1	2,8	1,2

Une même quantité (0,2 g) de catalyseur **PTiV1** de granulométrie 200 μm a été mélangée avec 1 g de SiC en grains de 250 μm, et le volume mort a été rempli de grains de SiC plus gros (ca. 1 mm). Les mêmes conditions opératoires ont été utilisées (débit total 100 mL.min⁻¹, C₃/O₂ = 2, vitesse volumique horaire VVH = 30 stpL h⁻¹ g_{cat}⁻¹), mais le temps de contact τ calculé pour le lit catalytique est différent dans les deux réacteurs.

➤ Evolution générale des propriétés avec la température

La Figure 10 présente la sélectivité en propène SC₃₌ en fonction de la conversion du propane X_{C3} pour PTiV1 chargé dans le réacteur 1 et dans le réacteur 2. Les valeurs ont été obtenues en faisant varier la température externe de 300 à 500°C. La sélectivité décroît quand la conversion augmente, ce qui est conforme à nos travaux antérieurs [95], et à toutes les observations de la littérature.

Cette évolution provient du schéma réactionnel parallélo-consécutif :



La quantité totale d'hydrocarbures C₂ et en acétaldehyde, acroléine, et acides acétique et acrylique est inférieure à 1 mol%.

➤ Comparaison des performances dans R1 et R2

Pour R1, la sélectivité en propène $S_{C_3=}$ passe de 64 à 14 mol% en augmentant la température seulement de 100°C, pendant que la conversion croît de 2 à 14 mol%. La conversion de l'oxygène X_{O_2} atteint 71 mol% à 500°C.

Le même type de comportement est observé lorsque la même quantité (0,2 g) de poudre diluée par SiC est chargée dans R2. Cependant, la sélectivité décroît beaucoup plus faiblement avec l'augmentation de la température pour une même gamme de conversion, et ceci bien que $X_{O_2} = 93$ mol% à 500°C.

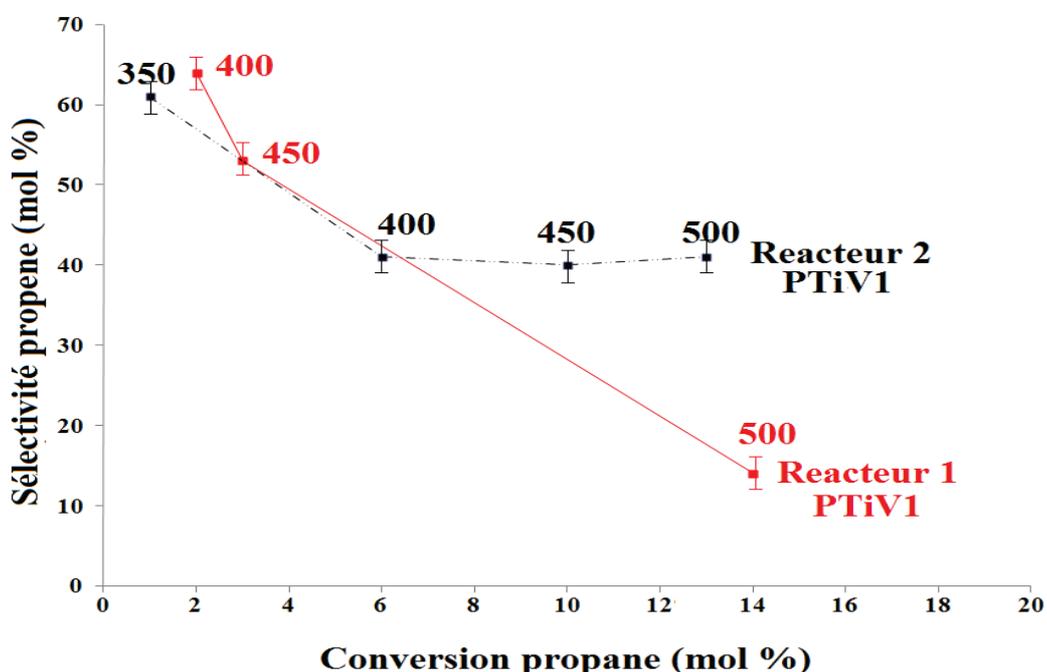


Figure 10. Sélectivité en propène en fonction de la conversion du propane pour un catalyseur PTiV1 placé dans le réacteur R1 ou dans le réacteur R2.

➤ Indicateur de transfert de chaleur

La variation de la sélectivité $\Delta S_{C_3=}$ en fonction de la conversion ΔX_{C_3} pour la même variation de température appliquée (100 °C) a été considérée comme un indicateur approximatif permettant de comparer les performances catalytiques et de mettre en valeur l'existence des gradients thermiques dus à l'exothermicité de la réaction. En effet il ne faut pas oublier que moins le catalyseur est sélectif, plus l'exothermicité augmente car les

variations d'enthalpie respectives des réactions propane-propène et propène-CO₂ (par exemple, et à 25°C) sont $\Delta H^{\circ}_{298} = -118$ et -1926 kJ.mol⁻¹.

En faisant une comparaison grossière de la valeur absolue de la «pente» $P = |\Delta S_{C_3}/\Delta X_{C_3}|$ pour $\Delta T = 100^{\circ}\text{C}$, on constate que cette pente P est beaucoup plus forte ($P = 4.2$) dans R1 que dans R2 ($P = 0,4$) (Figure 10).

➤ Interprétation

La différence de pente $P = |\Delta S_{C_3}/\Delta X_{C_3}|$, comme la différence de sélectivité à iso-conversion (par exemple à $X_{C_3} = 12-13$ mol%) ne peuvent pas être attribuées à la VVH qui est la même, ni même au temps de contact τ . En effet ce dernier étant deux fois plus petit dans le cas de R1, la sélectivité devrait y être supérieur.

Par contre la vitesse des gaz (qui dépend de la section du réacteur) est plus grande dans R1 ($\varnothing 1,2$ cm) que dans R2 ($\varnothing 1,6$ cm), ce qui conduit à une augmentation du coefficient de transfert de chaleur (+30%). Cependant cette augmentation n'est pas suffisante pour établir un équilibre entre les aires d'échange A, et le rapport A_{R2}/A_{R1} est d'environ 4,2 [96]. En raison de l'exothermicité de la réaction d'ODP, les températures dans le centre du réacteur 1 sont donc plus élevées que celle en réacteur 2, d'où la diminution plus rapide de la sélectivité lorsque la température augmente. La plus faible pente P dans R2 peut donc être directement corrélée à des gradients thermiques plus faibles, dus à un transfert de chaleur radial amélioré. Cette amélioration est aussi probablement liée à la quantité relative de SiC, qui est environ 4 fois plus grande dans le lit catalytique de R2 que dans R1, d'où un transfert de chaleur gaz/grains amélioré.

Par la suite le **réacteur 2 a été choisi** pour l'ensemble des tests catalytiques avec poudres et mousses catalytiques.

V.1.2. Influence du potassium dans le support TiO₂.

La comparaison des performances du catalyseur PTiV1 avec celles de PTiLV1 (TiO₂ après lavage) aux trois températures 400, 450 et 500°C est portée sur la Figure 11 (même dilution avec SiC, réacteur 2). La sélectivité est remarquablement constante (ca. 42 mol%) . Par contre l'activité et la sélectivité sont fortement augmentées lorsque TiO₂ a été lavé, ce qui correspond à l'élimination (ou à la forte diminution) de l'ion potassium K⁺, en accord avec la

littérature [94]. A 400°C par exemple, le rendement en propène est ainsi de 3 mol % comparé à 2 mol % lorsque le potassium n'a pas été éliminé.

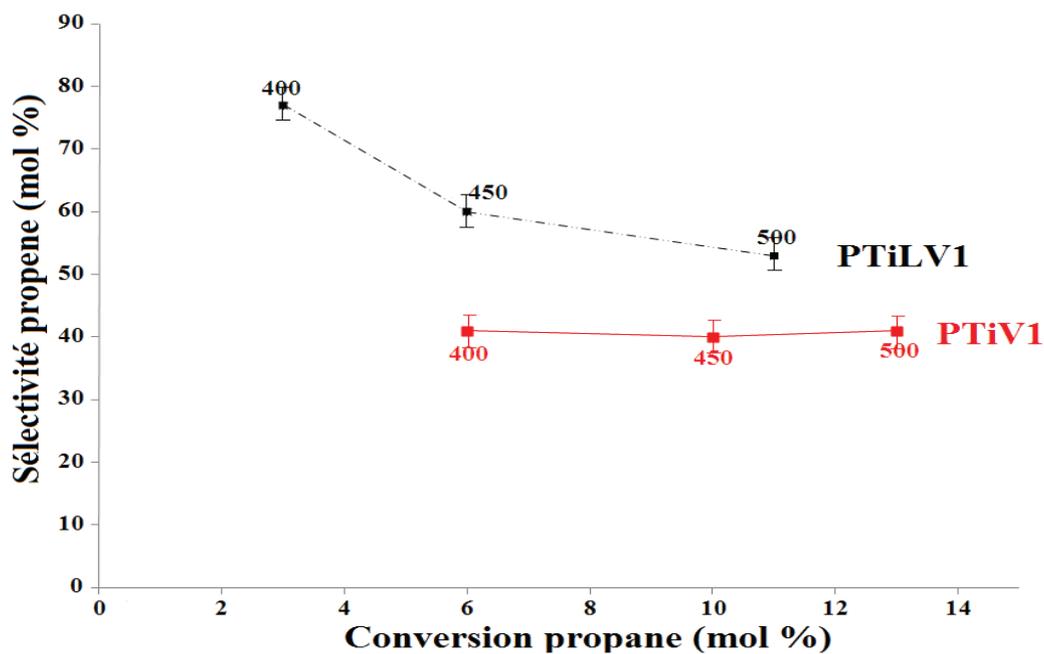


Figure 11. Sélectivité en propène en fonction de la conversion du propane sur catalyseur poudre PTiLV1 et PTiV1 (support TiO₂ lavé et non lavé, respectivement)

V.1.3. Influence du précurseur de VO_x déposé sur TiO₂.

