



UNIVERSITE LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
ECOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIERE, DU  
RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

**THESE**

*Présentée par*

**Morgane HERBIN**

*Pour l'obtention du*

GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LILLE 1  
Spécialité : MOLECULES ET MATIERE CONDENSEE

*Intitulée*

---

Etude de l'influence de différents modes de synthèse sur la  
nature de la phase active de catalyseurs à base de  
molybdène : Caractérisation par couplage de spectroscopies  
XPS/LEIS/ToF-SIMS

---

Soutenance prévue le 25 Septembre 2014 devant la commission d'examen composée de :

Président du jury : **Jean-François LAMONIER**, Professeur, Université Lille 1

Rapporteurs : **Ahmed KHACEF**, Ingénieur de Recherche, Université d'Orléans

**Rino MORENT**, Professeur, Université de Gent

Examineur : **Stéphane LORIDANT**, Chargé de Recherche, Ircelyon

Membre invité : **Fabian RENAUX**, Maître de conférences, Materia Nova

Directeur de thèse : **Jean-François PAUL**, Professeur, Université Lille 1

Co – Encadrante : **Anne-Sophie MAMEDE**, Maître de conférences, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille



*A mon papi ...*



## Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide à l'Université Lille 1, au sein de l'équipe Modélisation et Spectroscopie en Catalyse Hétérogène.

Je remercie Monsieur Lionel Montagne, Professeur à l'Université Lille 1, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie le programme INTERREG IV France – Wallonie – Vlaanderen 2007 – 2013 pour le financement de ce projet de recherche intitulé CATARR : Optimisation et développement de surfaces CATalytiques en vue de l'Amélioration des Rendements Réactionnels de la chimie d'aujourd'hui et de demain.

Je tiens également à remercier les membres du jury, Monsieur Ahmed KHACEF, Ingénieur de Recherche de l'Université d'Orléans, Monsieur Rino MORENT, Professeur, de l'Université de Gent, Monsieur Stéphane LORIDANT, Chargé de Recherche, Ircelyon, Monsieur Fabian RENAUX, Maître de conférences, Materia Nova et Monsieur Jean – François LAMONIER, Professeur, de l'Université Lille 1 pour avoir accepté de juger mon travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean-François Paul, Professeur à l'Université Lille 1, et à Madame Anne-Sophie Mamede qui ont encadrés cette thèse pendant ces quatre années. Un grand MERCI pour vos conseils avisés, votre soutien, votre investissement qui ont été déterminants dans la réalisation du travail de recherche et la rédaction de ce mémoire.

Je souhaite remercier l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur aide, conseils et discussions scientifiques ainsi que mes collègues belges. Je pense notamment à Martine Trentesaux et Arnaud Beaurain pour les analyses en Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X. A Pierre Miquel et Jérémy Faye pour leur aide concernant la mise au point du bâti catalytique. A Olivier Gardoll pour les analyses texturales. A Elise Berrier et Jean-Charles Morin pour les analyses en Spectroscopie Raman. Sans oublier le secrétariat (Sandrine, Barbara, Virginie et David) pour leur aide dans les démarches administratives.

Merci à mes collègues pour les bons moments passés tout au long de ces années. J'en citerais quelques-uns : Aurore, Cathy, Pam, Mireille, Anke, Marie, Marine, Soraya, Simona, Guillaume, Pierre, Abdelali, Rémy, Dimitri... mais cette liste n'est pas exhaustive.

Je terminerai en remerciant tous mes proches qui m'ont soutenu durant ces quatre dernières années. Je pense notamment à mes amis les plus proches : Chloé et Maxime, Elodie et Cyril, Justine et Cyrille, Aurélien, Romain et Nicolas. Je pense également à toute ma famille, ma mamie, mon pépé, mon frère Yann, sa femme Anne – Charlotte et mon neveu Augustin ainsi qu'à mes beaux-parents. Merci à mon homme, Antoine, pour avoir été à mes côtés et m'avoir toujours soutenue. Enfin, je ne pourrai terminer ses remerciements sans citer mes parents, Béatrice et André, qui ont toujours été présents pour moi, qui m'ont toujours encouragée et sans qui je ne serai pas devenue celle que je suis aujourd'hui : un grand MERCI à vous.



## SOMMAIRE

---





## Chapitre I : Etat de l'Art

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I. Voies de synthèse de catalyseurs à base de Mo</b>	<b>4</b>
I.1. Synthèse par imprégnation	4
I.2. Catalyseurs modèles par voie chimique	5
I.3. Catalyseurs modèles par voie physique	8
<b>II. Caractérisations physico – chimiques des catalyseurs</b>	<b>10</b>
II.1. Spectroscopie Raman	10
II.2. Techniques d'analyses de surface (XPS, ToF – SIMS, LEIS)	13
<b>III. Oxydation ménagée du méthanol</b>	<b>19</b>
III.1. Définition et généralités sur le méthanol	19
III.2. Réaction d'oxydation ménagée du méthanol	21
<b>IV. Conclusion</b>	<b>24</b>
Références	26

## Chapitre II : Techniques expérimentales et description du montage

<b>I. Synthèse des catalyseurs</b>	<b>30</b>
I.1. Synthèse par imprégnation à humidité naissante	30
I.1.1. Principe	30
I.1.2. Conditions expérimentales	30
I.2. Synthèse par spin-coating	31
I.2.1. Principe	31
I.2.2. Conditions expérimentales	32

I.3. Synthèse par pulvérisation magnétron	33
<i>I.3.1. Principe</i>	33
<i>I.3.2. Conditions expérimentales</i>	34
<b>II. Techniques de caractérisation</b>	<b>35</b>
II.1. Techniques d'analyses de surface	35
<i>II.1.1. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X</i>	35
II.1.1.a. Principe	36
II.1.1.b. Conditions expérimentales	37
<i>II.1.2. Spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés</i>	37
II.1.2.a. Principe	37
II.1.2.b. Conditions expérimentales	41
<i>II.1.3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol</i>	42
II.1.3.a. Principe	42
II.1.3.b. Conditions expérimentales	44
II.2. Spectroscopie Raman	44
<i>II.2.1. Principe</i>	44
<i>II.2.2. Conditions expérimentales</i>	45
<b>III. Description du montage expérimental</b>	<b>45</b>
Références	57
<b>Chapitre III : Système conventionnel MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub></b>	
<b>Introduction</b>	<b>58</b>
<b>Caractérisation des catalyseurs MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub></b>	<b>58</b>

<b>Conclusion</b>	<b>72</b>
Références	74
<b>Chapitre IV : Système plan MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (100)</b>	
<b>Introduction</b>	<b>76</b>
<b>Caractérisation du support plan : galette de silicium Si(100)</b>	<b>76</b>
<b>I. Influence de la nature de la solution précurseur en molybdène</b>	<b>80</b>
I.1. Solution d’heptamolybdate d’ammonium	81
I.2. Solution d’heptamolybdate d’ammonium et d’acide citrique	85
<i>I.2.1. Influence de la concentration en Mo dans la solution complexe</i>	<i>85</i>
<i>I.2.2. Influence de la vitesse de rotation du spin – coating</i>	<i>96</i>
<b>II. Etude spectroscopique combinée XPS/LEIS du système MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100)</b>	<b>100</b>
<b>III. Conclusion</b>	<b>111</b>
Références	113
<b>Chapitre V : Etude de l’activité catalytique</b>	
<b>Introduction</b>	<b>115</b>
<b>I. Activité catalytique du système modèle MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (100)</b>	<b>117</b>
<b>II. Activité catalytique du support TiO<sub>2</sub> anatase</b>	<b>120</b>

<b>III. Activité catalytique du système <math>\text{MoO}_x/\text{TiO}_2</math> synthétisé par imprégnation à humidité naissante</b>	<b>121</b>
<b>IV. Activité catalytique du système <math>\text{MoO}_x/\text{TiO}_2</math> synthétisé par pulvérisation magnétron</b>	<b>124</b>
<b>V. Conclusion</b>	<b>132</b>
Références	134
<b>Conclusion générale</b>	<b>135</b>



## Chapitre I : Etat de l'art

---





## Introduction générale

La catalyse joue un rôle prédominant dans notre société : en effet, la majorité des produits chimiques issus des industries de chimie fine, pétrolière et raffinage,... ont été en contact avec un ou plusieurs catalyseurs au cours de leur fabrication [1]. Un catalyseur hétérogène est composé le plus souvent d'une phase active, métallique, oxyde ou sulfure, dispersée sur un support oxyde, présentant une grande aire spécifique. La réaction catalytique nécessite d'abord l'adsorption des réactifs gazeux à la surface du catalyseur. Ensuite, les espèces adsorbées réagissent sur les sites actifs pour former les produits qui finalement désorbent, régénérant ainsi les sites actifs de la surface. Le mode conventionnel de préparation d'un catalyseur hétérogène consiste à imprégner le support oxyde, substrat divisé, avec une solution aqueuse contenant un sel précurseur de l'élément à déposer. La quantité, la dispersion et la nature des espèces déposées seront contrôlées par la nature de l'espèce précurseur (pH, concentration,...) et du support, donnant ainsi au catalyseur ses propriétés finales (activité/sélectivité/stabilité).

L'optimisation des formulations catalytiques existantes passe par une meilleure compréhension à l'échelle moléculaire et atomique de la structure et de la nature des espèces actives à toutes les étapes de la synthèse en fonction de la nature du support, permettant ensuite d'expliquer leurs performances catalytiques. Afin d'obtenir les informations sur les propriétés physico – chimiques du catalyseur, les techniques spectroscopiques représentent des méthodes appropriées et efficaces pour caractériser finement la nature de la phase active. Plus particulièrement les techniques d'analyse de surface, opérant sous ultra haut vide (UHV), telles que les spectroscopies électronique (XPS) et ioniques (LEIS, ToF-SIMS), permettent de sonder que l'extrême surface des matériaux là où la réaction catalytique a lieu. De manière plus précise la profondeur d'analyse est de l'ordre de quelques nanomètres, voire réduite à la première couche atomique pour certaines spectroscopies ioniques. L'application de ces techniques d'analyse de surface pour la caractérisation de catalyseurs hétérogènes peut entraîner certaines limitations. Par exemple, dans le cas de l'XPS, le support oxyde, souvent de nature isolante, peut engendrer un phénomène d'effet de charge en surface, qui se traduit par une perte de l'information chimique due à des élargissements et/ou déplacement de pics [2]. De plus, lorsque la

phase active est déposée en faible quantité (inférieure à 1 % en poids comme dans le cas des métaux nobles supportés par exemple), la limite de détection peut être atteinte [2]. Une option pour pousser à leurs limites les techniques d'analyse de surface est d'utiliser des catalyseurs modèles plans [3,4,5]. L'approche par catalyseurs modèles permettra d'identifier la nature de la phase active, de mettre en évidence les interactions entre la phase active et le support plan. Il sera ensuite possible de transposer ces connaissances aux catalyseurs conventionnels sous forme de poudre pour une meilleure compréhension.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet INTERREG franco-belge nommé CATARR, *optimisation et développement de surfaces CATalytiques en vue de l'Amélioration des Rendements Réactionnels de la chimie d'aujourd'hui et de demain*, en collaboration avec l'Université de Mons (Laboratoire Chimie des Interactions Plasma-Surface, ChIPS) et le centre R&D de Matériaux, Materia Nova. Dans ce travail, nous avons étudié différentes voies de synthèse pour développer et optimiser de nouvelles espèces actives en surface et mesurer ensuite leurs performances catalytiques lors de la réaction d'oxydation du méthanol. Nous avons porté une attention particulière à élaborer par voies chimique et physique des catalyseurs poudre et modèle à base de molybdène. Par voie chimique, le catalyseur modèle est préparé à partir d'un support oxyde plan orienté ( $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ ) sur lequel est déposée la phase active à partir d'une solution aqueuse contenant un sel précurseur du métal à déposer. Ainsi cette voie de synthèse, en milieu aqueux, permet d'imiter les méthodes d'imprégnation conventionnelles. Au contraire, le dépôt de la phase active par voie physique permettra alors de s'affranchir des limitations imposées par les conditions de préparation en milieu aqueux (pH, concentration,...) et ainsi d'avoir accès à des quantités et natures différentes d'espèces. Le recours à l'expertise des partenaires UMon et Materia Nova dans le traitement de surfaces planes par des techniques plasma, a permis le développement d'une méthode novatrice et prometteuse pour la synthèse de catalyseurs hétérogènes, tout en évitant les étapes de solubilisation/précipitation en solution aqueuse (et éventuellement de redissolution partielle du support [6]) lors de la mise en solution des espèces actives.

Les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène sont couramment utilisés dans l'industrie pétrochimique [7], dans la métathèse des oléfines, dans les réactions d'hydrodésulfuration (HDS) et d'oxydation [8,9,10,11,12]. Pour comparer les propriétés

catalytiques (activité et sélectivité) des catalyseurs en fonction de leur mode de préparation, leurs performances catalytiques au regard de la réaction d'oxydation sélective du méthanol seront mesurées. Cette réaction de conversion du méthanol peut également être utilisée comme technique de caractérisation puisqu'elle permet d'évaluer les propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices d'un catalyseur [13,14,15].

Le chapitre bibliographique présentera dans une première partie, différentes voies de synthèse de catalyseurs modèles à base de molybdène après une brève présentation de la méthode d'imprégnation, la plus couramment utilisée pour la synthèse de catalyseurs conventionnels. Une deuxième partie présentera les caractérisations de la nature de la phase active ainsi que les interactions phase active/support en fonction de la nature du support et de la teneur en Mo. Enfin, une troisième partie fera l'état des connaissances des performances catalytiques de catalyseurs à base de molybdène pour la réaction d'oxydation du méthanol. Nous détaillerons dans le chapitre II, les voies de synthèses utilisées ainsi que les techniques expérimentales. Le chapitre III est dédié à l'étude du système conventionnel  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  préparé par imprégnation à humidité naissante et le chapitre IV est dédié à l'étude du système plan  $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  préparé par spin-coating. Ces systèmes seront étudiés grâce au couplage de spectroscopies (Raman, XPS, LEIS et ToF-SIMS). Ces caractérisations aideront à comprendre les mesures des performances catalytiques présentées dans le chapitre V. Dans ce dernier chapitre, trois systèmes seront comparés selon le mode de synthèse (par spin-coating, par imprégnation à humidité naissante et par pulvérisation magnétron).

## I. Voies de synthèse de catalyseurs à base de Mo

### I.1. Synthèse par imprégnation

Pour la préparation de catalyseurs hétérogènes supportés, la méthode la plus utilisée est l'imprégnation à humidité naissante [16]. Elle consiste à mettre en contact le support oxyde, de grande aire spécifique, sous forme de poudre avec un volume de solution égal à son volume poreux, contenant un précurseur du métal qui constituera la phase active. La concentration du sel métallique est déterminée en fonction de la quantité massique de métal souhaité dans la formulation finale. Après une étape de maturation permettant la diffusion de la solution précurseur dans les pores du support et une étape de séchage pour l'élimination du solvant, l'étape de calcination permet ensuite de décomposer les contre-ions du sel et d'obtenir une structure de phase active bien définie. Par cette méthode la teneur en phase active déposée est limitée par la solubilité des espèces précurseur en solution. De plus, la teneur en impuretés peut être élevée ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,...) mais ces dernières peuvent être éliminées par une étape de lavage avant calcination. L'inconvénient majeur peut être le mauvais contrôle de la dispersion de la phase active avec la teneur en métal.

Dzwigaj *et coll.* [17] ont utilisé cette méthode pour préparer des catalyseurs à base de sulfure de molybdène supporté sur  $\text{TiO}_2$ . Deux supports d'oxyde de titane (anatase) ont été étudiés dont la surface spécifique varie de 72 à 120  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ces catalyseurs ont été préparés à partir d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium (HMA),  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ . Différentes concentrations de solution d'HMA (pH entre 6 et 7) ont été utilisées pour obtenir des catalyseurs  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  avec diverses densités surfaciques en Mo théoriques (1,5, 2,5, 4 et 5 atomes de Mo/ $\text{nm}^2$ ). Les solides sont ensuite laissés à maturation à température ambiante (2 h) dans une atmosphère humide. Ils sont ensuite séchés à 373 K pendant 15 heures et enfin calcinés à 773 K pendant 3 heures sous air. Un catalyseur  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  avec une densité théorique de 1,5 at. Mo/ $\text{nm}^2$  correspond à une quantité de Mo de 1 % en poids sur le support  $\text{TiO}_2$  (72 $\text{m}^2/\text{g}$ ) et à 3,1 % en poids sur le support  $\text{TiO}_2$  (120  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Dans la littérature, de nombreuses études [18,19] ont montré que les espèces  $\text{MoO}_x$  présentes en solution aqueuse varient en fonction du pH de la solution d'imprégnation. Wang *et coll.* [20] ont reporté une relation entre le pH de la solution d'imprégnation et les espèces molybdates présentes. Ainsi, pour un pH > 8,0, les espèces sont sous la forme de

$\text{MoO}_4^{2-}$ , monomères isolés de géométrie tétraédrique. Pour des valeurs de pH comprises entre 4,8 et 6,8, les espèces sont sous la forme de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , polymolybdates avec des centres Mo de géométrie octaédrique. Et enfin, pour des valeurs de pH comprises entre 1,7 et 2,2, les espèces  $\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$  octaédriques sont principalement présentes.

De plus, Kim *et coll.* [21] ont étudié l'interaction entre ces différentes espèces en solution et différents supports ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{MgO}$ ). Ils ont ainsi pu démontrer que la structure des oxydes de molybdène déposés varie en fonction du point isoélectrique de la surface du support (ou PCN Point de Charge Nulle). Le Tableau I-1 suivant indique les valeurs de PCN pour chaque support et permet de classer ces surfaces en fonction de leur caractère acide ou basique.

Support	PCN (pH)
$\text{SiO}_2$	1.8 - 3.9
$\text{TiO}_2$ anatase	6.2
$\text{ZrO}_2$	6.7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	6.0 - 8.9
$\text{MgO}$	12.4

Tableau I-1: Valeurs de point de charge nul de plusieurs supports [22,23]

Sur  $\text{SiO}_2$  de caractère acide, seules les espèces polymolybdates  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  et/ou  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  [24,25] sont observées. Sur  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  (supports oxydes amphotères), les espèces  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  sont détectées pour des faibles teneurs en  $\text{MoO}_3$ . Sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les espèces monomériques  $\text{MoO}_4^{2-}$  sont observées à faible teneur et à pH élevé, une diminution du pH de la solution d'imprégnation permet la formation d'espèces polymériques  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  et/ou  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  (haute teneur en Mo). Enfin, sur  $\text{MgO}$  de caractère basique, seules les espèces isolées  $\text{MoO}_4^{2-}$  sont détectées quel que soit le pH de la solution.

## 1.2. Catalyseurs modèles par voie chimique

Dans cette partie, nous nous focaliserons sur les modes de préparation de catalyseurs modèles plans suivant des méthodes de synthèse par voie chimique, présentant certains avantages et inconvénients quant au contrôle du dépôt de la phase active.

D'après la littérature, la méthode la plus usitée [26,27,28] est le dépôt chimique en phase vapeur (ou Chemical Vapor Deposition, CVD) nécessitant d'opérer sous vide. Le précurseur de la phase active, présent en phase gazeuse, réagit pour former un film mince solide sur un substrat plan. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé, déterminant la quantité et la nature des espèces déposées. L'avantage de cette technique est sa grande vitesse de dépôt (allant de 1 000 à 10 000 Å/min).

Prunier *et coll.* [29] ont étudié le dépôt d'atomes de molybdène sur une surface de TiO<sub>2</sub>(110) par dépôt chimique en phase vapeur consistant en une adsorption puis une décomposition du précurseur Mo(CO)<sub>6</sub> suivi d'un recuit sous ultravide. La première étape est une adsorption du précurseur Mo(CO)<sub>6</sub> à une température cryogénique de 140 K entre 0 et 25 Langmuir (L). A faible exposition de Mo(CO)<sub>6</sub> (5 L), le molybdène est déposé sous forme métallique. La deuxième étape est une décomposition thermique du précurseur permettant ainsi de déposer des espèces MoO<sub>x</sub> avec  $x < 2$  pour des températures allant de 140 K à 820 K.

Une alternative aux techniques opérant sous vide est le dépôt par spin-coating (appelé enduction centrifuge) d'une solution sur un substrat plan soumis à une rotation rapide. Le dépôt par spin-coating, simple à mettre en œuvre, permet de déposer des films minces d'oxyde de composition et d'épaisseur homogènes en variant la nature et la concentration de la solution précurseur ainsi que la vitesse de rotation.

Li *et coll.* [30] ont préparé des films minces nano composites de MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> afin d'étudier leurs propriétés structurales et morphologiques. Le précurseur sol-gel est élaboré à partir de propoxyde de molybdène (Mo(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>5</sub>) et de butoxyde de titane (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>) dissous dans du butanol anhydre à 0,1 mol/L. La vitesse de rotation est de 2 500 rpm (rotation par minute) pendant 30 secondes. Les échantillons ont enfin été calcinés à différentes températures (de 673 à 793 K) pendant 1 heure. Les propriétés structurales ont été déterminées par diffraction des rayons X : à 673 K, la phase MoO<sub>3</sub> orthorhombique est observée tandis qu'à 723 K, la phase MoO<sub>3</sub> hexagonale est aussi formée. Pour des températures de calcination inférieures à 793 K, les phases anatase et brookite de TiO<sub>2</sub> sont les plus stables.

Gaigneaux *et coll.* [31] ont déposé des films de MoO<sub>3</sub> sur Si(100) par spin-coating à partir d'une solution péroxo-polymolybdate. Leur objectif était d'élaborer des catalyseurs modèles plans imitant la structure et la morphologie des cristaux de MoO<sub>3</sub> présents dans les

catalyseurs supportés conventionnels. Les auteurs étudient l'influence de plusieurs paramètres telles que la concentration de la solution précurseur, la vitesse de rotation du spin-coating ainsi que la température de calcination. Les échantillons seulement séchés à 413 K sont amorphes et ceux calcinés à plus de 553 K (1 h) révèlent par spectroscopie Raman l'existence de cristaux de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. Enfin, la vitesse de rotation influence la nature des faces des cristaux  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. En effet, pour des vitesses de rotation élevées (5 000 rpm), les cristaux  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> exposent préférentiellement les faces basales.

Klisinska *et coll.* [32] ont également préparé des films de MoO<sub>3</sub> sur Si(100) par spin-coating mais cette fois-ci en variant la nature de la solution précurseur : heptamolybdate d'ammonium seul, en présence d'acide citrique ou d'acide oxalique. Les échantillons ont été mis en rotation à 500 rpm (3 s) puis à 3 500 rpm (30 s). Ils ont été séchés à 413 K (1h) et calciné à 723 K (1h). L'ensemble des caractérisations par DRX indique la présence des faces (020), (040), (060), (110) caractéristiques de la phase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.

Une autre technique, permettant de réaliser des films minces à partir d'une solution, en contrôlant l'épaisseur du film, est le dip-coating [33] (encore appelé trempage-retrait). Le principe consiste à immerger le substrat dans le milieu liquide et à le retirer ensuite avec une vitesse contrôlée. L'avantage de cette méthode de dépôt est de réaliser en une seule fois le dépôt sur les deux faces du substrat. Alors que par spin-coating, des épaisseurs de l'ordre du nm au  $\mu$ m peuvent être obtenues, par dip-coating, des épaisseurs plus élevées (de 100 nm à quelques  $\mu$ m) sont obtenues.

Dhanasankar *et coll.* [34] ont utilisé la méthode du dip-coating pour préparer des films minces de MoO<sub>3</sub> sur un substrat de verre, qui a été trempé jusque six fois dans une solution d'heptamolybdate d'ammonium. Entre chaque trempage, le film est séché à l'air (5 min) et calciné à différentes températures dans une gamme allant de 473 à 623 K. Les propriétés structurales des films d'oxyde de molybdène ont été étudiées en fonction de la température de recuit. A basse température (inférieure à 523 K), les films sont de nature amorphe tandis qu'à haute température, les films sont cristallins et sont constitués de la phase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> orthorhombique avec une orientation préférentielle selon le plan (020).

Une autre méthode est la pyrolyse par pulvérisation [35] (ou Spray Flame Pyrolysis). Elle permet de déposer un film mince par pulvérisation d'une solution aqueuse sur un substrat chauffé.

Mahajan *et coll.* [36] ont préparé des films minces de  $\text{MoO}_3$  dopé par Ti par pyrolyse par pulvérisation. Les solutions précurseurs sont à base d'heptamolybdate d'ammonium et d'acétylacétonate de titanyle. La température du substrat est de 623 K. En augmentant la concentration en Ti, la structure de  $\text{MoO}_3$  devient amorphe avec une diminution de la taille des grains. Alors que pour un échantillon non dopé, la phase  $\text{MoO}_3$  présente une structure  $\alpha$ -orthorhombique. Ce mode de dépôt qui utilise une solution aqueuse permet d'obtenir la phase  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  comme les autres techniques par voie chimique.

### 1.3. Catalyseurs modèles par voie physique

Nous présenterons maintenant quelques modes de synthèse par voie physique, permettant d'éviter soit les étapes impliquant une mise en solution des espèces à déposer soit l'utilisation de précurseur gazeux. De ce fait, les propriétés du support (morphologie, phase cristalline, faces exposées...) influent directement sur celles de la phase active déposée.

L'évaporation sous vide à partir d'une source peut être générée par une résistance (effet Joule), un bombardement électronique, une évaporation par laser ou un arc électrique. Ensuite une deuxième étape de condensation à l'état solide de la matière évaporée s'opère sur le substrat.

Miyata *et coll.* [37] ont synthétisé des films d'oxyde de molybdène sur un substrat de verre par évaporation thermique. Comme source, une poudre de  $\text{MoO}_3$  est placée dans un creuset chauffé de 323 à 673 K. Les propriétés structurales du dépôt dépendent de la température du substrat. En effet, pour une température inférieure à 473 K, la structure sera amorphe tandis que pour une température supérieure à 553 K, la structure des films est polycristalline.

Une autre technique, plus coûteuse, est l'épitaxie par jets moléculaires. Notons que l'épitaxie permet de faire croître un cristal sur un cristal. Cette méthode consiste à envoyer



des molécules à la surface d'un substrat sous ultra vide afin d'éviter toute contamination. Elle permet de maîtriser l'épaisseur déposée à une fraction de couche monomoléculaire près. La source est chauffée [38] de façon à évaporer ou sublimer l'élément à déposer sur un substrat monocristallin. Pour favoriser l'homogénéité du dépôt, l'échantillon est mis en rotation.

Altman *et coll.* [39] ont étudié la croissance de films  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  sur un substrat de type pérovskite  $\text{SrLaAlO}_4(001)$ . Pour contrôler la stœchiométrie, le dépôt en molybdène est réalisé en plusieurs fois par petites quantités puis est oxydé sous oxygène. La température de croissance est un paramètre crucial pour l'obtention d'une phase cristalline et de l'orientation des films d'oxyde de molybdène. Pour une température entre 475 et 700 K, les phases obtenues sont  $\text{MoO}_3$  et  $\text{MoO}_2$  avec des épaisseurs de l'ordre de la monocouche.

La pulvérisation cathodique magnétron [40,41], quant à elle, est utilisée comme traitement de surface pour les revêtements métallurgiques ou de films céramiques à l'aide d'un plasma. L'avantage par rapport à un dépôt par épitaxie est la vitesse élevée de dépôt. La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection de particules de la cible, constituée de l'élément à déposer, lorsque celle-ci est bombardée par un flux de particules énergétiques.

Noirfalise *et coll.* [42] ont étudié les mécanismes de croissance de molybdène métallique déposé par pulvérisation magnétron sur substrat  $\text{TiO}_2$  en fonction de sa nature cristalline (amorphe préparé par pulvérisation magnétron et monocristal rutile (110)). La vitesse de dépôt est estimée à 8 nm/min. La réaction à l'interface Mo métallique/ $\text{TiO}_2$  conduit à la formation d'oxydes de molybdène dont les modes de croissance dépendent de la nature du substrat. En effet, une croissance couche par couche est observée sur  $\text{TiO}_2$  rutile (110) et une croissance Stranski-Krastanov sur  $\text{TiO}_2$  amorphe. Une possible explication implique la différence de réactivité des substrats et l'efficacité de diffusion de l'oxygène du substrat  $\text{TiO}_2$ .

Parmi les nombreuses voies de synthèses détaillées dans la littérature, nous avons choisi de mettre en œuvre une méthode chimique simple telle que le spin-coating pour préparer les catalyseurs modèles plans à base de molybdène afin d'imiter au mieux le mode de préparation conventionnelle par imprégnation de support poudre. Il a été mis en évidence que le contrôle de la quantité (épaisseur de film) et la nature des espèces

molybdène s'opérait suivant l'optimisation de la nature, de la concentration de solution précurseur en Mo et de la vitesse de rotation. De plus, la température de calcination semble être un autre paramètre pour l'obtention de la structure finale souhaitée.

En ce qui concerne le développement d'une nouvelle voie de synthèse de catalyseurs poudre, nous nous sommes appuyés sur l'expertise des partenaires belges du projet CATARR en pulvérisation cathodique magnétron. De plus, un des objectifs communs du projet et de la thèse est de transférer ce mode de dépôt d'un substrat plan à un substrat divisé. L'utilisation d'une méthode novatrice comme la pulvérisation magnétron pour la synthèse de catalyseurs permettra de mettre au point de nouvelles formulations catalytiques en s'affranchissant de la mise en solution aqueuse des espèces précurseurs à base de Mo.

## II. Caractérisations physico - chimiques des catalyseurs

De nombreuses techniques spectroscopiques, comme par exemple la diffusion Raman et les spectroscopies d'analyse de surface (XPS, LEIS et ToF-SIMS), peuvent être mises en œuvre afin de caractériser la nature de la phase active à base de molybdène, à savoir la quantité de Mo, la dispersion et la structure des espèces d'oxydes de molybdène. Ces observations permettront de mieux comprendre les interactions entre la phase active et le support et ainsi expliquer le comportement catalytique en oxydation ménagée du méthanol.

### II.1. Spectroscopie Raman

De même que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman est couramment utilisée pour la caractérisation de catalyseurs hétérogènes afin de déterminer la structure des espèces à base de molybdène. Ces techniques permettent une analyse en volume et ne sont pas sensibles à la surface, sauf dans le cas de certaines conditions opératoires comme la DRX en mode rasant. Elles peuvent également être limitées quant à la détection de phase en faible quantité.

Miciukiewicz *et coll.* [43] ont suivi par spectroscopie Raman l'évolution de la structure de la phase d'oxyde de molybdène supportée sur TiO<sub>2</sub> en fonction de la teneur calculée en MoO<sub>3</sub>.

L'analyse Raman du support seul calciné à 823 K permet d'identifier la phase TiO<sub>2</sub> anatase (raies à 144, 199, 312, 397, 518 et 638 cm<sup>-1</sup>). Les raies à 397 cm<sup>-1</sup> (mode de vibration de déformation symétrique de la liaison O–Ti–O), à 518 cm<sup>-1</sup> (mode de vibration d'élongation asymétrique de la liaison O–Ti–O) et à 638 cm<sup>-1</sup> (mode de vibration d'élongation symétrique de la liaison O–Ti–O) sont caractéristiques des modes de vibration de TiO<sub>2</sub> dans la forme cristalline anatase. L'analyse Raman du catalyseur à 3,2 % en poids de MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> calciné à 773 K aboutit à une superposition des spectres de TiO<sub>2</sub> anatase et de MoO<sub>3</sub> polycristallin (caractérisé par des raies fines et intenses à 820 et 995 cm<sup>-1</sup>, mode de vibration d'élongation symétrique et asymétrique des atomes d'oxygène terminaux, respectivement).

Hamraoui *et coll.* [44] ont déterminé les géométries d'adsorption d'entités monomériques MoO<sub>3</sub> et dimériques Mo<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sur la surface (101), la plus stable, de TiO<sub>2</sub> anatase par calcul DFT (Density Functional Theory). La structure la plus stable pour des entités monomériques MoO<sub>3</sub> isolés en environnement déshydraté est représentée sur la Figure I-1.

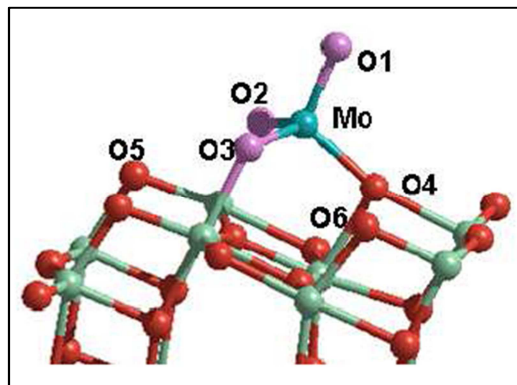


Figure I-1: Structure la plus stable de l'espèce MoO<sub>3</sub> monomérique isolée sur TiO<sub>2</sub> anatase (101) (cercle vert : Ti, cercle rouge : O (de TiO<sub>2</sub>), cercle bleu : Mo et cercle violet : O (de MoO<sub>3</sub>) [44]

De géométrie tétraédrique [44], le centre Mo est lié à la surface par trois liaisons Mo-O-Ti et il n'y a qu'une seule double liaison Mo=O<sub>1</sub> terminale dont la vibration d'élongation a été calculée à 1004 cm<sup>-1</sup>. Ce résultat de calcul théorique est confirmé par plusieurs études par spectroscopie Raman de catalyseurs à faible teneur, à 1 % en poids de MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, en conditions déshydratées ( $\nu_{\text{Mo=O}_t}$  = 993 – 997 cm<sup>-1</sup>) [45,46]. En effet, un déplacement de la fréquence de vibration  $\nu_{\text{Mo=O}_t}$  est observé de 934 à 993 cm<sup>-1</sup> [45] et de 955 à 997 cm<sup>-1</sup> [46] lors du processus de déshydratation.