Les performances selon la méthode de dépôt et la nature du précurseur des VO_x sur un support TiO₂ lavé, PTiLV1 et PTiLV2, sont portées sur la Figure 12. La sélectivité en propane

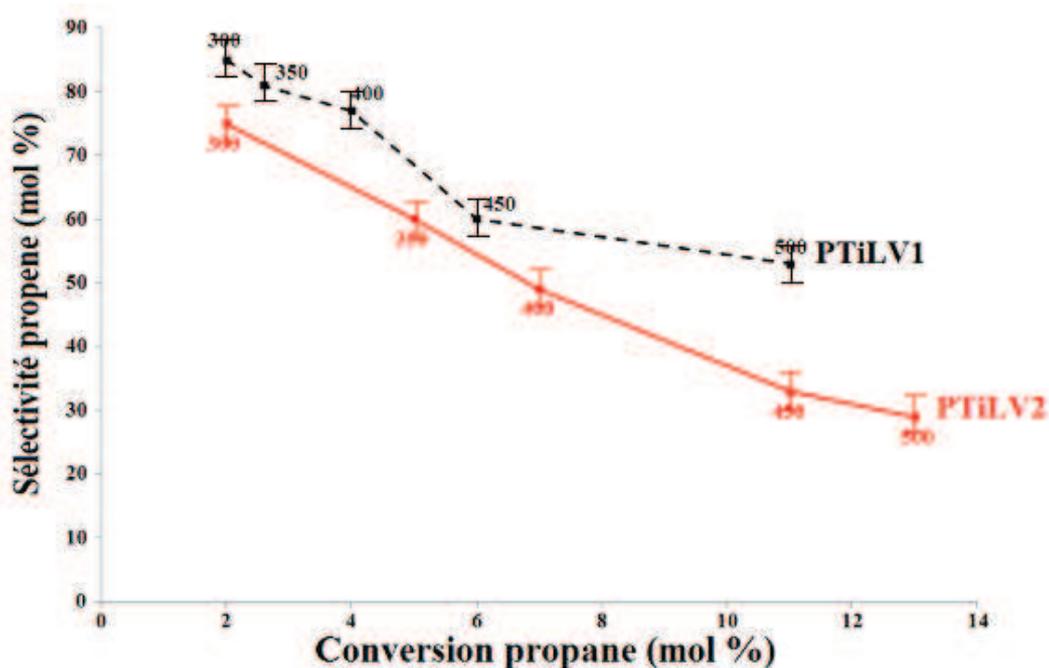


Figure 12. Sélectivité en propène vs. X_{C_3} pour catalyseurs avec TiO_2 lavé selon le précurseur de VO_x : PTiLV1 avec NH_4VO_3 et PTiLV2 avec $VO(OiPr)_3$.

diminue quand la température augmente, mais diminue plus rapidement lorsque le précurseur 2, c'est-à-dire $VO(OiPr)_3$, a été utilisé. La variation du rendement en propène entre 350 et 500°C est de 1,7-1,5 et 6-3,9 mol % pour PTiLV1 et PTiLV2, respectivement. Ces résultats sont donc en accord avec la littérature qui considère que NH_4VO_3 est le meilleur précurseur.

V.2. Catalyseurs VO_x/TiO_2 sur mousse

Les propriétés catalytiques des catalyseurs VO_x/TiO_2 (préparés par voie isopropylate) déposés sur mousse inox protégée (MSTiV2, MSTiLV2), et non protégée (MTiV2 et MTiLV2), par un dépôt de silice entre l'inox et le support TiO_2 (lavé ou non lavé), ont été étudiées dans le même réacteur 2 que celui sélectionné au § V-1 précédent. Quatre cylindres de mousse (occupant le même volume que le catalyseur en poudre avec SiC) ont été placés dans le réacteur 2 et le volume mort au-dessus a été comblé comme précédemment par des grains de SiC (Figure 13). Chaque cylindre portant 50 mg de catalyseur, la masse totale de phase active est 0,2 g, ce qui permettra ultérieurement de comparer les performances des mousses à celles des poudres à iso-masse active.

Les résultats seront décrits de façon à mettre en valeur, 1) l'influence du lavage de TiO_2 , 2) l'influence de la couche de protection (SiO_2). Ensuite les propriétés catalytiques des mousses seront comparées entre elles, et enfin elles seront comparées à celles des poudres.

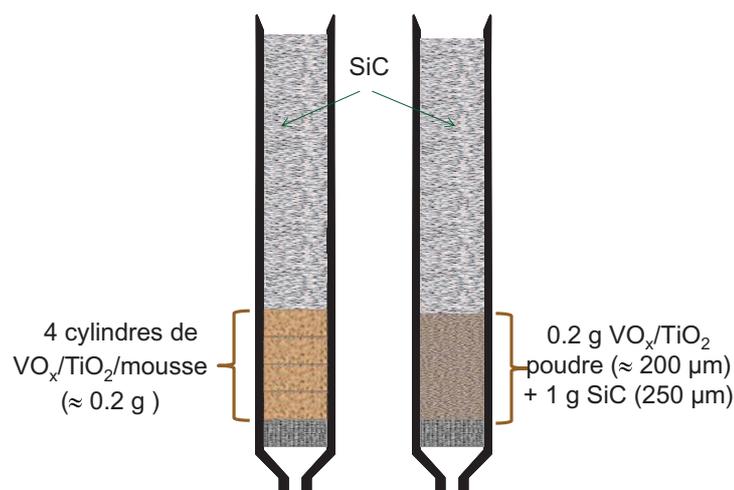


Figure 13. Schéma du réacteur 2 contenant les mousses recouvertes (gauche) ou la poudre (droite) de catalyseur VO_x/TiO₂.

On peut déjà noter que le **comportement général des catalyseurs déposés sur mousse est le même que celui des poudres** : la sélectivité en propène diminue quand la température, et donc la conversion du propane, augmentent. Le dépôt sur substrat structuré n'a donc pas modifié le schéma réactionnel de façon notable, les mêmes produits (propène et eau) et sous-produits (CO_x) sont obtenus.

V.2.1. Mousses non protégées MTiV2, MTiLV2 : influence du potassium dans le support TiO₂

De façon générale, le lavage du support pour éliminer K est favorable puisqu'avec MTiLV2 la conversion, comme la sélectivité, sont supérieures aux valeurs observées lorsque TiO₂ n'est pas lavé (MTiV2), et ce à toutes les températures (Figure 14). Le même effet qu'avec les poudres est observé. Par exemple à 400°C, X_{C3} = 63 et S_{C3=} = 4 mol% pour MTiLV2, vs. X_{C3} = 49 et S_{C3=} = 3 mol% pour MTiV2. En règle générale aussi, et comme dans le cas des poudres, la sélectivité en sous-produits CO_x varie en raison inverse de celle du propène (*vide supra*), et est liée à la conversion de l'oxygène O₂.

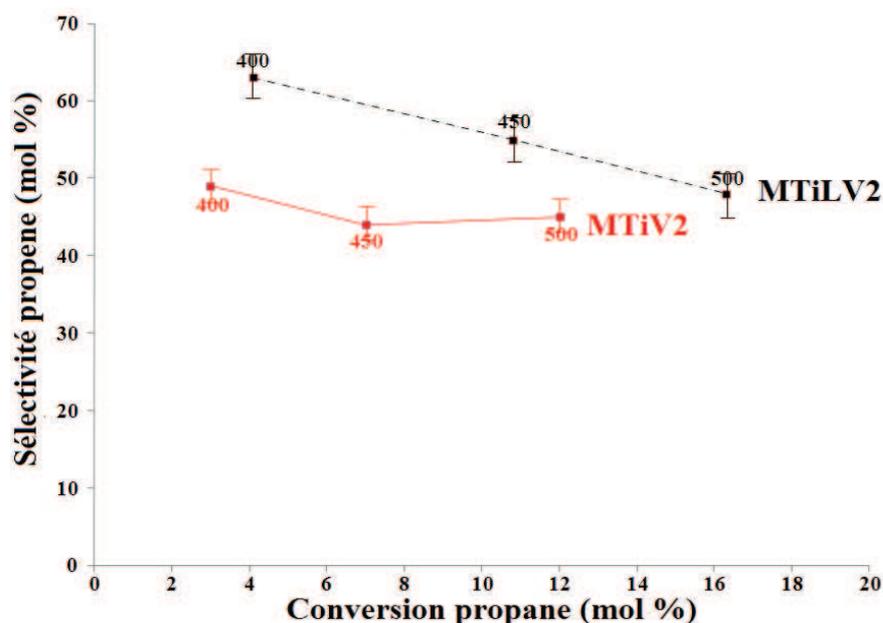


Figure 14. Influence du lavage du support TiO_2 sur la sélectivité en propène en fonction de la conversion du propane pour les catalyseurs mousse non protégée (MTiV2 et MTiLV2).

V.2.2. Mousses protégées MSTiV2, MSTiLV2 : influence du potassium dans le support TiO_2 .

De nouveau, l'élimination du potassium conduit à des catalyseurs plus actifs et sélectifs (Figure 15). En particulier la gamme des conversions est plus grande pour une même variation de température imposée. Ici la conversion du propane à 500°C sur une mousse à TiO_2 lavé (MSTiLV2) est deux fois plus forte que pour MSTiV2. La sélectivité est un peu plus faible ($S_{C_3} = 49$ vs. 52 mol%), ce qui est en accord avec la conversion de l'oxygène qui est entièrement consommé à 500°C pour MSTiLV2 (Figure 16). La conversion maximum est aussi la plus forte ($X_{C_3} = 21,7$ mol%) par rapport à $X_{C_3} = 16,7$ mol% observée lorsque la mousse n'était pas protégée. Par conséquent il semble que la présence de la couche de protection SiO_x permet d'augmenter l'activité catalytique.

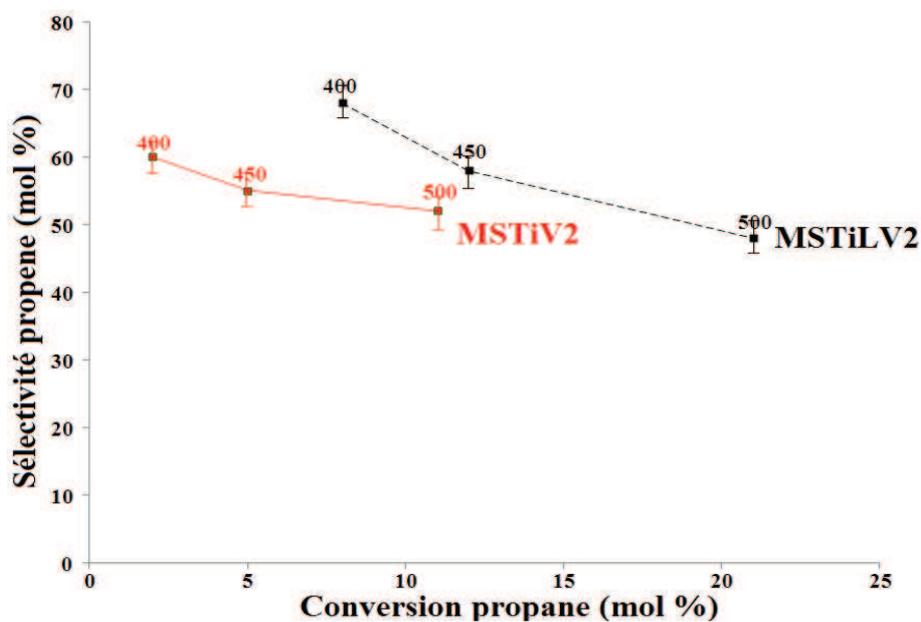


Figure 15. Influence du lavage du support TiO_2 sur la sélectivité en propène en fonction de la conversion du propane pour les catalyseurs mousse protégée par la silice (MSTiV2 et MSTiLV2).

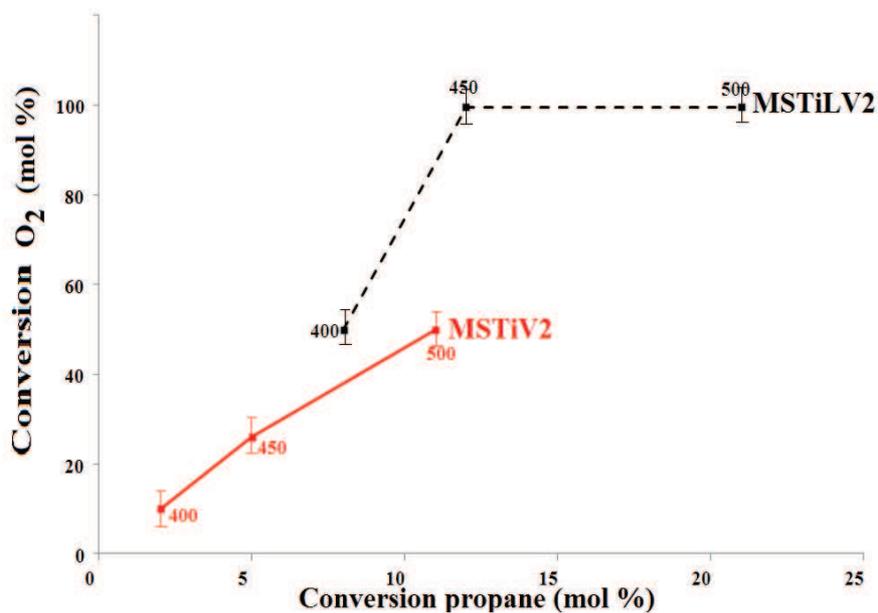


Figure 16. Influence du lavage du support TiO_2 sur la conversion de O_2 vs. X_{C_3} pour les catalyseurs mousse protégée par la silice (MSTiV2 et MSTiLV2).

V.3. Comparaison des performances des mousses et des poudres : effets dus à la structuration

V.3.1. Comparaison de MTiV2, MSTiV2 et PTiV2

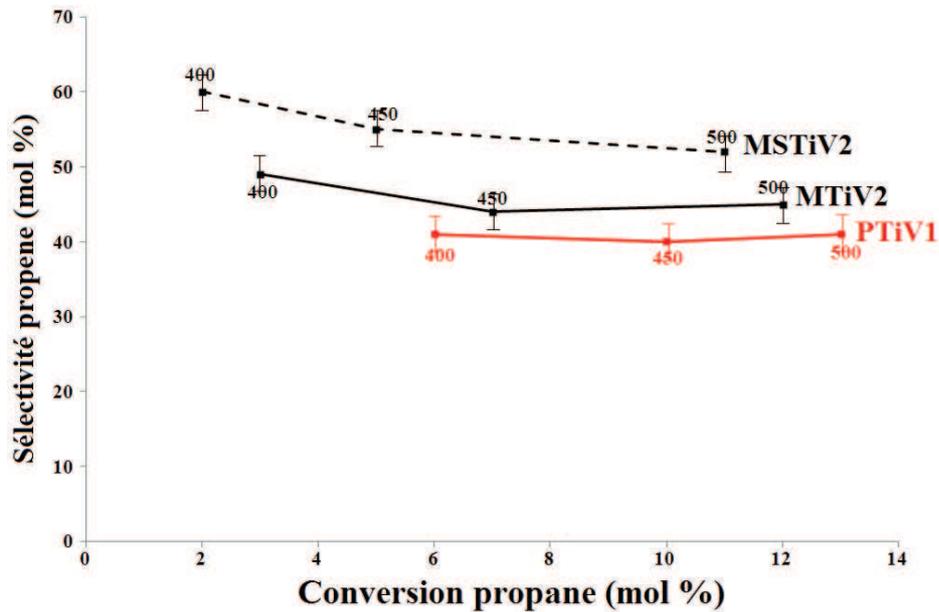


Figure 17. Comparaison des performances des mousses (protégée MSTiV2 et non protégée MTiV1) et poudre (PTiV1) (support non lavé). Sélectivité en propène en fonction de la conversion du propane

Les performances catalytiques des mousses protégées ou non, MTiV2 et MSTiV2, sont comparées avec celles du catalyseur en poudre PTiV1 (TiO_2 non lavé, même masse catalytique) sur la Figure 17. Pour la même température de consigne, la conversion diminue selon la série $P > M > MS$, mais la sélectivité augmente pour cette même série ($P < M < MS$). Cela signifie que l'augmentation de l'activité est liée à l'augmentation de CO_x et de la conversion de O_2 . Cette conversion est faible quand on compare PTiV1 et MSTiV2 quelle que soit la température. De plus, lorsque la mousse est protégée par la couche de silice (MS vs. M), la sélectivité est de 10 à 7 % supérieure.