De plus, la structure la plus stable pour des entités dimériques  $\text{Mo}_2\text{O}_6$  en environnement déshydraté est représentée sur la Figure I-2.

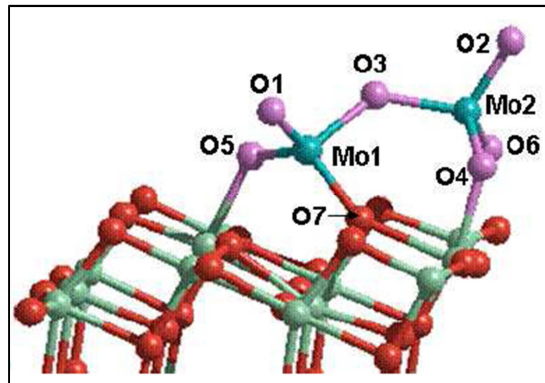


Figure I-2: Structure la plus stable de l'espèce  $\text{Mo}_2\text{O}_6$  dimérique sur  $\text{TiO}_2$  anatase (101) (cercle vert : Ti, cercle rouge : O (de  $\text{TiO}_2$ ), cercle bleu : Mo et cercle violet : O (de  $\text{MoO}_3$ ) [44]

La structure la plus stable est représentée par une géométrie linéaire avec un atome d'oxygène pontant formant une seule liaison Mo-O-Mo. La vibration d'élongation a été calculée à  $1008\text{ cm}^{-1}$ , indiquant une légère augmentation par rapport à celle calculée pour l'entité monomérique, en accord avec les résultats spectroscopiques [44,47]. En effet, pour des catalyseurs à plus haute teneur en Mo, à 6-7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ , un déplacement de la fréquence de vibration  $\nu_{(\text{Mo}=\text{O}_t)}$  est observé de  $954$  à  $998\text{ cm}^{-1}$  [45] et de  $983$  à  $999\text{ cm}^{-1}$  [46] lors du processus de déshydratation.

En résumé, sous conditions déshydratées, les entités d'oxyde de molybdène supportées sur  $\text{TiO}_2$  se présentent isolées en surface, avec des centres Mo de géométrie tétraédrique [44], à faible teneur en Mo et ensuite tendent à polymériser à plus haute teneur, les centres Mo présentant alors une géométrie octaédrique distordue [44,48,49,50,51,52]. La limite entre les deux systèmes est étendue et dépend de la nature et de la surface spécifique du support [44] mais la structure des entités oxydes supportées après calcination ne dépend pas du mode de synthèse, indiquant que la configuration la plus stable est obtenue après calcination quel que soit le mode de préparation [53,54].

Tougerti *et coll.* [55] ont combiné le calcul DFT et la spectroscopie XANES pour élucider la structure de la phase polymolybdate pour un catalyseur 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ . En effet, la phase supportée contient des espèces polymériques Mo octaédriques, correspondant à une entité  $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{Mo}_4\text{O}_{12})_2]^{6-}$  en interaction avec la surface (101) anatase

de  $\text{TiO}_2$  (Figure I-3). Enfin, ce résultat est corrélé aux observations par spectroscopie Raman [46].

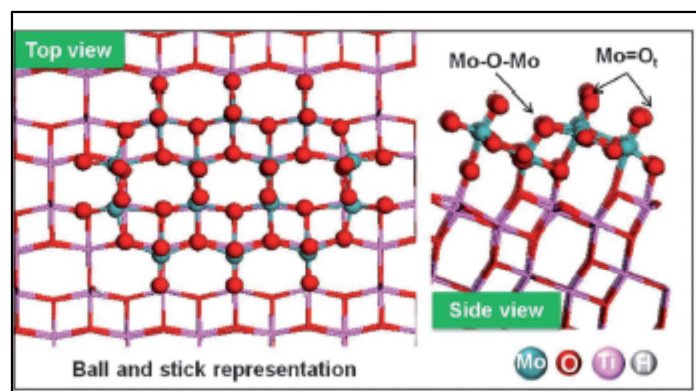


Figure I-3: Structure de l'entité polymérique  $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{Mo}_4\text{O}_{12})_2]^{6-}$  sur la surface (101)  $\text{TiO}_2$  anatase (Vues du dessus et de côté) [46]

## II.2. Techniques d'analyse de surface (XPS, ToF-SIMS, LEIS)

Les techniques d'analyse de surface permettent de sonder l'extrême surface des catalyseurs hétérogènes sur une profondeur de quelques nanomètres. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) permet de sonder une profondeur analysée de 10 nm pour nous informer de la composition chimique de départ du catalyseur mais également de l'environnement chimique. La spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés (LEIS) permet de sonder une profondeur de l'ordre de la monocouche et indique la distribution des éléments mais aussi l'épaisseur du dépôt. Enfin, la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) permet d'analyser un échantillon sur une profondeur de l'ordre de 1 à 2 nm. Elle permet de détecter les principales fonctions chimiques et d'identifier les atomes de l'extrême surface.

Katrib *et coll.* [56] ont déterminé la nature des espèces présentes en surface par XPS d'un catalyseur  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  (un équivalent de 5 monocouches de  $\text{MoO}_3$ ) calciné à 770 K, obtenu par imprégnation d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium sur  $\text{TiO}_2$  (P25 – mélange anatase/rutile). Le spectre XPS de la région  $\text{Mo } 3d_{5/2-3/2}$  présente un unique doublet avec une énergie de liaison ( $E_l$ ) de  $\text{Mo } 3d_{5/2}$  à 232,8 eV, attribué au molybdène au degré d'oxydation  $\text{Mo}^{6+}$ . Parallèlement, l' $E_l$  de  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  est à 459,0 eV, cohérente avec ce qui est observée dans

la littérature dans le cas de TiO<sub>2</sub> anatase et/ou rutile [57,58]. Dans un deuxième temps, le catalyseur a été exposé sous hydrogène à 600 K (1h). Le spectre XPS montre alors la présence de deux nouveaux environnements chimiques pour le molybdène, indiquant une réduction incomplète de l'oxyde de molybdène. En effet, sont observées des E<sub>1</sub> de Mo 3d<sub>5/2</sub> à 231,6 eV et à 229,3 eV, qui sont attribuées respectivement aux degrés d'oxydation Mo<sup>5+</sup> et Mo<sup>4+</sup>. Une réduction totale de MoO<sub>3</sub> en MoO<sub>2</sub> est finalement observée en réduisant sous hydrogène à 673 K (8 h).

De même, Choi *et coll.* [59] ont suivi la réduction d'oxydes de molybdène MoO<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub> massiques par XPS. L'analyse de MoO<sub>3</sub> montre une E<sub>1</sub> de Mo 3d<sub>5/2-3/2</sub> à 232,5 eV, attribuée au degré d'oxydation Mo<sup>6+</sup>. L'analyse de MoO<sub>2</sub> révèle une E<sub>1</sub> de Mo 3d<sub>5/2</sub> à 230,0 eV, attribuée au degré d'oxydation Mo<sup>4+</sup> et aussi la présence de la phase MoO<sub>3</sub>. Sous hydrogène à 673 K (3 h), MoO<sub>3</sub> se réduit partiellement en MoO<sub>2</sub> alors que MoO<sub>2</sub> se réduit partiellement en espèces de degré d'oxydation Mo<sup>3+</sup> (E<sub>1</sub> de Mo 3d<sub>5/2</sub> à 228,7 eV).

Le Tableau I-2 résume un ensemble de valeurs d'E<sub>1</sub> rencontrées dans la littérature pour des espèces à base de Mo (supportées ou massiques).

Degré d'oxydation	Energie de liaison (eV)	Nature du catalyseur	Référence
	3 d <sub>5/2</sub>		
Mo <sup>6+</sup>	232,3	Films minces MoO <sub>x</sub> /Si (100) synthétisé par irradiation UV	60
	232,5	MoO <sub>3</sub> massique	59
	232,7	MoO <sub>3</sub> massique	61
	232,8	MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> synthétisé par imprégnation (5 monocouches de MoO <sub>3</sub> )	56
	233,1	MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> synthétisé par imprégnation (5 monocouches de MoO <sub>3</sub> )	68
Mo <sup>5+</sup>	231,2	Films minces MoO <sub>y</sub> S <sub>z</sub> synthétisé par pulvérisation	64
	231,4	MoO <sub>3</sub> massique	61;62
	231,6	MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> synthétisé par imprégnation (5 monocouches de MoO <sub>3</sub> )	56
	231,8	Films minces MoO <sub>x</sub> /Si (100) synthétisé par irradiation UV	60
Mo <sup>4+</sup>	229,3	MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> synthétisé par imprégnation (5 monocouches de MoO <sub>3</sub> )	56
	229,4	MoO <sub>3</sub> massique	61;63
	229,6	Films minces MoO <sub>y</sub> S <sub>z</sub> synthétisé par pulvérisation RF	64
	230	MoO <sub>2</sub> massique	59
	230,1	Films minces de Mo métallique sur TiO <sub>2</sub> (110) synthétisé par pulvérisation magnétron	42
Mo <sup>3+</sup>	228,7	MoO <sub>2</sub> massique	59
		Films minces de Mo métallique sur TiO <sub>2</sub> (110) synthétisé par pulvérisation magnétron	42
Mo <sup>0</sup>	227,8	MoO <sub>3</sub> supporté synthétisé par imprégnation	65
		MoO <sub>3</sub> + PtO <sub>2</sub> sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> synthétisé par imprégnation (3,8 % en poids de Mo)	66
		Films minces de Fe - 24 Cr - 11 Mo (6,5 % atomique de Mo)	67
	228,0	Films minces de Mo métallique sur TiO <sub>2</sub> (110) synthétisé par pulvérisation magnétron	42

Tableau I-2: Evolution des valeurs des énergies de liaison de la composante Mo 3d<sub>5/2</sub> en fonction du degré d'oxydation [42,60,61,62,63,64,65,66,67,68]

Debecker *et coll.* [69] ont caractérisés par XPS et ToF-SIMS des catalyseurs  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  préparés par pyrolyse par pulvérisation en fonction de la teneur en Mo (de 1 à 15 % en poids de  $\text{MoO}_3$ ). Les résultats XPS indiquent que le rapport surfacique atomique  $\text{Mo}/(\text{Si}+\text{Al})$  augmente linéairement avec la teneur massique en Mo dans la série de catalyseurs, concluant que la phase active en Mo tend à recouvrir le support silice-alumine. La région Mo 3d est caractérisée par un unique doublet Mo  $3d_{5/2-3/2}$  attribuable au degré d'oxydation  $\text{Mo}^{6+}$ . De plus, l' $E_i$  de Mo  $3d_{5/2}$  tend à se déplacer vers les plus hautes valeurs d'énergies, proches de celle pour  $\text{MoO}_3$  (233,1 eV), quand la teneur en  $\text{MoO}_3$  augmente. Dans le cas des faibles teneurs (< 5 % en poids de  $\text{MoO}_3$ ), l' $E_i$  de Mo  $3d_{5/2}$  à 232,8 eV indique que les espèces  $\text{MoO}_x$  interagissent fortement avec la matrice  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

De plus, les analyses ToF-SIMS ( $\text{Bi}^+$  @ 30 keV) ont permis d'approfondir les informations chimiques de surface en ne sondant que l'extrême surface (environ 1 nm, contrairement aux 10 nm par XPS) et de comprendre les interactions entre les atomes constituant la surface. Ainsi, en polarité négative, ont été mis en évidence différents fragments moléculaires  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  (fragments monomériques  $\text{MoO}_3^-$  et  $\text{MoO}_4^-$  et polymériques  $\text{Mo}_2\text{O}_6^-$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_7^-$  et  $\text{Mo}_3\text{O}_9^-$ ) dont la distribution varie suivant la teneur en  $\text{MoO}_3$ .

En corrélant leurs données ToF-SIMS avec leurs observations par spectroscopie Raman, ils ont ainsi pu conclure que des espèces polymolybdates sont présentes pour des teneurs  $\geq 2$  % en poids en  $\text{MoO}_3$ , quand pour des teneurs plus faibles, là où la spectroscopie Raman ne permettait pas de détecter les entités Mo, la phase active serait constituée d'entités molybdates monomériques isolées.

Ter Veen *et coll.* [70] ont analysé par spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés (LEIS) un catalyseur à 5,3 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  en conditions déshydratées ainsi que les composés massiques  $\text{MoO}_3$  et  $\text{TiO}_2$ . Cette technique permet d'analyser la première couche atomique, là où la réaction catalytique se produit. Le pic LEIS de surface de l'élément détecté étant proportionnel à la quantité d'atomes présents sur la première couche analysée, il est possible dès lors d'établir une courbe de calibration à partir des aires des pics de surface de Ti et de Mo des composés massiques de référence (Figure I-4).



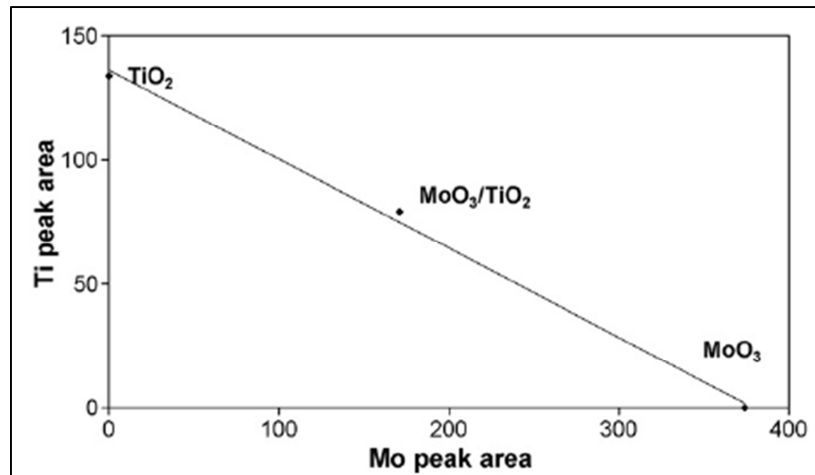


Figure I-4: Courbe de calibration obtenue à partir des données LEIS des composés massiques MoO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> et d'un catalyseur supporté 5,3 % en poids de MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

Pour le catalyseur supporté, ils ont ainsi déterminé un rapport atomique Mo/Ti de 44/56, qui est cohérent avec la densité surfacique théorique de 4.6 atomes de Mo / nm<sup>2</sup>.

Rondon *et coll.* [71] ont étudié la dispersion de la phase active sur des catalyseurs MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> qui ont été préparés par adsorption à l'équilibre [72] à partir d'une solution aqueuse de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> sur TiO<sub>2</sub> constitué d'un mélange d'anatase (78 %) et de rutil (22 %) (Surface spécifique de 50 m<sup>2</sup>/g). L'analyse par spectroscopie Raman d'un catalyseur à 3,6 % en poids de MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> exclut la présence de la phase MoO<sub>3</sub> et montre la présence d'espèces polymolybdates (raie à 980 cm<sup>-1</sup> attribuée [73,74] au mode d'élongation Mo=O<sub>t</sub>). L'étude de la dispersion a été suivie en appliquant le modèle de Kerkhof – Moulijn [75] à partir des données XPS. Ce modèle, s'appuyant sur des hypothèses de composition homogène de phase dispersée sur grande aire spécifique, permet de déterminer la concentration maximale de phase active pour obtenir un recouvrement de l'ordre de la monocouche. Ainsi, l'évolution du rapport d'intensité des photopics XPS Mo 3d et Ti 2p suit une relation linéaire en fonction de la teneur en molybdène (Figure I-5). On peut en conclure que la dispersion de la phase Mo est donc uniforme à la surface de l'oxyde de titane. Les rapports d'intensités expérimentaux sont en accord avec le modèle théorique de Kerkhof – Moulijn, indiquant une dispersion élevée de la phase Mo.

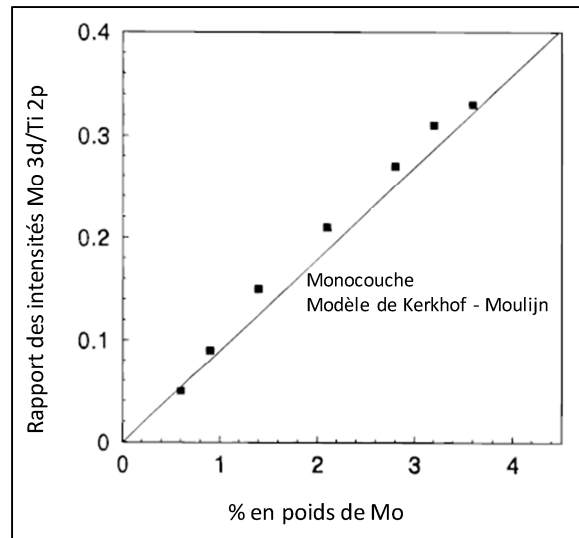


Figure I-5: Variation du rapport d'intensité des pics XPS Mo 3d et Ti 2p en fonction de la teneur en molybdène pour des catalyseurs  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  [75]

L'étude de la dispersion par XPS a été couplée à la détermination par analyse LEIS du recouvrement de surface. En effet, le recouvrement de surface en Mo augmente linéairement de 15 à 94 % pour des teneurs de 0,6 à 3,6 % en poids de  $\text{MoO}_3$ . En résumé, les exploitations des données XPS et LEIS sont en bonne corrélation : le catalyseur à 3,6 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  montre un recouvrement proche de la monocouche (dispersion élevée par XPS et recouvrement en Mo proche de 100 % en LEIS).