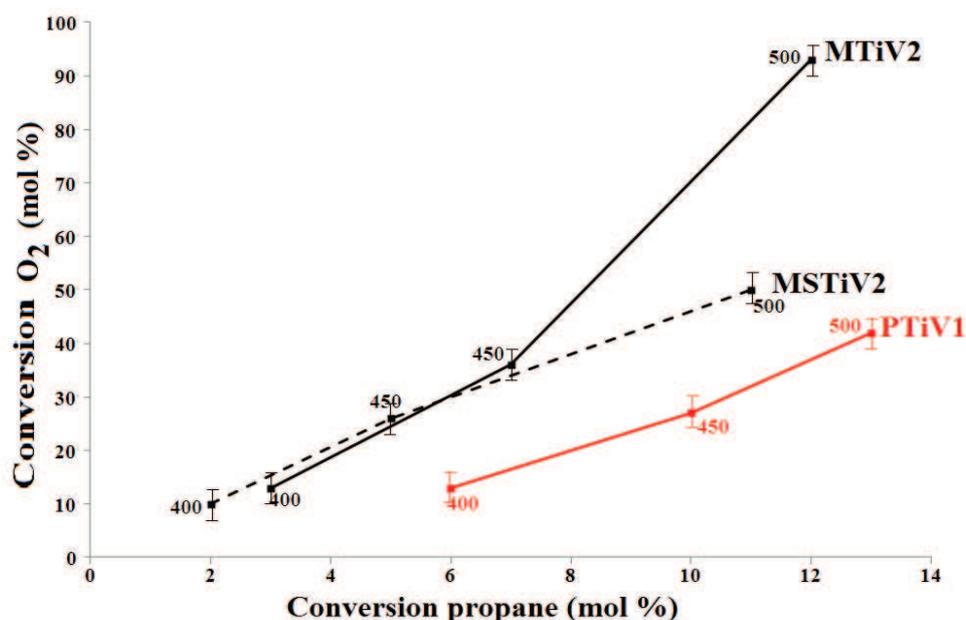


Figure 18. Comparaison des performances des mousses (protégée MSTiV2 et non protégée MTiV2) et poudre (PTiV1) (support non lavé). Conversion de O₂ en fonction de la conversion du propane

La supériorité des mousses par rapport aux poudres est de nouveau observée lorsque le potassium a été éliminé du support TiO₂ (Figure 19). Sauf à 400°C, la sélectivité et l'activité de MSTiLV2 et MTiLV2 sont toujours nettement supérieures à celles observées pour la poudre PTiLV2, et de nouveau la mousse protégée est plus efficace que le non protégé. Le rendement à 500°C en propane passe de 7,08 à 10,1 mol%, soit une **augmentation de ca. 23% ce qui est considérable** pour cette réaction d'ODHP.

Les performances du catalyseur en poudre PTiLV1 préparé avec le précurseur 1 (NH₄VO₃) sont aussi présentées pour comparaison, et l'on voit que les rendements en propène sont toujours inférieurs à ceux obtenus avec les mousses, bien que la phase active ait été préparée par imprégnation. Rappelons que cette méthode conduit à de meilleurs rendements que le greffage (précurseur 2) (cf. Figure 12).

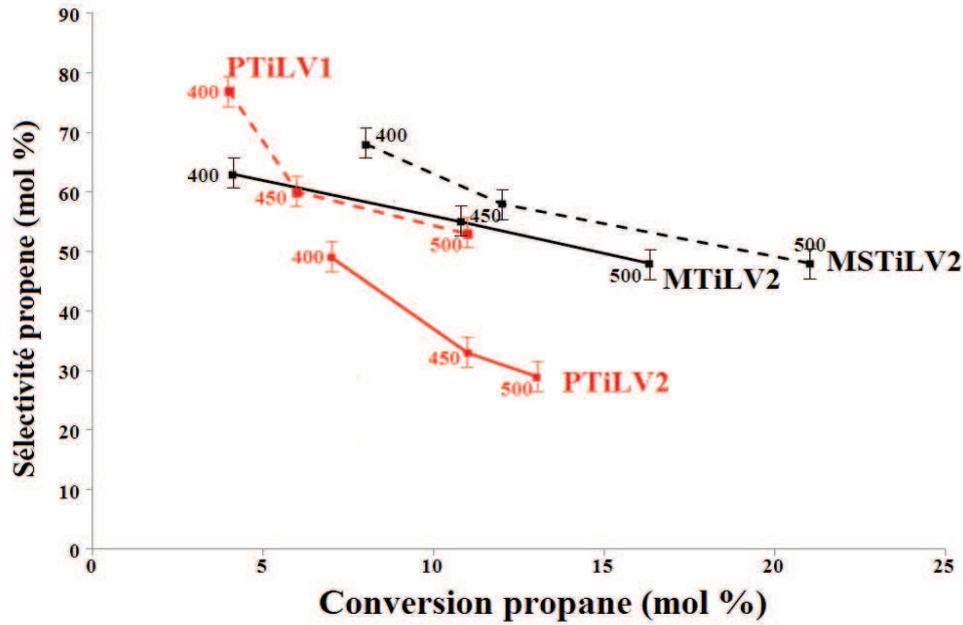


Figure 19. Comparaison des performances des mousses (protégée MSTiV2 et non protégée MTiV2) et poudres (PTiV2, (support non lavé, et PTiV1, précurseur métavanadate).

V-3.2 Evolutions des sous-produits CO et CO₂:

Pour compléter ces observations, la sélectivité en sous-produits CO_x a été portée en fonction de la conversion pour l'ensemble des catalyseurs mousses et poudres (Figures 20 et 21).

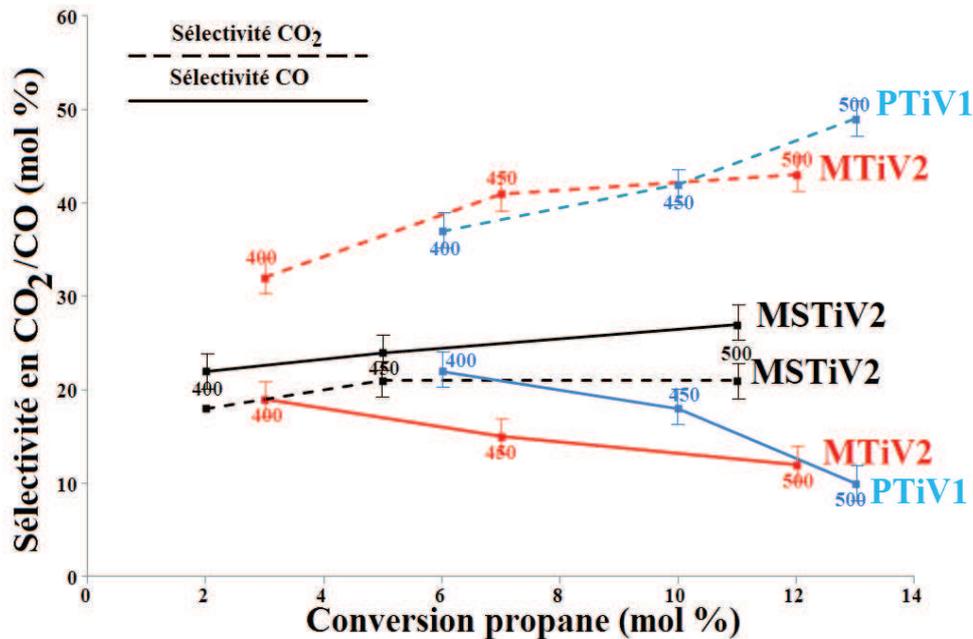


Figure 20. Sélectivités en CO (trait plein) et CO₂ (trait hachuré) en fonction de la conversion du propane pour les catalyseurs mousses et poudres (précurseurs 1 et 2).

- Comparaison pour TiO₂ non lavé (Figure 20) : La production de CO₂ est considérablement plus faible lorsque la mousse est protégée (15-20 mol% en moins). La même tendance (en plus faible) est observée avec CO, dont la sélectivité diminue au profit de celle en CO₂ lorsque la température augmente. La sélectivité en CO₂ avec la mousse non protégée (VO_x préparé par greffage) suit la même tendance que pour la poudre dont la phase active VO_x a été préparée de la « meilleure » façon (imprégnation).
- Comparaison pour TiO₂ lavé ou non (Figure 21) : Par rapport à MTiLV2, on constate que les sélectivités en CO et en CO₂ sont les plus faibles pour la mousse protégée MSTiLV2 quelle que soit la température, et qu'elles sont plus faibles que pour les poudres (surtout au-dessus de 400°C). Il en est de même lorsqu'une mousse est comparée à la poudre PTiLV1, bien que le précurseur 1 fournisse théoriquement de meilleures performances.