Enfin, de nombreuses études [76,77,78,79] ont été réalisées en combinant les techniques XPS et LEIS pour déterminer le mécanisme de dépôt de films minces sur un substrat plan.

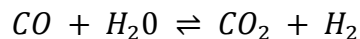
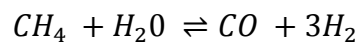
Jiménez *et coll.* [80] ont développé une méthodologie en utilisant les intensités des pics LEIS et XPS pour estimer leur épaisseur. Les dépôts ont été préparés par évaporation de différents matériaux oxydes ( $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) sur des substrats ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ). En reportant le rapport des intensités LEIS  $I_{\text{ML}} / I_{\text{ML}}^\infty$  (intensité du pic de la couche déposée) /  $I_{\text{ML}}^\infty$  (intensité du pic de la couche déposée pour un recouvrement total) en fonction des rapports des intensités XPS entre un élément de la couche déposée et un autre du substrat ( $R = (I_{\text{ML}}/I_{\text{ML}}^\infty) / (I_{\text{Substrat}}/I_{\text{Substrat}}^\infty)$ ), il a été possible de déterminer les modes de croissance des films et d'en déduire leur épaisseur.

### III. Oxydation ménagée du méthanol

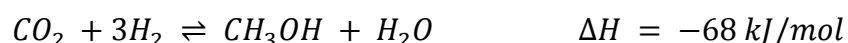
#### III.1. Définition et généralités sur le méthanol

Le méthanol ou alcool méthylique est un composé chimique de formule  $\text{CH}_3\text{OH}$  (MeOH). Le méthanol est un liquide incolore, volatile et inflammable à température ambiante. En effet, il a une température de fusion de 175 K et une température d'ébullition de 338 K.

La production de méthanol se faisait autrefois par distillation de l'acide pyroligneux (provenant du bois) avant que le procédé soit remplacé par une réaction catalytique entre l'hydrogène et l'oxyde de carbone (mono- et di-). Actuellement, le méthanol est principalement synthétisé à l'aide des procédés Lurgi et ICI (reposant sur les mêmes principes) à partir du gaz naturel. Dans un premier temps, le gaz naturel subit un reformage catalytique en présence de vapeur d'eau. Le bilan des transformations est résumé par les équilibres suivants qui donnent le gaz de synthèse :



Ce reformage est la principale source de dihydrogène. Le gaz de synthèse (obtenu vers 830°C sous une pression de 18 bars), est composé en volume de 72 % d' $\text{H}_2$ , 13 % de CO, 8 % de  $\text{CO}_2$  et d'impuretés (eau, méthane). Il est ensuite refroidi et comprimé (15 à 100 bars) puis introduit dans le réacteur de synthèse. Les réactions ont lieu vers 250°C, en présence d'un catalyseur au cuivre :



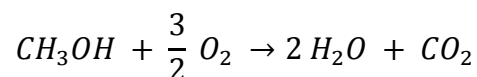
Les réactions étant exothermiques, il est nécessaire de refroidir le mélange réactionnel par une trempe (introduction de diazote froid dans le réacteur). Le mélange final contient 75 %

de méthanol et 25 % d'eau. Une distillation permet de séparer le méthanol des impuretés (eau, éthanol, diméthyléther, formiate de méthyle) [81].

Le méthanol est l'un des intermédiaires les plus employés dans l'industrie chimique. Le méthanol est ainsi utilisé comme :

- Matière première pour la fabrication de formaldéhyde
- Agent de méthylation en synthèse organique pour la fabrication de nombreux dérivés méthyliques : méthacrylates, téréphtalates, amines...
- Solvants dans l'industrie des peintures, vernis...
- Agent d'extraction en chimie organique (purification des essences, des huiles...)
- Constituant des carburants spéciaux

La combustion du méthanol produit du dioxyde de carbone et de l'eau :



Equation I.1: Combustion totale du méthanol

La combustion est une réaction d'oxydo-réduction, en l'occurrence ici l'oxydation est totale. Elle se caractérise par un échange de 6 électrons où le carbone passe d'un état d'oxydation (-II) à un état d'oxydation (+IV). Grâce à l'utilisation d'un catalyseur adapté, il est possible de limiter l'oxydation totale afin d'obtenir des composés oxygénés intermédiaires. On appelle alors cette réaction une oxydation ménagée ou sélective.

En modifiant les paramètres expérimentaux tels que la nature du catalyseur et les conditions de réactions (température, rapport  $O_2/CH_3OH$ , pression...), il est possible d'orienter la réaction afin d'obtenir majoritairement un des produits de la réaction. La Figure I-6 présente les deux voies de réactions possibles : les réactions d'oxydation et de déshydratation.

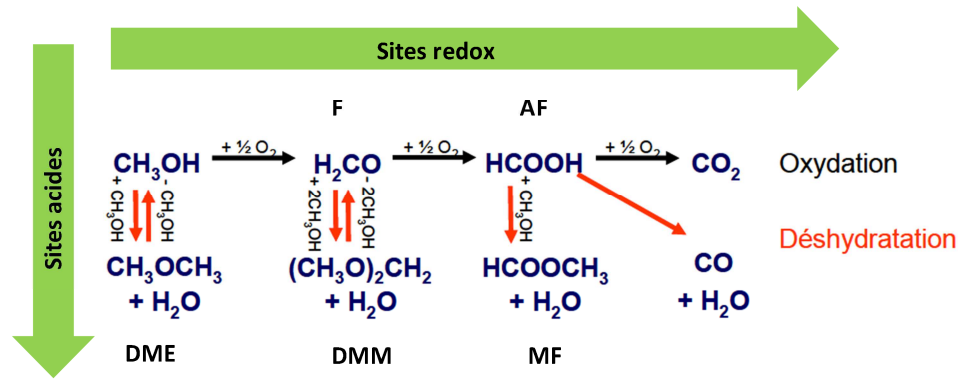


Figure I-6: Schéma de la réaction d'oxydation ménagée du méthanol [82]

Par simple déshydratation du méthanol, le premier produit obtenu est le diméthyléther (DME) et par simple oxydation, le formaldéhyde (F). Ensuite viennent les produits nécessitant au moins une étape d'oxydation suivie d'une étape de déshydratation, notamment pour le diméthoxyméthane (DMM), également appelé méthylal. Il est obtenu par condensation de deux molécules de méthanol avec le formaldéhyde (issu de l'oxydation à deux électrons du méthanol). Par déshydratation de l'acide formique (AF) [83], le méthylformate (MF ou formiate de méthyle) est produit. Enfin, viennent les produits d'oxydation totale : le monoxyde et dioxyde de carbone. Il est à noter que l'AF est rarement observé puisqu'il est considéré comme un intermédiaire dans la formation de MF ou de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  [84].

### III.2 Réaction d'oxydation ménagée du méthanol

La réaction d'oxydation du méthanol peut être utilisée pour sonder les propriétés de catalyseurs oxydes [84]. En effet, cette réaction présente une large gamme de sélectivité, et est sensible à la composition chimique et à la structure de la phase active. Ainsi, la nature des sites actifs à la surface du catalyseur déterminera la distribution des produits, qui permettra ensuite de déduire les propriétés chimiques de surface (caractères acido-basique et redox). La Figure I-7 résume les produits de la réaction d'oxydation du méthanol en fonction du pouvoir oxydant et de l'acidité des sites actifs présents à la surface du catalyseur.

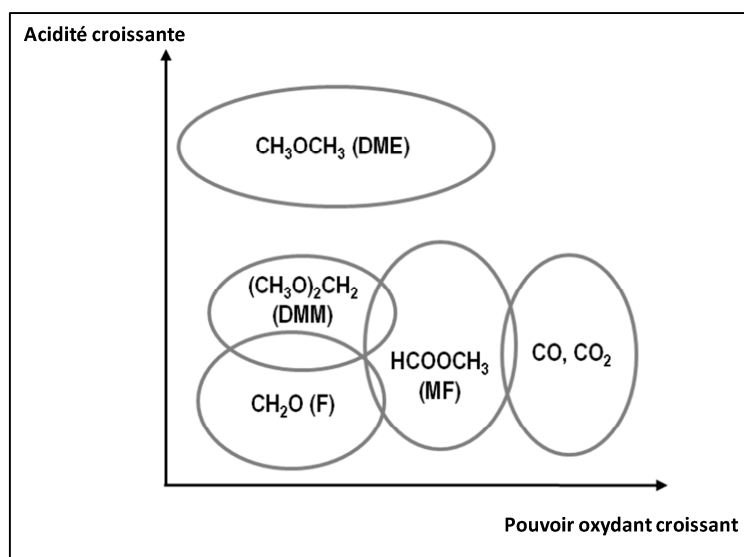


Figure I-7: Produits obtenus lors de l'oxydation ménagée du méthanol en fonction des propriétés de la phase active

Ainsi, une sélectivité en DME indique la capacité du catalyseur à uniquement condenser le méthanol, qui est associée à son caractère acide. Une sélectivité en formaldéhyde (F) indiquera quant à elle des propriétés redox au catalyseur. Si les sites oxydants sont trop forts, le méthylformate et les produits d'oxydation totale comme CO ou  $\text{CO}_2$  sont observés. Enfin, une formation sélective en DMM pourra être attribuée à la présence et à la proximité de deux sites, d'une paire acide-base associée à un site redox. En effet, l'oxydation sélective du méthanol en DMM implique deux étapes successives : une première étape d'oxydation du méthanol en formaldéhyde sur un site redox puis une seconde étape sur un site acide entre le formaldéhyde et le méthanol pour former le DMM. Les formulations catalytiques présentant des sites de nature et de fonction différentes sont appelées catalyseurs bi-fonctionnels.

Lu *et coll.* [84] ont étudié la réaction d'oxydation du méthanol sur des catalyseurs supportés à base de vanadium déposé sur  $\text{TiO}_2$ . Tout d'abord, le support  $\text{TiO}_2$  seul produit majoritairement que du DME, dû aux sites acides ( $\text{Ti}^{4+}$ ) et basiques ( $\text{O}^{2-}$ ) du support [85]. Le support est ensuite imprégné par une solution à base de vanadium. Le catalyseur  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  montre une haute sélectivité en DMM pour l'oxydation du méthanol. Des analyses de Réduction en Température Programmée ont montré la réduction des espèces vanadium de  $\text{V}^{5+}$  en  $\text{V}^{3+}$  [86]. La quantité de sites acides du catalyseur  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  diminue avec l'augmentation de la teneur en  $\text{V}_2\text{O}_5$  (les espèces  $\text{V}_2\text{O}_5$  polymériques recouvrent les sites

acides). Un compromis entre la dispersion des espèces vanadium et la quantité de sites redox disponibles, c'est-à-dire entre les propriétés redox et acides du catalyseur, permet d'atteindre une sélectivité en DMM de 93 % avec un taux de conversion en méthanol de 49 %.

Valente *et coll.* [87] ont étudié un catalyseur massique formé par un mélange mécanique de  $\text{MoO}_3$  et  $\text{SnO}_2$ . Les conditions réactionnelles pour la réaction d'oxydation du méthanol sont les suivantes : 10,5/1/2,5 % mol. pour respectivement  $\text{He}/\text{O}_2/\text{MeOH}$  à 498 K. Il s'avère que  $\text{MoO}_3$  pur n'est pas actif tandis que pour le catalyseur Sn-Mo-O, la conversion atteint 50 % avec une sélectivité en MF (60 %) et en F (40 %) avec des traces de DME et  $\text{CO}_2$ . Ces catalyseurs présentent la particularité d'exposer des espèces  $\text{Mo}^{5+}$  favorables pour l'adsorption des espèces actives [88,89].

Hu *et coll.* [47] ont étudié les propriétés catalytiques du système  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  en fonction de la teneur en Mo (1 et 6 % en poids de  $\text{MoO}_3$ ) pour la réaction d'oxydation du méthanol. Après activation sous  $\text{O}_2$  à 503 K, le catalyseur à 1 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  obtient une activité de 61 mmol/g.h. avec une sélectivité en F (85 %), en MF (1 %), en DMM (5 %), en DME (5 %) et en  $\text{CO}_x$  (4 %) tandis que celui à 6 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  a une activité de 942 mmol/g.h. avec une sélectivité en F (85 %), en DMM (5 %), en DME (6 %) et en  $\text{CO}_x$  (4 %). Entre le catalyseur à faible teneur (entités monomériques isolés) et celui à plus haute teneur (entités polymériques), l'activité catalytique augmente significativement avec cependant une sélectivité en produits identique. Cette étude Raman *in situ* a permis de mettre en évidence que la meilleure activité des espèces polymériques était due à leur meilleure réductibilité, observée sous mélange réactionnel à 503 K.

La Fontaine *et coll.* [90] ont étudié des catalyseurs oxomolybdates (1 et 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3$ ) supporté sur  $\text{TiO}_2$  anatase pour la réaction d'oxydation du méthanol. Cette équipe a étudié la réductibilité de ce système sous MeOH en couplant les spectroscopies XANES–Raman. La structure polymolybdate est plus facilement réductible que la structure monomérique ce qui est en bon accord avec la modélisation DFT. De plus, les résultats catalytiques sont cohérents avec ceux obtenus par Hu *et coll.* [47]. En effet, les performances catalytiques augmentent avec la teneur en Mo mais la sélectivité reste identique.

Enfin, Brandhorst *et coll.* [91] ont étudié un catalyseur à 20 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) en mode *in situ*. D'abord sous méthanol, ils observent l'apparition d'espèces  $\text{Mo}^{5+}$ . Puis sous mélange réactionnel  $\text{MeOH}/\text{O}_2/\text{He}$ , la

quantité d'espèces  $\text{Mo}^{5+}$  est divisée par deux : les sites oxydes sont actifs et partiellement régénérés au cours de la réaction d'oxydation. Ces observations spectroscopiques, appuyées également par des études IR et Raman, mettent en évidence des sites de caractère redox présents dans les entités polymolybdates.

Plusieurs auteurs ont ainsi montré que l'activité de catalyseurs supportés à base de Mo au cours de la réaction d'oxydation du méthanol dépendait de la teneur en Mo et donc de la structure des entités d'oxyde de molybdène présentes en surface. En effet, il apparaît que les espèces polymériques sont plus actives que les entités monomériques en oxydation ménagée du méthanol [91]. En outre, ils ont ainsi mis en évidence que cette meilleure activité est corrélée à une meilleure réductibilité des centres Mo dans les entités  $\text{MoO}_x$  polymériques [47,91,92].

#### IV. Conclusion

Les catalyseurs modèles permettent d'identifier la nature de la phase active, de comprendre les interactions entre la phase active et le support plan. Toutes ces connaissances acquises grâce aux catalyseurs modèles vont nous aider à une meilleure compréhension des catalyseurs conventionnels  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  (sous forme de poudre). D'après la littérature, une méthode de synthèse, simple à mettre en œuvre, peut être utilisée pour les catalyseurs modèles : il s'agit du spin-coating. Dans ce manuscrit, nous étudierons les différents paramètres de dépôt par spin-coating c'est-à-dire la nature et la concentration de la solution précurseur à base de Mo mais également la vitesse de rotation du spin-coating. De plus, les caractérisations spectroscopiques fournissent des informations fines sur la structure et la nature de la phase active. La dispersion et la quantité de phase active déposée peuvent également être estimées à partir des caractérisations spectroscopiques telles que l'XPS et/ou le LEIS. En effet, la détermination de la géométrie de la phase active en Mo est de première importance puisque la réactivité du catalyseur sera contrôlée par la nature des espèces d'oxyde de molybdène supportées. La mesure des performances catalytiques de catalyseurs  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  ont permis de mettre en évidence deux entités différentes. A faible teneur, l'activité pour la réaction d'oxydation du méthanol est faible dû



à la présence d'entités monomériques, isolés. A haute teneur, l'activité est meilleure grâce aux entités polymériques (meilleure réductibilité sous MeOH) [92].

Dans le cadre du projet CATARR, une nouvelle voie de synthèse par pulvérisation magnétron, a été choisie pour préparer des catalyseurs sous forme de poudre.

---

## Références

- 1 G. Adamski, K. Dyrek, A. Kotarba, Z. Sojka, C. Sayag, G. Djéga-Mariadassou 2004, *Catal. Today* 90, p 115
- 2 J. W. Niemantsverdriet 2007, *Spectroscopy in Catalysis : An Introduction Second Edition*, Edition: Wiley-VCH
- 3 D. W. Goodman 2003, *J. Catal.* 216, p 213
- 4 H. -J. Freund, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck 2000, *Adv. Catal.* 45, p 333
- 5 M. L. Eshelman, A. M. Jong, J. W. Niemantsverdriet 1991, *Catalysis Letters* 10, p 210-209
- 6 H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, H. Nie 2014, *Fuel* 116, p 168-174
- 7 J. C. Mol 2004, *J. Mol. Catal. A* 213, p 39-45
- 8 K. J. Ivin 1997, J. C. Mol, *Olefin Metathesis, Metathesis Polymerization*, ed. A. Press, London
- 9 F. E. Massooh 1978, *Adv. Catal.* 27, p 265
- 10 P. Grange 1980, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 21, p 135
- 11 H. Knozinger 1988, in: M. Phillips, M. Ternan (Eds.), *The Chemical Institute of Canada*, p 20
- 12 B. M. Reddy, K. V. R. Chary, V. S. Subrahmanyam, N. K. Nag 1985, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 81, p 1655
- 13 J. M. Tatibouët 1997, *Appl. Catal. A: Gen.* 148, p 213
- 14 Y. Matsuoka, M. Nywa, Y. Murakami 1990, *J. Phys. Chem.* 94, p 1477
- 15 L. E. Briand, W. E. Farneth, I. E. Wachs 2000, *Catal. Today.* 62, p 219
- 16 Komandur V. R. chary, Kondakindi Rajender reddy, Chinthala Praveen Kumar 2001, *Catalysis Communications* 2, p 277-284
- 17 S. Dzwigaj, C. Louis, M. Breyse, M. Cattenot, V. Bellière, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo, Y. Yoshimura 2003, *Applied Catalysis B : Environmental* 41, p 181-191
- 18 N. P. Luthra, W. C. Chang 1987, *J. Catal.* 107, p 154
- 19 D. S. Kim, Y. Kurusu, I. E. Wachs, F. D. Hardcastle, K. Segawa 1989, *J. Catal.* 120, p 325
- 20 L. Wang, W. K. Hall 1980, *J. Catal.* 66, p 251
- 21 D. S. Kim, K. Segawa, T. Soeya, I. E. Wachs 1992, *J. Catal.* 136, p 539-553
- 22 G. Deo, I. E. Wachs 1991, *J. Phys. Chem.* 95, p 5889
- 23 G. A. Parks 1965, *Chem. Rev.* 65, p 177
- 24 C. C. Williams, J. G. Ekerdt, J. M. Jehng, F. D. Hardcastle, A. M. Turek, I. E. Wachs 1991, *J. Phys. Chem.* 95, p 8781
- 25 C. C. Williams, J. G. Ekerdt, J. M. Jehng, F. D. Hardcastle, I. E. Wachs 1991, *J. Phys. Chem.* 95, p 8791

- 
- 26 F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar, J. L. G. Fierro 2003, *J. Catal.* 217, p 30
- 27 A. M. Sica, I. M. Baibich, C. E. Gigola 2003, *J. Mol. Catal. A* 195, p 225
- 28 L. C. Ordóñez, P. Roquero, P. J. Sebastian, J. Ramírez 2005, *Catal. Today* 107-108, p 46
- 29 J. Prunier, B. Domenichini, Z. Li, P. J. Moller, S. Bourgeois 2007, *Surface Science* 601, p 1144-1152
- 30 Y. X. Li, K. Galatsis, W. Wlodarski, M. Passacantando, S. Santucci, P. Siciliano, M. Catalano 2001, *Sensors and Actuators B* 77, p 27-34
- 31 E. M. Gaigneaux, K. Fukui, Y. Iwasawa 2000, *Thin Solid Films* 374, p 49-58
- 32 A. Klisinska, A.-S. Mamede, E. Gaigneaux 2008, *Thin Solid Films* 516, p 2904-2912
- 33 T. Ivanova, K. A. Gesheva, P. Sharlandjiev, A. Koserkova-Georgieva 2007, *Surf. Coat. Technol.* 201, p 9313-9318
- 34 M. Dhanasankar, K. K. Purushothaman G. Muralidharan 2011, *Applied Surface Science* 257, p 2074-2079
- 35 J.B. Mooney, S.B. radding 1982, Spray pyrolysis processing, *Ann. Rev. Mater. Sci* 12, p 81-101
- 36 S.S Mahajan, S.H. Mujawar, P.S. Shinde, A.I. Inamdar, P.S. Patil 2009, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, p 183-187
- 37 N. Miyata, T. Suzuki, R. Ohyama 1996, *Thin Solid Films* 281-281, p 218-222
- 38 G. Gunther, Z. Naturforsh 1958, 1081
- 39 E.I. Altman, T. Droubay, S.A. Chambers 2002, *Thin Solid Films* 414, p 205-215
- 40 S.-Y. Luo, B.-X. Yan, J. Shen 2012, *Thin Solid Films* 522, p 361-365
- 41 B. Houg, C. C. Liu, M. T. Hung 2013, *Ceramics International* 39, p 3669-3676
- 42 X. Noirfalise, F. renaux, D. Cossement, N. sebaihi, R. Lazzaroni, R. Snyders 2012, *Surface Science* 606, p 1680-1684
- 43 B. M. Reddy, B. Chowdhury, E. P. Reddy, A. Fernandez 2001, *Applied Catalysis A: General* 213, p 279-288
- 44 K. Hamraoui, S. Cristol, E. Payen, J. F. Paul 2009, *Journal of Molecular Structure* vol. 903, p 73-82
- 45 H. Hu, I. E. Wachs, S.R. Bare 1995, *J. Phys. Chem.* 99, p 10897
- 46 C. La Fontaine, A. Yoboue, E. Berrier, A. Tougerti, F. Villain, E. Fonda, K. Hamraoui, J. F. Paul, S. Cristol 2011, *Phase Transitions : A multinational Journal*, p 700-713
- 47 H. Hu, I. E. Wachs 1995, *J. Phys. Chem.* 99, p 10911
- 48 D. S. Kim, Y. Kurusu, I. E. Wachs, F. D. Hardcastle, K. Segawa 1989, *J. Catal.* 120, p 325-336
- 49 J. Leyrer, R. Margraf, E. Taglauer, H. Knözinger 1988, *Surf. Sci.* 201, p 603
- 50 T. Machej, J. Haber, A. M. Turek, I. E. Wachs 1991, *Appl. Catal.* 70, p 115
- 51 K. Y. S. Ng, E. Gulari 1985, *J. Catal.* 92, p 340

- 
- 52 R. Margraf, J. Leyrer, E. Taglauer, H. Knözinger 1987, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 35, p 261
- 53 S. R. Stampfl, Y. Chen, J. A. Dumesic, C. Niu, C. G. Hill 1987, *J. Catal.* 105, p 445-454
- 54 T. Machej, J. Haber, A. M. Turek, I. E. Wachs 1991, *Appl. Catal.* 170, p 155-163
- 55 A. Tougerti, E. Berrier, A. S. Mamede, C. La Fontaine, V. Briois, Y. Joly, E. Payen, J. F. Paul, S. Cristol 2013, *Angew. Chem. Int. Ed.*, p 6440-6444
- 56 A. Katrib, A. Benadda, J. W. Sobczak, G. Maire 2003, *Applied Catalysis A*: 242, p 31-40
- 57 Albert F. Carley, Paul R. Chalker, John C. Riviere, M. Wyn Roberts 1987, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 (83)*, p 351-370
- 58 J. W. Chai, J. S. Pan, S. J. Wang, C. H. A. Huan, G. S. Lau, Y. B. Zheng, S. Xu 2005, *Surf. Sci.* 589 (1-3), p 32-41
- 59 J. G. Choi, L. T. Thompson 1996, *Applied Surface Science* 93, p 143-149
- 60 S. Al-Kandari, H. Al-Kandari, A. M. Mohamed, F. Al-Kharafi, A. Katrib 2014, *Appl. Catalysis A: General* 475, p 497-502
- 61 G. E. Buono-Core, A. H. Klahn, C. Castillo, E. Muñoz, C. Manzur, G. Cabello, B. Chornik 2014, *Journal of Non-Crystalline Solids* 387, p 21-27
- 62 G. E. Muilenberg 1979, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, p 104
- 63 T. H. Fleish, G. J. Mains 1982, *J. Chem. Phys.* 76, p 780
- 64 M. Nagano, M. Greenblatt 1988, *Journal of Non-crystalline Solids* 101, p 255-262
- 65 L. Benoist, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, E. Schmidt, G. Meunier, A. Levasseur 1995, *Solid State Ionics* 76, p 81-89
- 66 A. Cimino, B. A. De Angelis 1975, *J. Catal.* 36
- 67 J. E. Devries, H. C. Yao, R. J. Baird, H. S. Gandhi 1983, *Journal of Catalysis* 84, p 8-14
- 68 I. Olefjord, B. Brox 1983, *Passivity of Metals and Semiconductors*, p 561
- 69 D. P. Debecker, B. Schimmoeller, M. Stoyanova, C. Poleunis, P. Bertrand, U. Rodemerck, E. M. Gaigneaux 2011, *Journal of Catalysis* 277, p 154-163
- 70 H. R. J. Ter Veen, T. Kim, I. E. Wachs, H. H. Brongersma 2009, *Catalysis Today* 140, p 197-201
- 71 S. Rondon, M. Houalla, D. M. Hercules 1998, *Surface and Interface Analysis vol. 26*, p 329-334
- 72 L. Wang, W. K. Hall 1982, *J. Catal.* 77, p 232
- 73 J. M. Stencel, E. Makovsky, T. A. Sarkus, J. De Vries, R. Thomas, J. A. Moulijn 1984, *J. Catal.* 90, p 314
- 74 U. Balachandran, N. G. Eror 1982, *J. Solid State Chem.* 42, p 276
- 75 F. P. J. M. Kerkhof, J. A. Moulijn 1979, *J. Phys. Chem.* 83, p 1612
- 76 C. Argile, G. E. Rhead 1989, *Surf. Sci. Rep.* 10, p 277

- 
- 77 H. Niehns 1992, *Practical Surface Analysis. Ion and Neutral Spectroscopy*, in : D. Briggs, M. P. Seah, Wiley, p 507
- 78 U. Bardi 1991, *Appl. Surf. Sci.* 51, p 89
- 79 H. H. Brongersma, J. P. Jacobs 1994, *Appl. Surf. Sci.* 75, p 133
- 80 V. M. Jiménez, J. P. Espinós, A. R. González-Elipe 1999, *Appl. Surf. Sci.* 141, p 186-192
- 81 Techniques de l'ingénieur, J 6020, 1987
- 82 Tatibouët, J M. 1997, *Applied Catalysis A*, Vol.148, p. 213
- 83 Tatibouët, J M, Germain, J E et Acad, C R. [éd] SC Paris. 1979, Vol. 289C, p. 301  
Lui, Y C, Griffin, G L et Chan, S S. 1984, SC Paris, Vol. 54, p. 426
- Tatibouët, J M et Acad, C R. 1984, SC Paris, Vol. 298, p. 339  
Elmi, A S, et al. 1989, *Industrial & Engineering Chemistry research*, Vol. 28, p. 387
- 84 X. Lu, Z. Qin, M. Dong, H. Zhu, G. Wang, Y. Zhao, W. Fan, J. Wang 2011, *Fuel* 90, p 1335-1339
- 85 Q. Yuan, Z. Wu, Y. Jin, L. Xu, F. Xiong, Y. Ma, W. Huang 2013, *J. Am. Chem. Soc.* 135, p 5212-5219
- 86 S. Besselmann, C. Freitag, O. Hinrichsen, M. Muhler 2001, *Phys. Chem.* 3, p 4633
- 87 N. G. Valente, L. E. Cadús, O. F. Gorrioz, L. A. Arrúa, J. B. Rivarola 1997, *Applied Catalysis A*, p 119-132
- 88 L. Mendelovici, J. H. Lunsford 1985, *J. Catal.* 94, p 37
- 89 A. Solymosi, F. Erdohelyi, F. Solymosi 1992, *J. Catal.* 135, p 563
- 90 C. La Fontaine, A. Yoboue, E. Berrier, A. Tougerti, F. Villain, E. Fonda, K. Hamraoui, J. F. Paul, S. Cristol 2011, *Phase transitions*, 700-713
- 91 M. Brandhorst, S. Cristol, M. Capron, C. Dujardin, H. Vezin, G. Le Bourdon, E. P. Ayen 2006, *Catalysis Today* 113, p 34-39
- 92 Y. Chen, I. E. Wachs 2003, *J. Catal.* 217, p 468-477



## Chapitre II : Techniques expérimentales et description du montage

---





## I. Synthèse des catalyseurs

### I.1. Synthèse par imprégnation à humidité naissante

#### I.1.1. Principe

Cette synthèse est la plus couramment utilisée pour la préparation de catalyseurs supportés sur un substrat divisé. L'imprégnation par voie humide sans interaction consiste en la mise en contact du support oxyde, de propriétés texturales connues (surface spécifique, porosité,...), avec une solution contenant le précurseur métallique. Cette méthode permet d'imprégner le support de solution précurseur d'un volume égal à son volume poreux afin de remplir tous les pores de solution (Figure II-1).

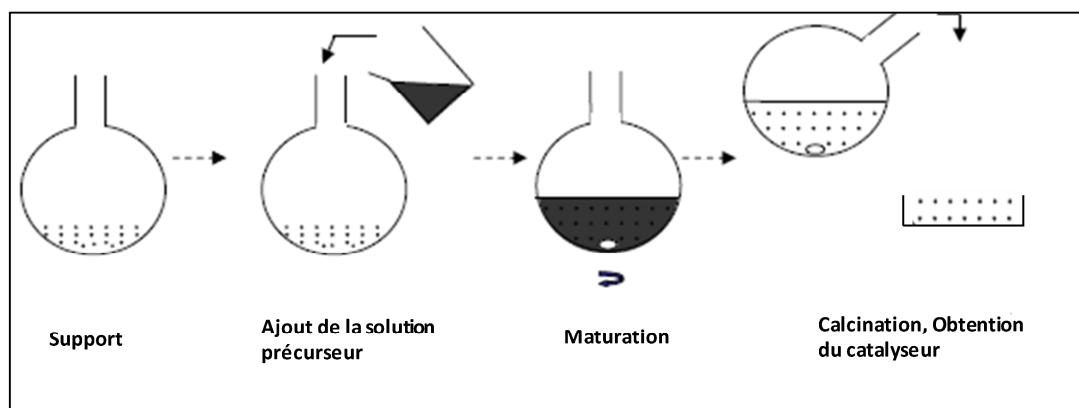


Figure II-1: Schéma de la synthèse par imprégnation à humidité naissante

#### I.1.2. Conditions expérimentales

Des catalyseurs  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  avec différentes teneurs en  $\text{MoO}_3$  ont été préparés : à 1 et 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3$ . Le support  $\text{TiO}_2$  utilisé est une poudre d'oxyde de titane de type anatase (référéncé Hombikat K03, Sachtleben GmbH). Ses propriétés texturales sont résumées dans le Tableau II-1.

Oxyde de titane	
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) ( $\pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ )	93
Distribution poreuse	Répartition bimodale centrée sur 6 et 15 nm
Volume poreux mesuré à l'eau ( $\text{mL}/\text{g}$ ) ( $\pm 0,05 \text{ mL}$ )	0,71

Tableau II-1: Propriétés texturales de  $\text{TiO}_2$  anatase

Préalablement, la poudre de  $\text{TiO}_2$  a été nettoyé plusieurs fois à l'eau distillée pour enlever les contaminations ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ... issus des produits utilisés pour synthétiser le support oxyde [1]) et ensuite calciné à 773 K pendant 5 heures. 1 g de  $\text{TiO}_2$  a été imprégné avec 0,71 mL de solution d'heptamolybdate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar, pureté à 99 %) dont la concentration est ajustée pour tenir compte de la teneur massique en  $\text{MoO}_3$  souhaité. L'échantillon est ensuite laissé à maturation pendant 4 heures pour permettre la diffusion des précurseurs dans le support puis séché à 373 K pendant une nuit. Enfin, il subit une calcination à 673 K sous air pendant 6 heures pour permettre la dispersion des espèces oxyde de molybdène à la surface du support.

## 1.2. Synthèse par spin-coating

### 1.2.1. Principe

Le spin-coating [2] ou enduction centrifuge est une technique de dépôt, couramment utilisé, facile à mettre en œuvre et reproductible, pour la synthèse de films minces sur des surfaces planes. Le principe consiste à déposer une solution contenant un précurseur de l'élément à déposer sous forme de film mince au centre d'un substrat plan et ensuite de le mettre en rotation à haute vitesse (Figure II-2). Grâce à l'accélération centripète, un film se forme sur le substrat. Sa composition, son homogénéité et son épaisseur dépendent de divers paramètres dont notamment la nature et la concentration de la solution précurseur et la vitesse de rotation.