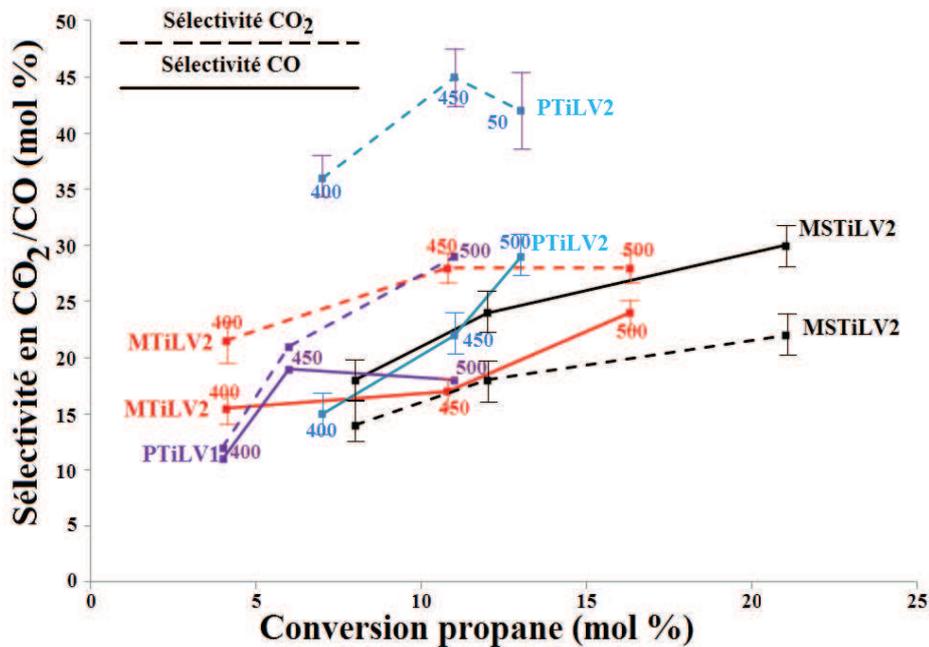


Figure 21. Sélectivités en CO (trait plein) et CO₂ (trait hachuré) en fonction de la conversion du propane pour les catalyseurs mousses et poudres (TiO₂ lavé, précurseurs 1 et 2).

V.3.3. Effet du temps de contact

L'augmentation du temps de contact correspondant à $VVH = 15 \text{ stpL h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ (2^* MSTiLV2 et 2^* PTiLV2) conduit à l'augmentation de la conversion du propane avec tous les échantillons (TiO₂ lavé, précurseur 2) sans exception (Figure 22), comme il était attendu, mais aussi à la diminution de la sélectivité en propène. L'évolution $S_{C_3} = f(X_{C_3})$ est remarquablement parallèle en comparant une mousse MS avec une poudre P. Cependant, le fait

d'utiliser une mousse MS dans ces conditions apporte une amélioration, le rendement en propène augmentant de ca. 10 mol% à 500°C.

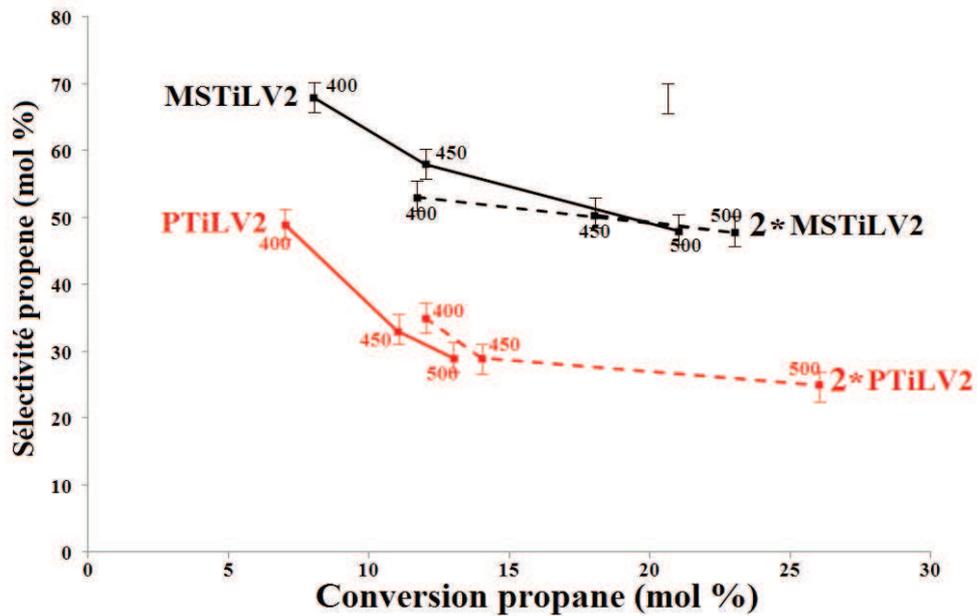


Figure 22. Comparaison des performances des mousses protégées MSTiLV2 et poudres PTiLV2, lorsque le temps de contact est doublé

Sans surprise les sélectivités en CO et CO₂ évoluent en sens inverse (voir par exemple S_{CO2}, Figure 23).

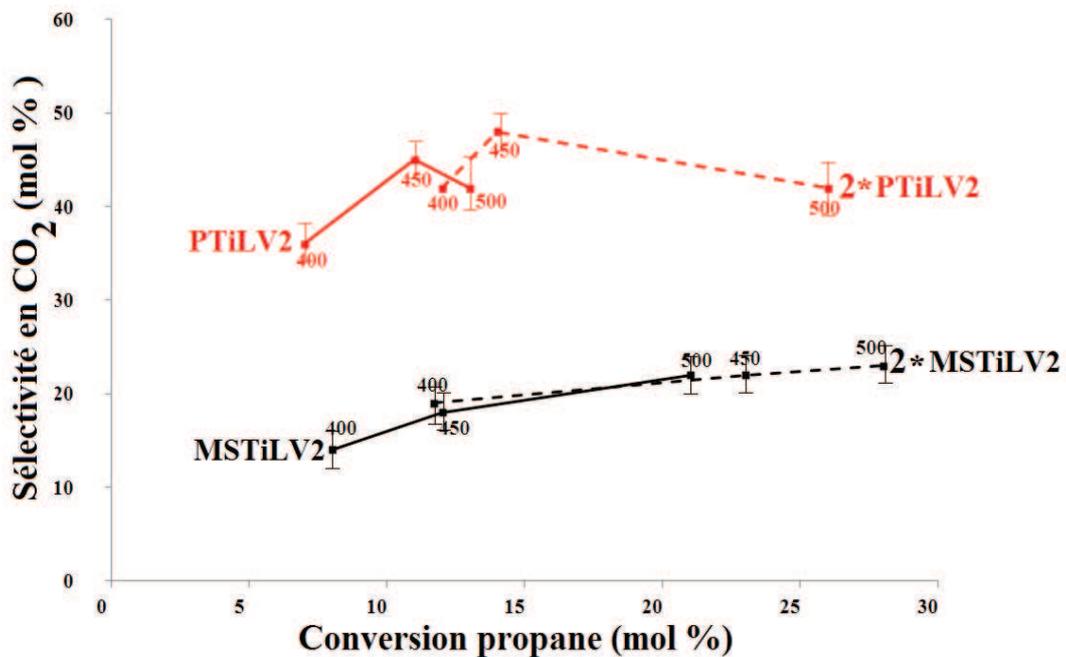


Figure 23. Sélectivités en CO_2 en fonction de la conversion du propane pour les mousses protégées MSTiV2 et poudres PTiV2, lorsque le temps de contact est doublé

V.3.4. Interprétation

Lorsque l'on compare la sélectivité en propène obtenue à paramètres identiques (mêmes composition et charge de catalyseur, mêmes conditions opératoires, dont la VVH), sa valeur est plus grande pour les mousses (quelle que soit la conversion), que pour les grains en lit fixe. La discussion peut être faite en fonction des transferts de matière et de chaleur.

Parmi les trois modes de transfert thermique (convection, conduction, rayonnement) on peut estimer que les deux premiers sont prépondérants (TiO_2 est un oxyde blanc et la température n'est pas très forte). En premier lieu, et bien que la même VVH ait été utilisée, le **temps de passage** des molécules dans la porosité des mousses (taux de vide $\varepsilon = 94\%$) est plus grand que celui dans le lit fixe de particules. Ceci serait donc en faveur d'une augmentation de la formation de CO_2 , ce qui n'est pas observé. A propos du transfert de chaleur par convection (forcée) dans la phase gazeuse, la vitesse des gaz est théoriquement plus faible dans la mousse (porosité plus grande) que dans un lit fixe de particules. Donc si le transfert de chaleur n'était dû qu'à la convection dans la phase gazeuse, la température serait plus forte et la combustion serait favorisée. Reste donc la conduction dans le squelette métallique de la mousse solide (inox), qui seule peut rendre compte du fait que la sélectivité en propène est toujours plus grande. Enfin, on peut noter que le transfert externe entre les parois du réacteur tubulaire et les cylindres de mousse devait être bon, car il a été difficile de les extraire après réaction sans les abîmer.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons comparé les catalyseurs sur mousse avec les catalyseurs en poudre. Il en ressort d'abord que les modifications de la phase active (changement de précurseur) et du support TiO_2 (élimination ou non du potassium) conduisent à des améliorations analogues quelle que soit la mise en forme, poudre ou mousse. Par ailleurs, dans tous les cas de figure, les **performances catalytiques des mousses sont toujours supérieures à celles des poudres**. En particulier la décroissance de la sélectivité lorsque la température, donc la conversion, augmente, est toujours beaucoup plus faible, et ceci malgré

l'augmentation de l'activité catalytique. L'explication principale est que, comme attendu, la structuration du catalyseur déposé sur mousse autorise des **transferts de chaleur plus efficaces** entre le substrat conducteur, la phase active et le gaz réactif. Enfin la protection du substrat par la couche de silice permet encore d'augmenter le rendement en propène. L'effet principal de la silice est probablement dû à son rôle de barrière contre la diffusion des éléments du substrat inox vers la surface qui rendrait aussi possible un empoisonnement de la phase active.