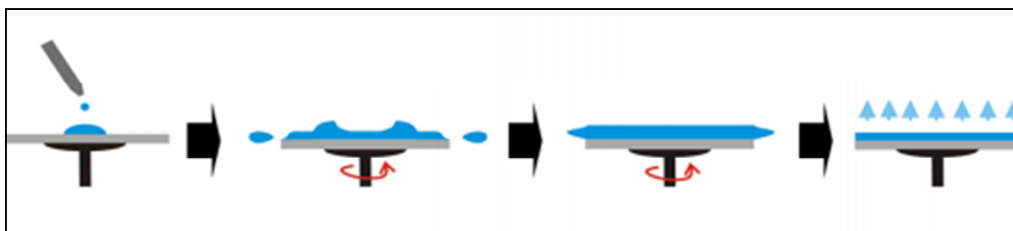


Figure II-2: Schéma de principe du dépôt par spin-coating [2]

### 1.2.2. Conditions expérimentales

La synthèse par spin-coating a été réalisée sur un substrat plan orienté Si(100) (Siltronix) [3] dont les spécificités sont résumées dans le Tableau II-2.

Diamètre (mm)	Dopage	Orientation (°)	Résistivité ( $\Omega/\text{cm}$ )	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
$76,2 \pm 0,3$	P - Bore	$(100,0) \pm 0,5^\circ$	0,009 - 0,010	$380 \pm 25$

Tableau II-2: Spécificités du substrat Si(100)

Pour s'assurer du même état de surface avant dépôt, le substrat plan a été au préalable nettoyé. Le substrat a été découpé pour obtenir des échantillons carrés de  $1 \text{ cm}^2$  (ou  $4 \text{ cm}^2$  pour la mise en forme pour les mesures des performances catalytiques). Ils ont ensuite été successivement immergés dans un bain à ultrasons dans l'acétone (5 min) puis dans l'isopropanol (5 min). Les substrats sont ensuite rincés à l'eau milliQ et séchés avant d'être immergés dans une solution piranha  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (1 : 1, 20 min). Ils sont de nouveau rincés à l'eau puis séchés. La dernière étape de cette procédure est un traitement UV/Ozone (20 min) afin restaurer le caractère hydrophile de la surface pour la bonne adhésion du dépôt. Les substrats sont ensuite stockés dans l'eau milliQ avant dépôt. Ces traitements successifs sur le substrat permettent de dégraisser la surface, d'éliminer la couche native d'oxyde  $\text{SiO}_2$  à la surface et de la régénérer, dans les mêmes conditions pour chaque substrat. Enfin, la vitesse de rotation utilisée est de 500 rpm (tours par minute) (3 s) puis de 3 000 ou 5 000 rpm (60 s). Le film est ensuite séché à l'étuve à 353 K (4 h) puis calciné sous air à 553 K (1 h).

### I.3. Synthèse par pulvérisation magnétron

#### I.3.1. Principe

La pulvérisation cathodique [4] est largement utilisée dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Deux cas sont distingués : la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Lors d'une pulvérisation simple, l'atmosphère de la décharge est neutre. Un gaz d'argon pur est injecté pour créer un plasma froid composé d'électrons, de photons, d'ions  $\text{Ar}^+$  et de neutres. Lors d'une pulvérisation réactive, l'atmosphère du plasma est constituée d'un gaz actif dans l'argon comme  $\text{O}_2$ . La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection de particules de la cible, constituée de l'élément à déposer, lorsque celle-ci est bombardée par un flux de particules énergétiques (Figure II-3).

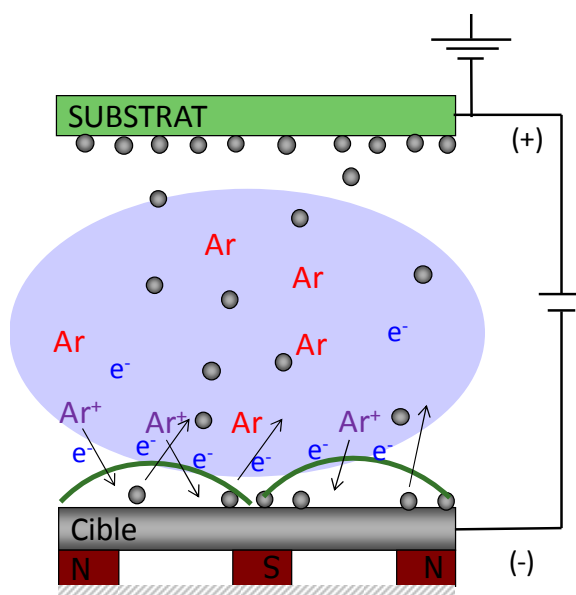


Figure II-3: Schéma de principe de la pulvérisation magnétron diode à courant continu

Les particules d'ions  $\text{Ar}^+$  sont accélérées suivant la différence de potentiel imposé entre la cible (cathode négative) et le substrat (anode positive). Lors de l'impact à la surface de la cible, les ions  $\text{Ar}^+$  peuvent entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement. Les atomes éjectés se déposent alors sous forme de couche mince sur le substrat, placé en face de la cible.

### 1.3.2. Conditions expérimentales

La pulvérisation magnétron cathodique a été utilisée pour synthétiser les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène supportés sur  $\text{TiO}_2$ . Pour la synthèse de catalyseurs sous forme de poudre, la technique de pulvérisation a dû être adaptée afin de permettre de déposer la phase active à base de molybdène (cible de Mo métallique pur à 99,95 %) sur la poudre de  $\text{TiO}_2$  (Hombikat K03, Sachtleben GmbH). Il a donc ainsi fallu adapter un système d'agitation pour le support, comme schématisé dans la Figure II-4, afin d'obtenir une homogénéisation du dépôt de la phase active. Pour cela, la poudre de  $\text{TiO}_2$  est déposée dans un creuset, qui est alors placé sur une baffle, dont les vibrations entraîneront l'agitation au cours du dépôt.

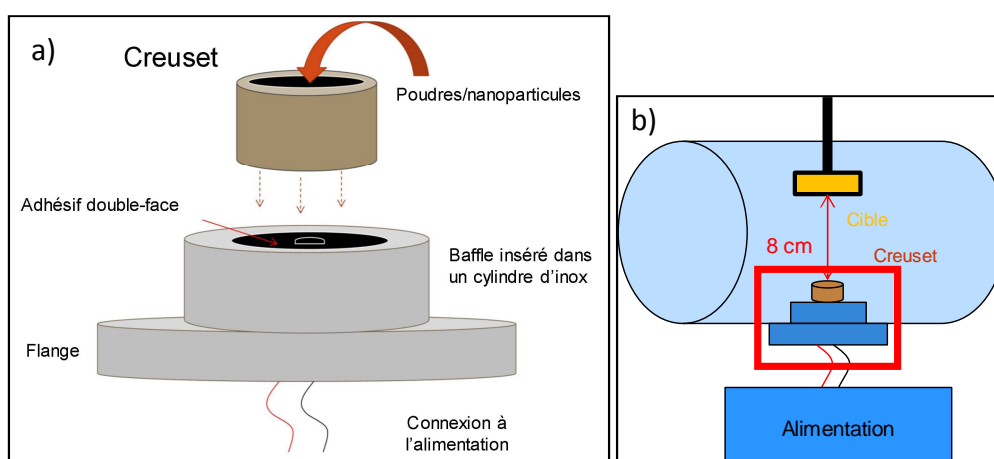


Figure II-4: a) Schéma du système d'agitation par baffle et b) son adaptation dans la chambre de dépôt

Le support  $\text{TiO}_2$  a été préalablement chauffé à 373 K dans un four sous air pour éliminer toute trace d'eau. La pression de travail en argon est de 2 Pa. Le débit d'argon est de 25 Sccm. L'enceinte sous vide ( $1,3 \cdot 10^{-3}$  Pa) présente des traces d'oxygène et d'eau résiduelles. Le creuset est agité avec une fréquence de vibration de 50 Hz. En ce qui concerne la puissance de travail, elle est de 40 W (ce qui correspond à une tension de 258 V et une intensité de 0.15 A). La quantité de poudre traitée est de 0.5 g.

## II. Techniques de caractérisation

### II.1. Techniques d'analyse de surface

#### II.1.1 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

##### II.1.1.a. Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X [5] est basée sur l'effet photoélectrique. *Hertz* [6] a été le premier à reporter des expériences de photoémission en 1887. L'échantillon est soumis à une irradiation dans le domaine des rayons X. Après l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  par l'atome, un électron de cœur, d'énergie de liaison  $E_l$ , est éjecté avec une énergie cinétique  $E_c$  : c'est l'effet photoélectrique résumé par l'équation II-1.

$$E_c = h\nu - E_l - \varphi$$

Equation II-1: Relation du bilan d'énergie lors de la photoémission

Où :  $E_c$  est l'énergie cinétique du photoélectron

$h\nu$  est l'énergie du photon

$E_l$  est l'énergie de liaison de l'électron (dépend de l'orbitale et de l'élément)

$\varphi$  est la fonction de travail du spectromètre

Les sources de rayons X couramment utilisées sont la raie  $K_\alpha$  du magnésium à 1253.6 eV et la raie  $K_\alpha$  de l'aluminium à 1486.6 eV. La profondeur d'analyse  $z$ , variant de 2 à 10 nm, est limitée par le libre parcours moyen inélastique des électrons dans la matière qui dépend de l'énergie cinétique de l'électron et de la matrice dans laquelle se trouve l'élément. En effet, 95 % du signal XPS provient d'une couche analysée d'épaisseur  $3\lambda$  [7].

L'expression générale de l'intensité d'un pic XPS est :

$$I = F T \sigma \int_0^\infty n(z) e^{-\frac{z}{\lambda_{E_c} \cos \theta}} dz$$

Equation II-2: Expression générale intégrée de l'intensité d'un pic XPS (hypothèse d'une épaisseur infinie de composition homogène) [8]

Où :  $I$  est l'intensité du pic XPS

$F$  est le flux de rayons X irradiant l'échantillon

$T$  est le facteur de transmission du spectromètre qui inclut divers paramètres géométriques et l'efficacité du détecteur.  $T$  dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons

$\sigma$  est la section efficace de la photoémission (dépend de l'élément et de l'orbitale)

$n(z)$  est le nombre d'atomes par unité de volume

$z$  est la profondeur analysée

$\lambda(E_c)$  est le libre parcours moyen du photoélectron (dépend de l'énergie cinétique  $E_c$ )

$\theta$  est l'angle entre la direction dans laquelle le photoélectron est émis et la surface

L'énergie de liaison n'est pas seulement spécifique à chaque élément, elle permet également de déterminer l'environnement chimique de l'élément (dont le degré d'oxydation) de par ses variations. Ce phénomène appelé déplacement chimique se traduit par des variations d'énergie de quelques dixièmes à quelques eV.

Pour des échantillons isolants, un phénomène d'effet de charge peut être observé. Au cours du processus de photoémission, la perte d'électrons induit l'apparition d'un potentiel de charge positive à la surface du matériau, qui diminue l'énergie cinétique des photoélectrons, créant ainsi un décalage de plusieurs eV sur les valeurs d'énergie de liaison. Le pic peut également s'élargir quand l'échantillon se charge de manière inhomogène. Cet effet peut être corrigé dans le spectromètre avec un dispositif de compensation de charge, comme un *flood gun*, qui permet d'émettre un faisceau d'électrons directement sur la surface du matériau. Enfin l'utilisation d'une calibration en énergie est alors nécessaire pour corriger les énergies de liaison mesurées, en choisissant, par exemple un élément inerte du support pour les catalyseurs hétérogènes ( $E_{Ti\ 2p} = 459,1$  eV pour  $TiO_2$ ), comme référence interne en énergie.

Aujourd'hui, l'XPS est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour la caractérisation des solides et notamment des catalyseurs hétérogènes. En effet, cette technique d'analyse de surface fournit des informations sur la composition élémentaire sur une profondeur analysée inférieure à 10 nm et sur l'environnement chimique (liaisons chimiques, degré d'oxydation,...).

### II.1.1.b. Conditions expérimentales

Le spectromètre utilisé est un Kratos Analytical Axis Ultra<sup>DLD</sup>. Une source monochromatique (raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium à 1486,6 eV) est utilisée pour l'excitation. L'énergie de passage est de 40 eV pour une surface d'analyse de 700  $\mu\text{m}$  x 300  $\mu\text{m}$ . La compensation de charge était appliquée pour neutraliser l'effet de charge. L'énergie de liaison du carbone C 1s du carbone de contamination (285,0 eV) était utilisée comme référence interne pour les systèmes modèles et celle de Ti 2p ( $E_i$  Ti 2p = 459,1 eV) pour les catalyseurs hétérogènes. La pression est de  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Pa dans la chambre d'analyse. Les décompositions spectrales ainsi que la quantification des échantillons ont été réalisées grâce au logiciel CasaXPS. Les paramètres de décomposition spectrale de Mo 3d ont été choisis avec un écart en énergie entre Mo 3d<sub>5/2-3/2</sub> de 3,15 eV, un rapport d'intensité de 3/2 et enfin un rapport Gaussien-Lorentzien GL de 30.

### II.1.2. Spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés (LEIS : Low Energy Ion Scattering)

#### II.1.2.a. Principe

La spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés (LEIS) est une technique d'analyse d'extrême surface avec une résolution en profondeur de l'ordre de la couche atomique [9,10].

Un faisceau d'ions de gaz rare ( $^4\text{He}^+$ ,  $^{20}\text{Ne}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^+$ , ...) de faible énergie cinétique (0.5 à 10 keV) bombarde la surface de l'échantillon. Une partie infime (1/1000) des ions incidents qui entrent en collision avec les atomes de surface sont rétrodiffusés avec une énergie cinétique finale qui dépend de la masse de l'atome cible (Figure II-5). Le reste est neutralisé au moment de la collision et/ou lors de la traversée du matériau.



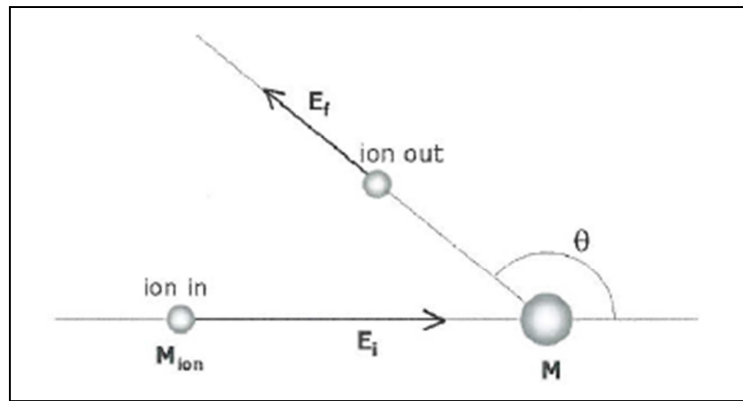


Figure II-5: Schéma du phénomène de rétrodiffusion

L'atome de surface de masse  $M$  est considéré comme un élément isolé de sa structure et de son environnement chimique, ce qui implique que la spectroscopie LEIS ne peut fournir aucune information sur l'environnement chimique de l'atome de surface. En appliquant les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, l'Equation II-3 permet alors de déduire la masse  $M$  de l'atome cible.

$$\frac{E_f}{E_i} = \left( \frac{(M^2 - M_{ion}^2 \sin^2 \theta)^{0.5} + M_{ion} \cos \theta}{M + M_{ion}} \right)$$

Equation II-3: Equation décrivant le processus de diffusion [10]

- Où :
- $M_{ion}$  masse de l'ion incident
  - $M$  masse de l'atome cible
  - $E_i$  énergie cinétique initiale de l'ion incident
  - $E_f$  énergie cinétique finale de l'ion après collision
  - $\theta$  est l'angle de diffusion

La détection des éléments est possible pour les atomes de masse  $M$  supérieure à celle de l'ion incident,  $M_{ion}$ . Typiquement les analyses sont réalisées à partir de  ${}^4\text{He}^+$  d'énergie 3 keV. Pour améliorer la résolution en masse des éléments lourds de masse voisine, il faudra alors utiliser des ions incidents de masse supérieure ( ${}^{20}\text{Ne}^+$ ,  ${}^{40}\text{Ar}^+$ ...). La limite de détection varie selon la masse des éléments :

Pour les éléments Li – O :  $\geq 1$  % de la monocouche

Pour F – Cl : entre 1 % et 0.05 % de la monocouche

Pour les éléments lourds K – V : 500 – 10 ppm.

Pour être considérée comme une analyse non destructive, les conditions dites statiques doivent être remplies, à savoir que moins de 1 % de la monocouche est érodée au cours de l'analyse. La dose ionique peut alors être suivie l'Equation II-4.

$$Dose\ ionique\ (ions/cm^2) = \frac{Courant\ ionique \times Temps\ d'acquisition \times Rendement}{Charge \times Surface}$$

Equation II-4: Equation de calcul de la dose ionique

Où : Courant ionique (A)

Temps d'acquisition d'un spectre (s)

Rendement ionique (dépend de la nature et de l'énergie de l'ion incident, de la densité du matériau)

Charge ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C)

Surface analysée ( $cm^2$ )

Soit pour un rendement ionique de l'ordre de 0,1 pour  $^4He^+$  @ 3 keV pour une matrice de  $MoO_3$ , avec un courant ionique de l'ordre de 5 nA, une surface analysée de  $1\ mm^2$  pour un temps d'acquisition de 60s, la dose ionique totale de  $1,9 \cdot 10^{13}$  ions/ $cm^2$ , ce qui correspond à 1,9 % de la monocouche en faisant l'hypothèse d'une surface de  $10^{15}$  atomes/ $cm^2$ .