VK Références

- [1] D. Wolf, N. Dropka, Q. Smejkal, O. Buyevkaya, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 713.
- [2] E. A. Mamedov, V. Cortés-Corberán, *Appl. Catal. A: Gen.* 127 (1995) 1.
- [3] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, *Cat. Lett.* 60 (1999) 59.
- [4] F. Genser, S. Pietrzyk, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 4315.
- [5] J. N. Michaels, D. L. Stern, R. K. Grasselli, *Catal. Lett.* 42 (1996) 135.
- [6] K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 186 (1999) 325.
- [7] D. L. Stern, R. K. Grasselli, *J. Catal.*, 167 (1997) 560.
- [8] M. Sautel, G. Thomas, A. Kaddouri, C. Mazzocchia, R. Anouchinsky, *Appl. Catal. A: Gen.*, 155 (1997) 217.
- [9] P. M. Michalakos, M. C. Kung, I. Jahan, H. H. Kung, *J. Catal.* 140 (1993) 226.
- [10] I. Matsuura, N. Kimura, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 82 (1994) 281.
- [11] T. Honda, K. Terada, *Eur. Patent Appl.*, EP428413, 1991.
- [12] A. Cherrak, R. Hubault, Y. Barbaux, G. Mairesse, *Catal. Lett.* 15 (1992) 377.
- [13] M. Rusiecka, B. Grzybowska, M. Gasior, *Appl. Catal.* 10(1984) 101.
- [14] R. Haase, U. Illgen, J. Scheve, I. W. Schulz, *Appl. Catal.* 19 (1985) 13.
- [15] C. Y. Hong, R. P. Cooney, R. F. Howe, *Appl. Catal.* 75(1991) 237.
- [16] G. Golinelli, F. Trifirò, M. Baerns, F. Majunke, M. Messori, B. Grzybowska, J. Czekaj, B. Majka, C. Dias, M. Portela, *Catal. Today* 20 (1994) 153.
- [17] C. R. Dias, M. F. Portela, G. C. Bond, *J. Catal.* 157 (1995) 344.
- [18] N. E. Quaranta, J. Soria, V. Cortés Corberán, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* 171(1997) 1.
- [19] J. M. López Nieto, G. Kremenec, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal.* 61 (1990) 235.
- [20] W. E. Slinkard, P. B. DeGroot, *J. Catal.* 68 (1981) 423.
- [21] F. Cavani, E. Foresti, F. Trifirò, G. Busca, *J. Catal.* 106 (1987) 251.
- [22] M. Sanati, A. Andersson, *J. Mol. Catal.* 59 (1990) 233.
- [23] G. C. Bond, A. J. Sárkány, *J. Catal.* 57 (1979) 476.
- [24] A. J. Van Hengstum, J. G. Van Ommen, H. Bosch, P. J. Gellings, *Appl. Catal.* 8 (1983) 369.
- [25] R. Grabowski, S. Pietrzyk, J. Sloczynski, F. Genser, K. Weislo, B. Grzybowska-Swierkosz, *Appl. Catal. A: Gen.* 232 (2002) 277.
- [26] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, *Cat. Lett.* 60 (1999) 59.

- [27] R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, A. Sorrentino, E. Santacesaria, G. Colon, *Appl. Catal. A : Gen.* 214 (2001) 203.
- [28] E. T. C. Vogt, A. Boot, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, F. J. J. G. Janssen, F. M. G. Van Den Kerkhof, *J. Catal.* 114 (1988) 313.
- [29] H. Bosh, F. Janssen, *Catal. Today* 2 (1988) 369.
- [30] I. E. Wachs, R. Saleh, S. S. Chan, C. C. Chersich, *Appl. Catal.* 15 (1985) 339.
- [31] M. G. Nobbenhuis, A. Baiker, *Appl. Catal. A:Gen.* 85 (1992) 157.
- [32] J. Mendialdua, Y. Barbaux, L. Gengembre, J. P. Bonnelle, B. Gzrybowska, M. Gasior, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* 35 (1987) 213.
- [33] M. Gasior, I. Gasior, B. Grzybowska, *Appl. Catal.* 10 (1984) 87.
- [34] M. Sanati, A. Andersson, *J. Mol. Catal.* 59 (1990) 233.
- [35] S. L. T. Andersson, *Catal. Lett.* 7 (1990) 351.
- [36] I. E. Wachs, R. Saleh, S. S. Chan, C. C. Chersich, *Appl. Catal.* 15 (1985) 339.
- [37] R. Haase, U. Illgen, J. Scheve, I. W. Schulz, *Appl. Catal.* 19 (1985) 13.
- [38] J. Nickl, R. Schlögl, A. Baiker, H. Knözinger, G. Ertl, *Catal. Lett.* 3 (1989) 379.
- [39] C. R. Dias, M. F. Portela, G. C. Bond, *J. Catal.* 157 (1995) 344.
- [40] G. C. Bond, K. Brückman, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 72 (1981) 235.
- [41] G. Busca, G. Centi, L. Marchetti, F. Trifiro, *Langmuir* 2 (1986) 568.
- [42] A. J. Van Hengstum, J. G. Van Ommen, H. Bosh, P. J. Gellings, *Appl. Catal.* 5 (1983) 207.
- [43] G. Busca, F. Cavani, E. Foresti, F. Trifiro, *J. Catal.* 106 (1987) 251
- [44] J. Papachryssanthou, E. Bordes, A. Vejux, P. Courtine, R. Marchand, *Catal. Today* 1 (1987) 219.
- [45] P. Courtine, E. Bordes, *Appl. Catal. A : Gen.* 157 (1997) 45.
- [46] P. Courtine, E. Bordes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) 177.
- [47] G. Centi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 147, 1996) 267.
- [48] D. C. Sayle, C. R. A. Catlow *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8940.
- [49] G. C. Bond, P. König, *J. Catal.* 77 (1982) 309.
- [50] G. C. Bond, S. F. Tahir, *Appl. Catal.* 71 (11991) 1.
- [51] G. C. Bond, K. Brückman, *Faraday Disc. Chem. Soc.* 72 (1981) 235.
- [52] F. Roozeboom, T. Fransen, P. Mars, P. J. Gellings, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 449 (1979) 25.
- [53] J. Haber, A. Kozłowska, R. Kozłowski, *J. Catal.* 102 (1986) 52.
- [54] M. A. Enriquez, C. Doremieux-Morin, J. Faissard, *J. Solid State Chem.* 40 (1981) 233.

- [55] M. M. Kantcheva, K. I. Hadjivanov, D. G. Klissurski, *J. Catal.* 134 (1992) 299.
- [56] N-Y. Topsoe, *J. Catal.* 128 (1991) 499.
- [57] G. C. Bond, J. P. Zurita, S. Flamerz, P. J. Gllings, H. Bosch, J. Van Ommen, B. J. Kip, *Appl. Catal.* 22 (1986) 361.
- [58] G. C. Bond, J. P. Zurita, S. Flamerz, *Appl. Catal.*, 27 (1986) 353.
- [59] G. C. Bond, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 91.
- [60] G. T. Went, L-J. Leu, A. T. Bell, *J. Catal.* 134 (1992) 479.
- [61] G. T. Went, S. T. Oyama, A. T. Bell, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4240.
- [62] G. Busca, *Mater. Chem. Phys.* 19 (1988) 157.
- [63] G. Deo, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1994) 5889.
- [64] B. Grzybowska-Swierkosz, *Appl. Catal. A : Gen.* 157 (1997) 263.
- [65] D. Courcot, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1994.
- [66] J. P. Nogier, M. Delamar, *Catal. Today* 20 (1994) 109.
- [67] N. D. Spencer, C. J. Pereira, *J. Catal.* 116 (1989) 399.
- [68] R. A. Koeppl, J. Nickl, A. Baiker, *Catal. Today* 20 (1994) 45.
- [69] F. J. Gil-Llambias, A. M. Escudey, J. L. G. Fierro, A. L. Agudo, *J. Catal.* 95 (1985) 520.
- [70] J. Mendialdua, Y. Barboux, L. Gengembre, J. P. Bonnelle, B. Grzybowska, M. Gasior, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, 35 (1987) 213.
- [71] D. Courcot, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1994.
- [72] P. Mars, D. W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* 3 (1954) 41.
- [73] G.W. Keulks, *J. Catal.* 19 (1970) 232
- [74] R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, A. Sorrentino, E. Santacesaria, G. Colon, *Appl. Catal. A: Gen.* 214 (2001) 203.
- [75] J.-M. Herrmann, P. Vernoux, K.E. Béré, M. Abon J. *Catal.* 167 (1997) 106
- [76] F. Cavani., F. Trifiro, *Appl. Catal.*, 133 (1995) 219.
- [77] A. Corma, J. M. Lopez-Nieto, N. Paredez, *J. Catal.*, 144, 1995, 425.
- [78] G. Blasco, *Catal. Today*, 27 (1996) 457.
- [79] X. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X. Guo, B. Delmon, *J. Catal.*, 148 (1995) 56.
- [80] T. Blasco, J. M. Lopez-Nieto, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 117.
- [82] A. Khodakov, J. Yang, S. Yu, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.*, 177 (1998) 343.
- [83] B. Grzybowska, P. Mekss, R. Grabowski, K. Wisclo, Y. Barboux, L. Gengembre, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 82 (1994) 151.

- [84] D. Courcot, L. Gengembre, M. Guelton, Y. Barbaux, B. Grzybowska, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 895.
- [85] R. Grabowski, B. Grzybowska, A. Kozłowska, J. Słoczynski, K. Wisclo, Y. Barbaux, *Topics Catal.* 3 (1996) 227.
- [86] D. Courcot, A. Ponchel, B. Grzybowska, Y. Barbaux, M. Rigole, M. Guelton, J. P. Bonnelle, *Catal. Today* 33 (1997) 109.
- [87] G. Deo, I.E. Wachs, *J. Catal.* 146 (1994) 335.
- [89] G. Ramis, G. Busca, *Catal. Lett.* 18 (1993) 299.
- [90] D. Courcot, B. Grzybowska, Y. Barbaux, M. Rigole, A. Ponchel and M. Guelton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 1609.
- [91] B. Grzybowska, P. Meks, R. Grabowski, K. Wcisło, Y. Barbaux and L. Gengembre, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 82 (1994) 151.
- [92] R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Stoczynski, J. Stoch, K. Wcisło, *Appl. Catal. A: Gen.* 125 (1995) 129.
- [93] D.A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, V.I. Zaikovskii, O.B. Lapina, A.A. Ivanov, S.I. Reshetnikov, A. Renken, *Appl. Catal. A: General* 202 (2000) 243.
- [94] B. Grzybowska-Swierkosz, Ed., *Topics Catal.* 21 (2002)
- [95] T. Giornelli, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 2004
- [96] A. Löfberg, T. Giornelli, S Paul, E Bordes-Richard, *Appl. Catalysis A: General* 391 (2011) 43.
- [97] B. Frank, A. Dinse, O. Ovsitser, E.V. Kondratenko, R. Schömacker, *Appl. Catal. A: General*, 323 (2007) 66.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail était placé dans le contexte de « l'intensification des procédés » qui consiste à rendre un procédé plus efficace (en termes de transferts de matière et de chaleur) et plus sûr, et à le concevoir en plus petit, tout en gardant une production convenable grâce au scale-up par réplique. Il s'inscrit donc dans ce qu'on appelle la « chimie durable ». Nous avons aussi estimé que, même à l'échelle milli et non micrométrique, des améliorations pouvaient être apportées à la mise en contact des phases réactionnelle et catalytique en structurant le réacteur.

Des essais de structuration avaient été faits antérieurement au Laboratoire, pour la réaction Fischer-Tropsch sur Co/SiO_2 et pour l'oxydation déshydrogénante du propane en propène sur l'oxyde de vanadium déposé sur le support TiO_2 -anatase. Cette dernière réaction, qui est directe et exothermique, serait un bon moyen d'obtenir du propène dont les débouchés ne font qu'augmenter. Elle est très sensible au transfert de chaleur car le propène est moins stable que le propane et se transforme facilement en oxydes de carbone. Les bons catalyseurs n'ont pas encore été trouvés, et en leur absence on pouvait espérer au moins améliorer les performances de catalyseurs connus, tel que VO_x/TiO_2 . Bien qu'il n'y ait *a priori* pas de compatibilité chimique entre VO_x/TiO_2 et l'inox, ce dernier métal avait été choisi comme substrat car il est utilisé dans les réacteurs industriels d'oxydation. Des essais avaient été faits en remplissant le réacteur avec des plaques d'inox recouvertes de la phase active VO_x/TiO_2 , mais les résultats catalytiques n'avaient pas été ceux espérés. En particulier la présence de Fe^{3+} en surface du catalyseur contribuant à la formation de CO_2 , et sans doute aussi à l'empoisonnement de la phase active, avait été constatée.

Il a donc été décidé de « protéger » l'inox par un film d'oxyde imperméable, ou plutôt de dresser une barrière entre la phase catalytique et le substrat pour empêcher la diffusion de ses éléments vers la surface. Le choix de cette barrière s'est porté sur la silice déposée par polymérisation de siloxane assistée par plasma, car de bons résultats avaient été observés en synthèse Fischer-Tropsch. De plus, pour structurer l'espace du réacteur, notre choix s'est porté sur une mousse d'inox, qui permet de déposer plus de masse active, et semble t'il de mieux favoriser les transferts de chaleur, que des plaques fonctionnalisées. La mise au point

des différentes étapes a cependant été d'abord effectuée sur des substrats d'inox plans, que l'on peut plus aisément analyser par quelques-unes des techniques habituelles.

Dans un premier temps, une étude a été menée sur le dépôt de silice sur le substrat inox plan préalablement décapé en surface par attaque acide, puis les conditions ont été adaptées ensuite au dépôt sur mousse. La polymérisation assistée par plasma permet de déposer aisément une couche mince (quelques microns) de matériau dans une durée convenable. Nous avons fait le choix de la RPECVD, selon laquelle la polymérisation est induite en post-décharge lointaine (PDL) d'un plasma d'azote. La PDL présente l'intérêt de peu affecter les substrats, hormis par greffage chimique, car les espèces du plasma d'azote sont neutres, et, de plus, des conditions plus douces pour la croissance d'un oxyde peuvent être obtenues en ajoutant O_2 au précurseur. Il faut retenir que la décomposition est contrôlée par les atomes N produits en décharge qui, par réaction avec O_2 , produisent les atomes O et initient la polymérisation par réaction avec le TMDSO. Les radicaux ainsi produits conduisent à la croissance du film.

Le précurseur TMDSO (tétraméthylsiloxane) est donc partiellement polymérisé afin d'obtenir le film dense de polyméthylsiloxane, ppTMDSO, avec une vitesse de dépôt de l'ordre du micron par minute sur les plaques d'inox. Un plan d'expérience a été ensuite élaboré pour déterminer les paramètres cruciaux lors de la minéralisation du revêtement par calcination, sans remettre en question son intégrité. Le minéral obtenu est amorphe et présente une composition proche de celle d'une silice SiO_2 sans toutefois pouvoir y être totalement assimilé car il reste un peu de carbone. Des films homogènes et stables de $SiO_{1.96}C_{0.37}$ de 8 μm d'épaisseur après minéralisation ont été ainsi obtenus.

Si un traitement à plus haute température pourrait sans doute conduire à l'élimination complète des traces de carbone, il produirait sans doute une silice cristallisée et non un film homogène et présentant une certaine plasticité permettant un bon recouvrement de l'inox. Un traitement basique (solution de Brown) pour rendre la surface plus hydrophile a donc été appliqué au préalable afin d'améliorer les propriétés d'accrochage de TiO_2 . Après une étude de la stabilité (potentiel zêta) et de la rhéologie des suspensions aqueuses de TiO_2 , un optimum de concentration de 60 % en poids de TiO_2 Sigma-Aldrich (100% anatase) a été trouvé optimal pour le dépôt sur plaque. Après calcination à $700^\circ C$, le substrat protégé

SiO_{1.96}C_{0.37}/inox a pu être recouvert par une couche d'oxyde de titane uniforme et stable de 15 µm comme l'ont montré les analyses par microsonde et les profils WDS.

Une fois les paramètres de dépôts successifs mis au point et les systèmes TiO₂/SiO_x/ plaque inox analysés, une étude a été menée pour adapter les conditions au recouvrement de mousses d'inox (Porvair, 40 ppi, ε 81%). Un des avantages de ces mousses est que leur microstructure permet d'éviter le pré-traitement acide. Il a été nécessaire de modifier le porte-échantillon en RPECVD afin de favoriser le passage du flux des espèces d'azote et de TMDSO/O₂ au travers de l'ensemble de la mousse en raison de la limitation du dépôt par la diffusion. La mesure de l'épaisseur effectuée *in situ* par infra-rouge dans le cas des systèmes plans n'a pas pu être effectuée en raison de problèmes de focalisation du faisceau laser sur la structure ouverte en 3D de la mousse. Néanmoins une épaisseur de ca. 15 µm de ppTMDSO a pu être déposée de façon relativement homogène notamment sur les branches (car la matière tend à se déposer en plus grande quantité dans les creux), dans le même temps que pour les plaques (15 min), comme il a été constaté par microsonde et profils WDS. La concentration de TiO₂ a été aussi modifiée afin d'éviter le bouchage des pores et un optimum de 37 % en poids permettant d'obtenir des dépôts de bonne adhérence a été trouvé. Sur chaque cylindre de mousse une masse de ca. 50 mg de TiO₂ a pu être déposée.