En plus de déterminer la composition élémentaire de la première couche atomique, le LEIS permet d'accéder à la distribution des éléments sur une profondeur analysée de l'ordre de 10 nm sur des surfaces planes, en exploitant la contribution dite de sous-surface qui apparaît à plus basse énergie du pic de surface. Dans le cas de catalyseurs supportés, la profondeur analysée ne sera plus que de quelques nanomètres [11].

La Figure II-6 schématise les processus d'interaction ion-matière qui ont lieu durant le bombardement ionique sous  $^4He^+$ .

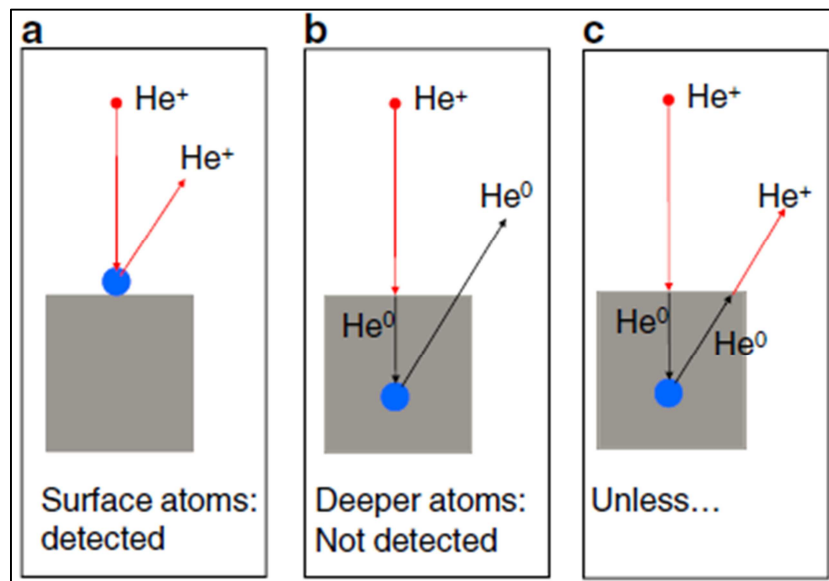


Figure II-6: Processus d'interaction ion-matière lors de l'analyse par  ${}^4\text{He}^+$  [11]

En plus du phénomène de rétro-diffusion de l'ion incident (1/1000) par un atome de la première couche atomique du matériau, il y a pénétration et neutralisation de la fraction restante dans le matériau. D'autres collisions ont alors lieu sur des atomes distribués dans les couches inférieures. Enfin, ces atomes d'He peuvent sortir du matériau sous forme neutre (et ne sont donc pas détectés) ou être re-ioniser à la surface et ainsi contribuer à l'ensemble des ions He<sup>+</sup> détectés. Ainsi, le signal LEIS rend compte à la fois de la présence de l'élément sur la première couche atomique (pic de surface) et aussi de sa distribution dans les couches inférieures (contribution de sous-surface située à plus basse énergie du pic de surface), sur une profondeur analysée de l'ordre de quelques nm. Ces contributions au signal LEIS sont schématisées sur la Figure II-7.

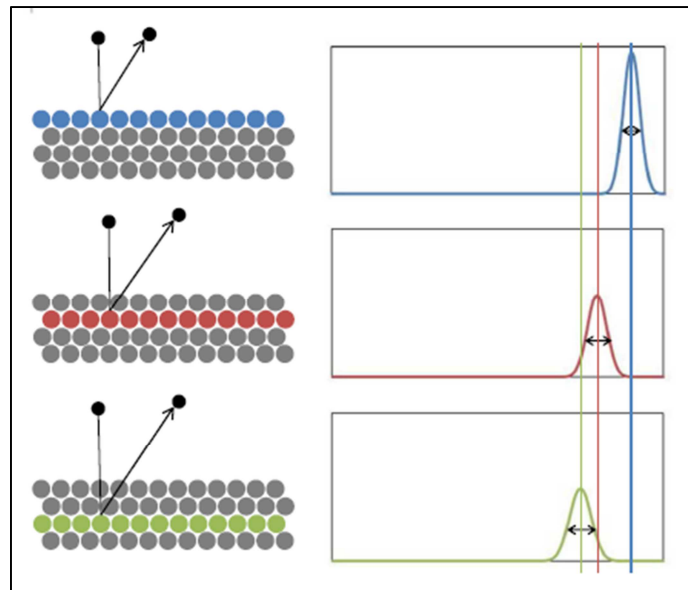


Figure II-7: Contributions de surface et de sous-surface d'un signal LEIS [10]

Pour une distribution continue et homogène dans les couches inférieures, cette contribution de sous-surface aboutit à l'apparition d'un plateau à plus basse énergie du pic de surface (Figure II-8). La hauteur et la longueur de ce plateau sont caractéristiques du profil en profondeur non-destructif de l'élément. Il est alors possible d'estimer l'épaisseur du dépôt en l'élément par la mesure de la longueur du plateau.

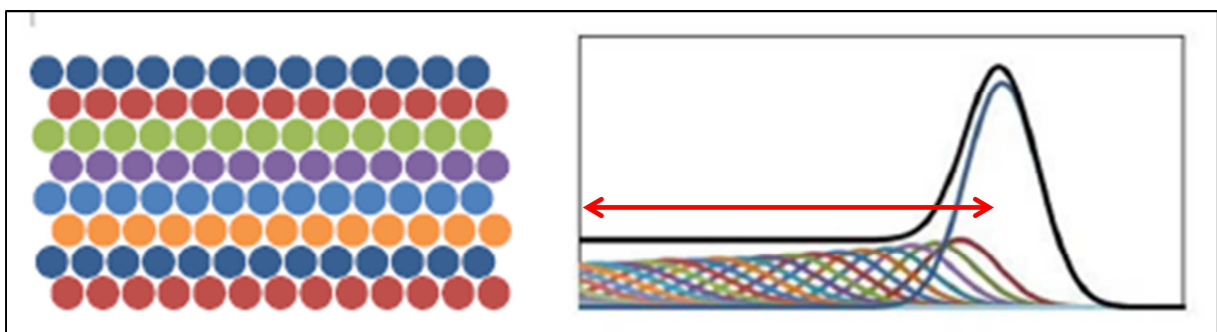


Figure II-8: Contributions de surface et de sous-surface d'un signal LEIS pour une composition homogène et continue [10]

### II.1.2.b. Conditions expérimentales

Les spectres LEIS ont été enregistrés sur un spectromètre Qtac<sup>100</sup> (ION TOF GmbH) avec une source d'ions primaires  $^4\text{He}^+$  @ 3 keV (courant ionique de l'ordre de 5 nA). Une attention particulière était portée sur Les paramètres expérimentaux (surface analysée et

temps d'acquisition) pour que la dose ionique totale ne corresponde qu'à 1-3 % de la monocouche détruite au cours de l'analyse.

### *II.1.3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)*

#### *II.1.3.a. Principe*

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) est une méthode d'analyse élémentaire et moléculaire de très grande sensibilité à l'extrême surface (de l'ordre de 1 à 3 nm). Une source pulsée d'ions primaires mono ou multi-atomiques ( $\text{Bi}_n^+$ , courant ionique de l'ordre du pA) possédant une énergie de plusieurs keV (25 keV) bombarde la surface du matériau. L'interaction ion/matière entraîne l'émission d'électrons, de neutres et d'ions secondaires positifs et négatifs, caractéristiques de l'échantillon, depuis une profondeur de l'ordre du nanomètre. Les ions secondaires chargés sont ensuite accélérés dans l'analyseur à temps de vol, par une tension d'extraction imposant l'énergie cinétique. En effet, grâce à une différence de potentiel  $U$ , les ions acquièrent une énergie cinétique  $E_c$  telle que :

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = z \cdot U$$

En considérant que la vitesse  $v$  d'une particule de charge  $z$  se déplaçant dans le tube de vol de longueur  $L$  est constante, nous obtenons donc :

$$\frac{m}{z} = 2 U \left( \frac{t}{L} \right)^2$$

Le temps de parcours des ions dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de leur masse. Au sommet de ce tube, le miroir électrostatique (Figure II-9) permet d'améliorer la résolution en masse de l'analyseur ainsi que d'allonger le temps de vol.

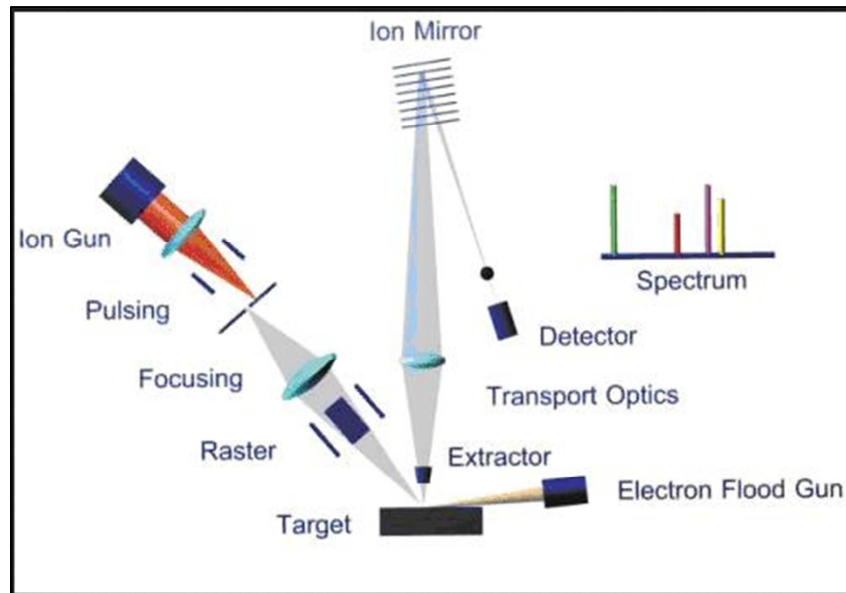


Figure II-9: Schéma du spectromètre ToF-SIMS (ION TOF GmbH)

De ce fait, le pouvoir de résolution d'un tel instrument se traduit par :

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t}$$

Trois modes d'analyse existent:

- Analyse en mode spectroscopie : les spectres de masse obtenus rendent compte de l'intensité (nombre des ions secondaires détectés) en fonction de leur masse, indiquée par le rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Les ions secondaires positifs et négatifs sont en général mono chargés ( $z=1$ ).
- Imagerie ionique : le balayage du faisceau d'analyse sur une zone d'intérêt permet d'obtenir une image des espèces élémentaires et moléculaires. La résolution latérale dépend de la taille du micro faisceau (de 200 nm à 5  $\mu$ m de diamètre).
- Profilométrie en profondeur : l'évolution en profondeur des éléments constituant l'échantillon est permise en alternant des séquences d'analyse et d'abrasion. La résolution en profondeur est de l'ordre du nanomètre.

### II.1.3.b. Conditions expérimentales

Les échantillons ont été analysés sur un spectromètre ToF-SIMS V (ION TOF GmbH). La source d'ions primaires est  $\text{Bi}^+$  (25 keV, courant de 1 pA). L'aire analysée est de 2 mm x 2 mm dans les conditions statiques où moins de 1 % de l'épaisseur analysée sera érodée, ce qui correspond à une dose d'ions primaires inférieure à  $1.10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. Les analyses ont été réalisées en polarité positive et négative. Le temps d'acquisition pour effectuer un spectre est de 600 secondes.

## II.2. Spectroscopie Raman

### II.2.1. Principe

La spectroscopie Raman est basée sur la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. L'analyse se faisant par excitation de l'échantillon, elle nécessite l'utilisation d'une puissante source lumineuse monochromatique de type laser. L'échantillon re-émet une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier est appelé diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. La radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre limité peuvent interagir avec la matière. Dans ce cas, le photon sera diffusé inélastiquement avec une perte ou un gain d'énergie, l'écart de fréquence  $\nu_a$  correspondant à une fréquence de vibration infrarouge. Si le photon diffusé comprend une perte d'énergie telle que la fréquence  $\nu_D = \nu_a - \nu_0$  où  $\nu_0$  est la fréquence des photons incidents alors on parlera de diffusion Raman Stokes. Si par contre le photon diffusé comprend un gain d'énergie telle que la fréquence  $\nu_D = \nu_a + \nu_0$  alors on aura de la diffusion Raman anti-Stokes.

La Figure II-10 représente l'excitation de l'échantillon par une source lumineuse d'énergie  $h\nu_0$  ( $h$  étant la constante de Planck).

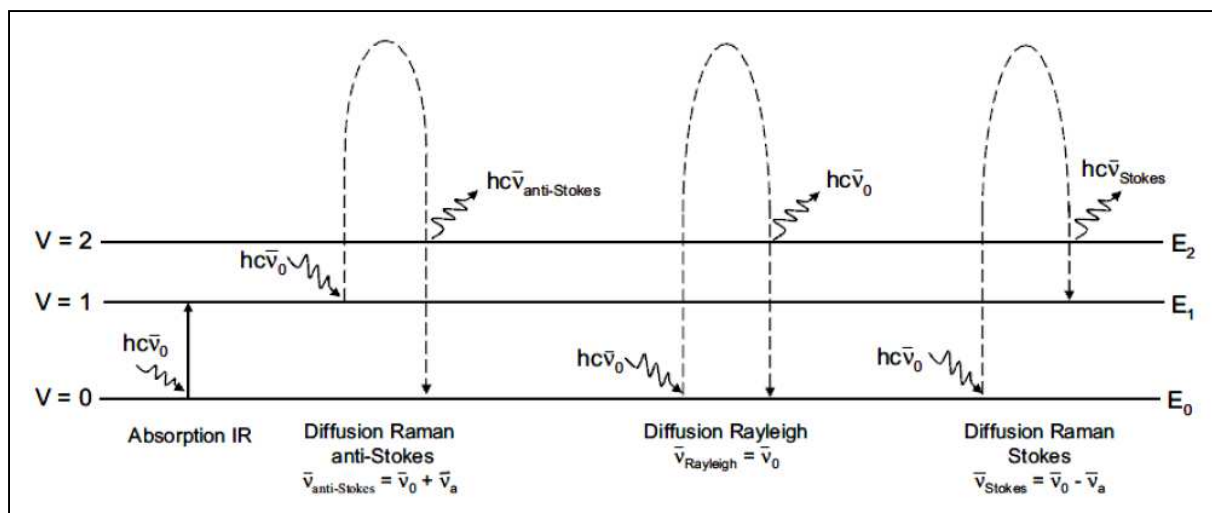


Figure II-10: Schéma énergétique des phénomènes de diffusion Raman

La spectroscopie Raman permet entre autre de déterminer les phases et structures des composés. Cette technique est largement utilisée pour la caractérisation des supports et catalyseurs oxydes [12].

### II.2.2. Conditions expérimentales

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre LabRAM Infinity (Horiba Jobin Yvon). Un laser de type Nd – YAG dédoublé avec une longueur d'onde de 532 nm (vert) a été utilisé. La résolution spectrale est  $2 \text{ cm}^{-1}$ . L'utilisation de filtres a été nécessaire pour diminuer la puissance du laser afin de ne pas modifier la nature l'échantillon.

## III. Descriptif du montage expérimental

Un schéma du montage expérimental est présenté sur la Figure II-11, qui peut être divisé en trois parties : la partie « alimentation » du mélange réactionnel, la partie « réaction » et la partie « analyse ». Toutes les lignes du montage sont en tubes inox 1/8 pouce (3.2 mm) excepté l'entrée et la sortie du chromatographe qui sont de diamètre 1/16 pouce (1.6 mm). Pendant la réaction catalytique, la température des lignes est maintenue à 323 K au moyen de cordons chauffants (HORST GmbH 020701) afin d'éviter la condensation



du réactif et des produits. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple TC de type J connecté à des afficheurs de température (Sonde PT100, Serv'Instrumentation).