La troisième étape est commune aux deux configurations et a consisté à déposer les espèces actives polyvanadates VO_x. Nous avons choisi la composition de deux monocouches (valeur théorique) sur TiO₂, qui conduit à de bonnes performances catalytiques. Il n'a pas été trouvé nécessaire de modifier les conditions opératoires dans le cas des mousses, car les deux méthodes choisies, l'imprégnation par le métavanadate d'ammonium et le greffage de l'isopropylate de vanadyle VO(OPr)₃ en solution dans l'éthanol, sont faciles à mettre en œuvre. Ces deux méthodes ont aussi été utilisées pour recouvrir des particules de TiO₂, afin de les utiliser de façon traditionnelle en réacteur à lit fixe et de comparer leurs propriétés avec celles des mousses.

Pour résumer, les opérations suivantes ont été effectuées pour fonctionnaliser les plaques et mousses d'inox avec le catalyseur VO_x/TiO₂ :

- ✓ Nettoyage puis décapage sous conditions CRNP pendant 5 min
- ✓ Polymérisation du TMDSO amorcée par plasma, et obtention du polymère ppTMDSO (5 min pour plaque et 8 min pour mousse), suivie de la minéralisation (air, 650°C, 1 h)
- ✓ Test(s) d'adhérence

- ✓ Traitement en solution de Brown pour rendre la surface SiO_x plus hydrophile
- ✓ Dip-coating de SiO_x/inox dans la suspension de TiO₂ (éventuellement pré-lavé), suivi par le séchage et la calcination (air, 700°C, 2 h)
- ✓ Test(s) d'adhérence
- ✓ Imprégnation ou greffage des espèces vanadium sur TiO₂/SiO_x/inox, suivi par séchage et calcination (air, 450°C, 4 h)
- ✓ Test(s) d'adhérence

La réaction d'oxydation déshydrogénante du propane a d'abord été mise en œuvre avec les catalyseurs VO_x/TiO₂ en poudre, dilués avec des grains de carbure de silicium, dans deux milliréacteurs à lit fixe de dimensions différentes, contenant 0,2 g de catalyseur. La variation de la conversion a été obtenue en faisant varier la température puisque c'est le facteur qui nous intéresse. Les performances sont conformes à celle de la littérature, la sélectivité en propène décroissant lorsque la température et donc la conversion du propane augmentent. Même en réacteur à lit fixe, l'importance de l'efficacité du transfert de chaleur sur la sélectivité a été mise en valeur. Dans le réacteur choisi ont été ensuite placés les cylindres de mousse fonctionnalisés contenant 0,2 g de catalyseur et occupant le même volume que le lit catalytique de poudre. Les variations de performance selon la nature du précurseur des VO_x et selon que le potassium du support TiO₂ a été éliminé ou pas par une étape de lavage avant dépôt sont conformes à celles de la littérature, mais les catalyseurs sur mousse étant toujours plus actifs et plus sélectifs. La mise en forme et les traitements particuliers nécessaires n'ont donc **pas modifié les propriétés de la phase active** : la sélectivité en propène augmente bien lorsque le potassium a été éliminé de TiO₂ et lorsque la méthode d'imprégnation du vanadium a été choisie.

Par contre l'utilisation des mousses permet d'améliorer grandement les valeurs des conversion, sélectivité, rendement, dans la même gamme de température utilisée qu'avec les poudres (même quand la préparation du catalyseur est identique). Le fait d'avoir mis une barrière de silice entre l'inox et la phase catalytique conduit bien à l'amélioration des performances car la sélectivité en propène est toujours supérieure. Ainsi à même conversion la sélectivité augmente selon la série poudre < mousse non protégée < mousse protégée d'environ 4 et 10 mol%, respectivement, soit un **gain de 15%** pour la mousse protégée par rapport à la poudre. La variation de la sélectivité en fonction de la conversion résulte souvent

en une courbe presque « plate », c'est-à-dire que la formation de CO₂ n'augmente presque pas bien que la conversion de l'oxygène co-alimenté augmente. Il est difficile de dire quelle étape a été rendue plus difficile (vitesse plus faible, énergie d'activation plus grande), la sur-oxydation du propène formé ou la combustion directe du propane, et il faudra une étude cinétique pour le montrer. Le doublement du temps de contact a conduit au même type d'évolution, la courbe étant translatée vers la droite avec une augmentation légère de la conversion mais une diminution de la sélectivité.

Lorsque l'on compare la sélectivité en propène obtenue à paramètres identiques (mêmes composition et charge de catalyseur, mêmes conditions opératoires, dont la VVH), sa valeur est plus grande pour les mousses quelle que soit la conversion, ce qui indique que les **transferts de chaleur sont meilleurs** que dans le lit fixe. En particulier, bien que le temps de séjour des molécules soit plus grand, et que la vitesse des gaz soit plus faible dans les mousses, on observe que la **sélectivité en propène est supérieure**. On peut donc estimer que c'est principalement grâce à la conduction à travers le substrat métallique qu'une hausse de température a peu d'effet nocif, tout en favorisant une conversion des réactifs plus grande.

Cette étude a montré l'intérêt d'utiliser des structures à géométrie 3D complexe telle qu'une mousse métallique possédant donc une bonne conductivité thermique, pour augmenter sensiblement la conversion et la sélectivité dans une réaction exothermique. Il serait intéressant de faire varier la nature et donc la conductivité du matériau, ainsi que la porosité (taux de vide), pour examiner l'influence de ces paramètres sur les transferts de matière et chaleur. Toute réaction est potentiellement intéressante à mettre en œuvre dès que la sélectivité est la propriété nécessaire. Cependant ce travail a montré que l'adaptation des catalyseurs à leur mise en forme sur les mousses nécessite une étude approfondie.

Publies

Rapports

RESUMÉ: Le système catalytique hétérogène V_2O_5/TiO_2 est utilisé industriellement dans l'oxydation de l'o-xylène en anhydride phtalique et fait l'objet de très nombreux travaux depuis une trentaine d'années car il constitue un modèle d'interface solide/solide très intéressant. Ce catalyseur est utilisé aussi dans la réaction exothermique d'oxydation déshydrogénante (ODH) du propane en propène. Cependant la sélectivité en propène dépend très fortement de la température car la réaction de combustion est fortement favorisée. Les réacteurs à lit fixe ne permettent pas une bonne dissipation de la chaleur, d'où la formation de points chauds menant à la formation de CO_2 et conduisant à une désactivation prématurée du catalyseur. Nous avons tenté de mieux maîtriser les transferts de chaleur lors de la réaction en utilisant un réacteur à parois catalytiques (réacteur structuré). L'acier inox a été choisi en raison de son emploi dans les réacteurs industriels et sa conductivité thermique meilleure que celle d'une céramique. Les différentes étapes nécessaires pour recouvrir des substrats métalliques en acier inox par un dépôt mécaniquement, thermiquement et chimiquement stable de catalyseur V_2O_5/TiO_2 ont été étudiées. Pour éviter l'empoisonnement de la phase active VO_x par les éléments du substrat, l'inox a été recouvert au préalable par une couche de silice amorphe obtenue par Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. Les paramètres ont d'abord été mis au point pour des plaques inox représentant des parois de réacteur, puis adaptés à des mousses en inox de forte macroporosité. Les dépôts successifs ont été caractérisés par diverses techniques (XRD, Spectroscopie Raman, microsonde de Castaing, etc.). Les propriétés catalytiques ont été comparées dans les mêmes conditions opératoires à celles de catalyseur V_2O_5/TiO_2 en poudre de même composition. Le rendement en propène a ainsi été augmenté de 50% à 10% de conversion.

SUMMARY: The heterogeneous catalytic system based on V_2O_5/TiO_2 is used industrially for the oxidation of o-xylene to phthalic anhydride. It has been the object of numerous works since more than thirty years and constitutes an interesting model solid/solid interface. It has also been studied for the exothermic reaction of oxidative dehydrogenation of propane. However, combustion reaction being favored, the selectivity to propylene decreases as conversion increases and is strongly dependent on temperature. Traditional fixed packed bed reactors do not allow a good dissipation of heat thus generating hot spots producing CO_2 and responsible of rapid catalyst deactivation. We have tried to better control the heat transfer of this reaction by using a coated structured reactor. Stainless steel was chosen as structuring material due to its common use in industrial reactors and for its higher heat conductivity as respect to ceramic materials. The different steps leading to mechanically, thermally and chemically stable coatings of V_2O_5/TiO_2 on metallic substrates have been studied. To avoid poisoning of the active VO_x phase by elements migrating from the substrate, a protective amorphous silica layer was deposited by Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. Coating parameters have first been determined for plane stainless steel plates representative of reactor walls and then adapted to macroporous stainless steel foam inserts. At all steps of preparation, the coatings have been characterized by several techniques (XRD, Raman Spectroscopy, Electron Probe Micro Analysis , ...). The catalytic properties have then been compared to V_2O_5/TiO_2 powder catalysts in similar operating conditions. Using the structured reactor, yield in propylene could be increased by 50% at 10% conversion.