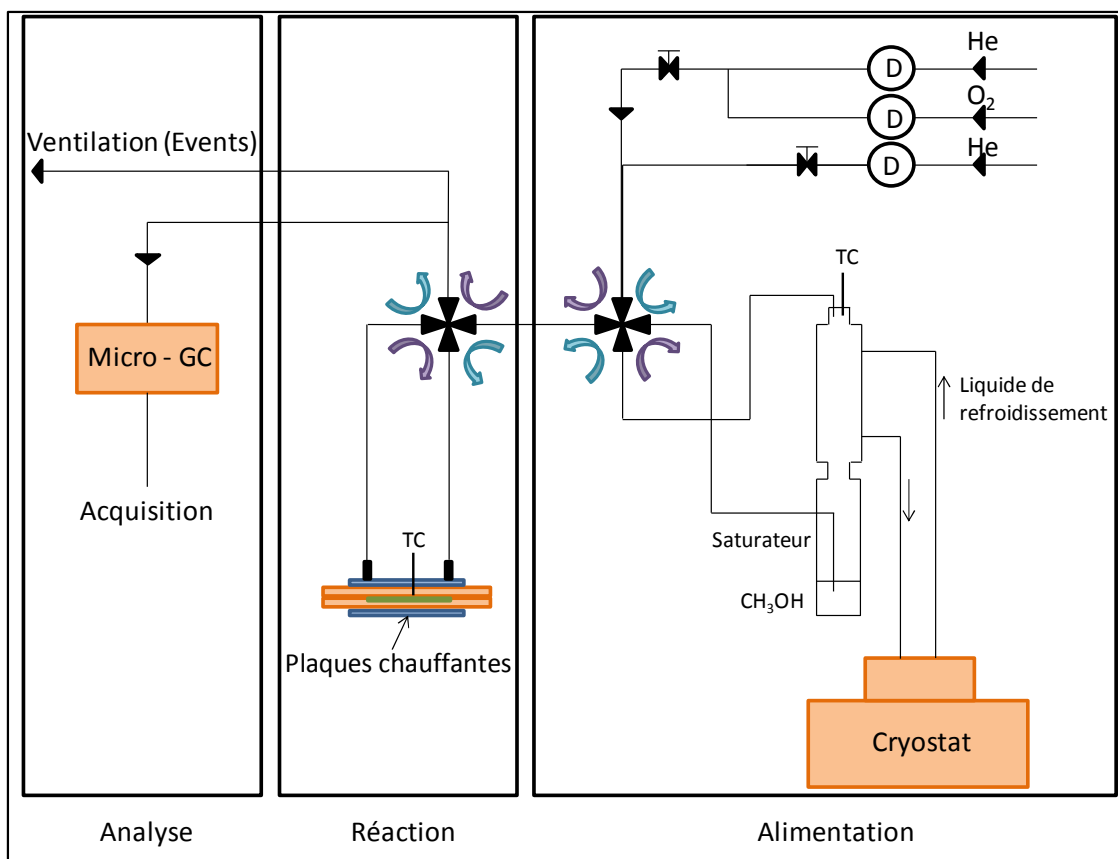


Figure II-11: Schéma du montage expérimental du test catalytique (Tc thermocouple, D régulateur de débit massique)

- **Partie « alimentation »**

L'alimentation des gaz se fait au moyen de trois régulateurs de débit massique (BRONKHORST, F-200CV-002-RAD-11-V) dont deux calibrés pour des flux d'hélium et un pour un flux d'oxygène compris entre 0 et 10 nmL/min. La notation « nmL » est l'abréviation de normomillilitre, c'est-à-dire dans les conditions normales de température et de pression (température de 273K et pression de 1 atm). Le mélange d'hélium et d'oxygène circule ensuite dans un saturateur contenant le méthanol (99,8 % de pureté, Alfa Aesar). La pression partielle de méthanol est contrôlée en régulant la température en tête de condenseur (colonne réfrigérée). Un bain réfrigéré (cryostat à circulation, JULABO F25-ED) relié au condenseur permet d'ajuster la température en tête de colonne. Un schéma du dispositif saturateur-condenseur est présenté Figure II-12.

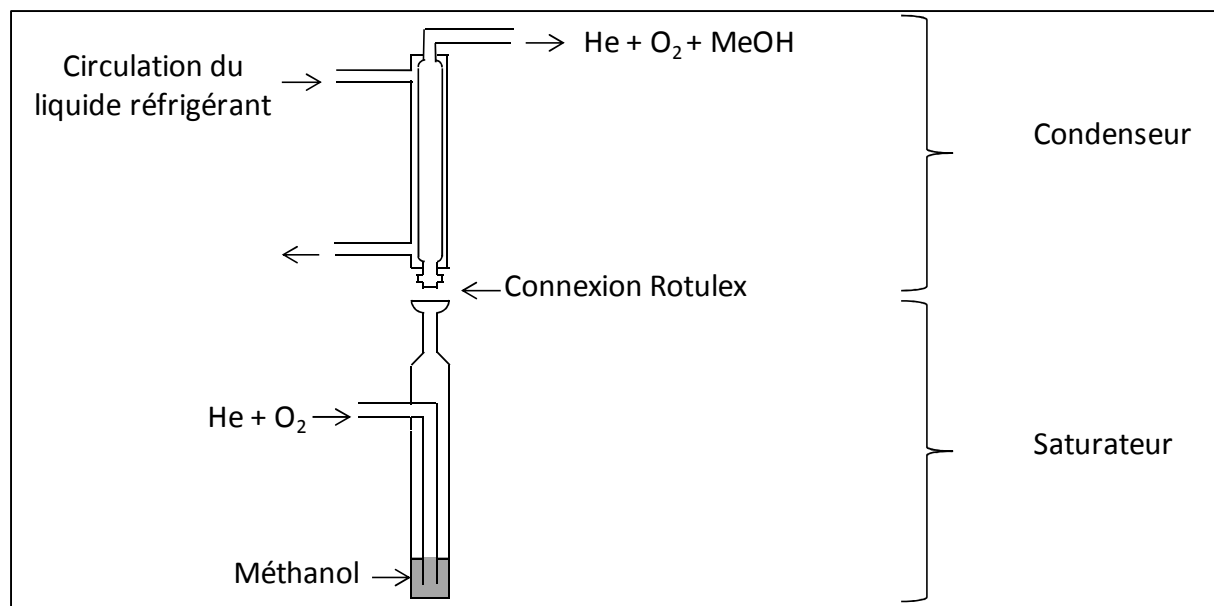


Figure II-12: Schéma du dispositif saturateur - condensateur de la partie "alimentation" du montage réactionnel

La température pour atteindre la pression partielle de méthanol désirée est calculée en utilisant l'Equation II-5 obtenue par intégration de l'équation d'Antoine [13].

$$\log_{10}(P) = A - \frac{B}{T + C}$$

Equation II-5: Equation d'Antoine

Avec  $T$  = Température (K)

$P$  = Pression partielle du composé ( $10^6$  Pa)

$A$ ,  $B$ ,  $C$  sont les constantes de l'équation d'Antoine issues de NIST Chimie [14].

Par exemple entre 288 K et 356, 83 K pour le méthanol [15], nous obtenons :

$$A = 5,20409$$

$$B = 1581,341$$

$$C = -33,5$$

- **Partie « Réaction »**

En sortie de condenseur, le mélange gazeux est composé d'hélium, d'oxygène et de méthanol dans les concentrations voulues. Le mélange réactionnel passe ensuite dans le réacteur spécifique plan dit à *plaques*, intercalé entre deux plaques chauffantes. Le schéma

de la partie réactionnelle et les caractéristiques du réacteur sont présentés sur la Figure II-13 suivante.

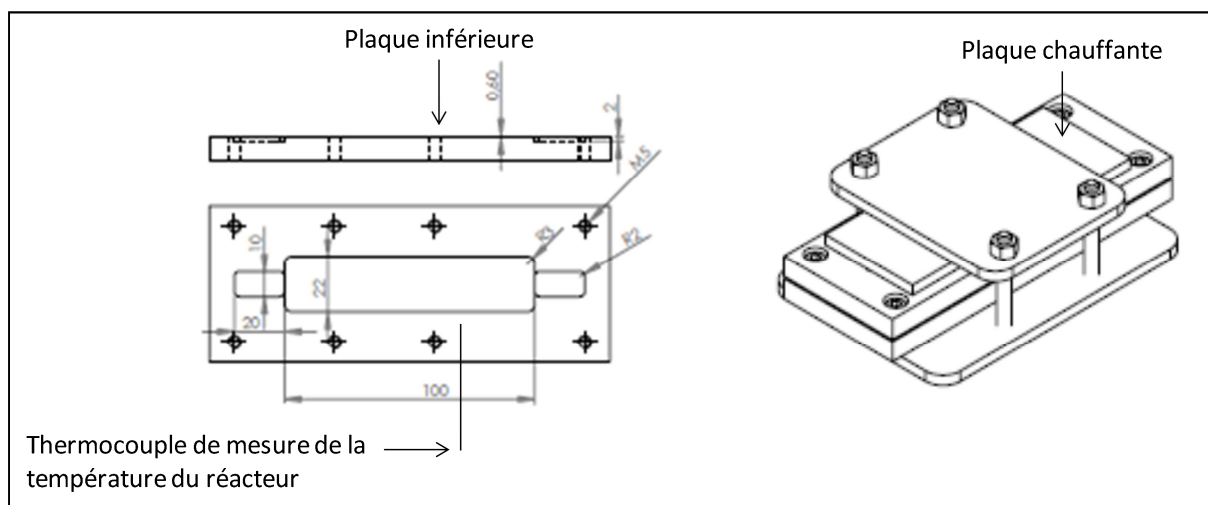


Figure II-13: Schéma du réacteur spécifique plan, dit à plaques  
(Réacteur de dimension  $L = 14 \text{ cm}$ ,  $l = 6 \text{ cm}$  et  $e = 1 \text{ cm}$  + plaques chauffantes)

Le catalyseur est placé sur la plaque inférieure du réacteur avec du carborundum de chaque côté (VWR, granulométrie de  $0,250\mu\text{m}$ ) pour homogénéiser l'arrivée des flux sur le catalyseur. Le réacteur est ensuite déposé sur une résistance chauffante (Chromalox, résistance chauffante plate céramique blindée en acier inox AISI 430 avec alimentation par des fils isolés 230V monophasé 250 W). Une autre résistance chauffante est installée au-dessus du réacteur pour obtenir une diffusion optimale de la chaleur. La température est alors réglée par un contrôleur Chromalox. La température du réacteur est repérée à l'aide d'un thermocouple J (Sonde PT100, Serv'Instrumentation) placé dans la plaque inférieure du réacteur (au niveau du lit catalytique) afin d'évaluer la température du catalyseur. La longueur du lit catalytique de 10 cm.

- **Partie « Analyse »**

#### *Micro-chromatographie en phase gaz à 3 colonnes*

Les réactifs et les produits sont analysés à l'aide d'un micro-chromatographe en phase gaz (490 micro GC de référence GC1105B622 et de marque Agilent Technologies). Le micro chromatographe est composé de trois modules d'analyse équipés d'un détecteur de type  $\mu$ -TCD (Thermal Conductivity Detector) comme le montre la Figure II-14.

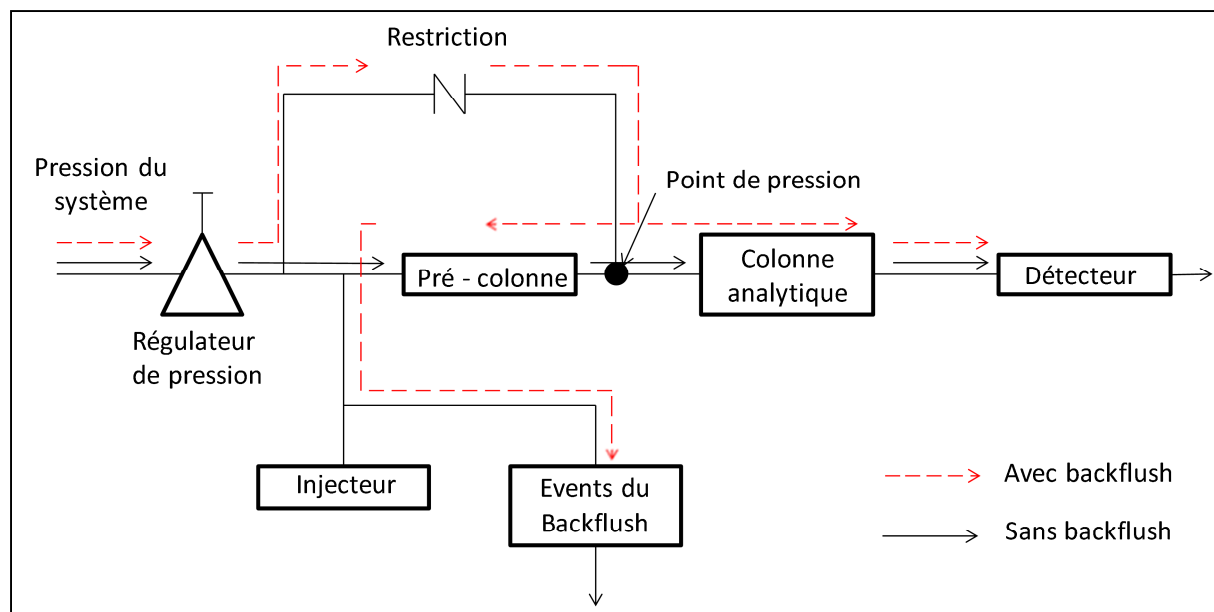


Figure II-14: Schéma du montage du micro - chromatographe sur une entrée de colonne

Le gaz est introduit dans les injecteurs chauffés à 373 K. Sur la voie A, les produits sont, en premier lieu, séparés par une pré-colonne de type Plot U chauffée à 353 K. Les gaz permanents  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  sortent sous la forme d'un pic composite et sont ensuite séparés sur le tamis moléculaire. Tous les autres composés (formaldéhyde, diméthyléther, méthanol, méthylformate, diméthoxyméthane,  $CO_2$  et  $H_2O$ ) subissent un « back flush » : il se produit une inversion du sens du gaz vecteur (He, pureté 6,0, Praxair), pendant quelques secondes, qui redirige ces composés vers les événements. Ce système a pour but d'éviter l'accumulation des produits sur le tamis entraînant une régénération trop fréquente ainsi que sa détérioration. Les composés oxygénés et le rétrobalayage des composés lourds ne sont alors pas séparés par le tamis moléculaire et sont analysés sur la voie B (colonne Plot U) et la voie C (colonne CP Sil 5 : analyse des hydrocarbures).

Une méthode d'analyse des gaz en sortie de réacteur a été mise au point. Les conditions d'analyse sont répertoriées dans le Tableau II-3.

Type de colonne	Tamis moléculaire	Plot U	CP Sil 5
Température de la colonne (K)	353	363	363
Pression de la colonne (kPa)	150	172	172
Durée d'analyse (s)	150	150	150
Durée du back flush (s)	28	20	-

Tableau II-3: Conditions d'analyse des produits par la micro-GC

- **Conditions d'une réaction catalytique**

Les catalyseurs plans et poudres ont été évalués dans une gamme de température comprise entre 423 K et 513 K. Les conditions expérimentales sont les suivantes : VVH = 24000 h<sup>-1</sup> (VVH : Vitesse Volumique Horaire) et un mélange réactionnel He/O<sub>2</sub>/MeOH : 86/7,5/6,5 (% mol) à 1 atm, ce qui correspond à des débits proches de 15 NmL.min<sup>-1</sup> d'hélium, 1 NmL.min<sup>-1</sup> d'oxygène. Pour atteindre 6,5 mol % de méthanol dans le mélange réactionnel, la température en tête de condenseur a été maintenue à (287,8 ± 0,1) K. Dans le cas de catalyseur sous forme de poudre, une masse de catalyseur de (200 ± 0,1) mg est pesée puis placée au milieu du réacteur à *plaques*. Dans le cas de catalyseur modèle, 5 échantillons plans de 4 cm<sup>2</sup> sont placés dans le lit catalytique. Pour compenser leur manque de surface spécifique, la surface de phase active exposée au flux réactionnel a dû être augmentée. Du carborundum a été ajouté de chaque côté du catalyseur pour homogénéiser l'arrivée des flux sur le catalyseur. Sous flux réactionnel, le premier échantillonnage de gaz est injecté dans le chromatographe dès que la température de réaction est stabilisée. Le changement de température se fait lorsque l'état stationnaire est atteint (environ 30

minutes). Avec un chromatographe à trois colonnes, le temps de suivi d'une réaction catalytique entre 433 K et 513 K est en moyenne de 12 heures.

- **Analyse des réactifs et des produits**

- ✓ *Identification des réactifs et produits*

Les temps de rétention des différents composés sur les colonnes du chromatographe sont résumés dans le Tableau II-4. Tous les composés présentés dans ce tableau ont été quantifiés excepté l'eau et le krypton. Le krypton sert de calibration interne pour le contrôle des fuites.

Colonne	Composé	Temps de rétention (s)
Tamis moléculaire	O <sub>2</sub>	50,1
Tamis moléculaire	N <sub>2</sub>	62,9
Tamis moléculaire	CO	78,0
Tamis moléculaire	CH <sub>4</sub>	121,0
Plot U	CO <sub>2</sub>	25,2
Plot U	CH <sub>3</sub> OH (Méthanol)	92,0
CP Sil 5	CH <sub>2</sub> O (Formaldéhyde, F)	31,5
CP Sil 5	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> (DME)	35,2
CP Sil 5	HCOOCH <sub>3</sub> (Méthyl formate, MF)	40,7
CP Sil 5	((CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) (Diméthyléther, DMM)	55,2

Tableau II-4: Temps de rétention des réactifs et produits analysés par micro GC à trois colonnes

✓ *Traitement des données*

Le traitement des données obtenues durant la réaction catalytique consiste aux calculs de la conversion en méthanol, des sélectivités et des rendements en produits de la réaction. Ces données sont exploitées dans un classeur Excel (MLink 32) en lien dynamique avec EZChrom (Logiciel de contrôle de la micro GC).

✓ *Conversion en méthanol*

Dans notre étude, la réaction utilisée pour mesurer les performances catalytiques est la réaction d'oxydation du méthanol dont le mécanisme réactionnel est présenté dans la Figure II-15.

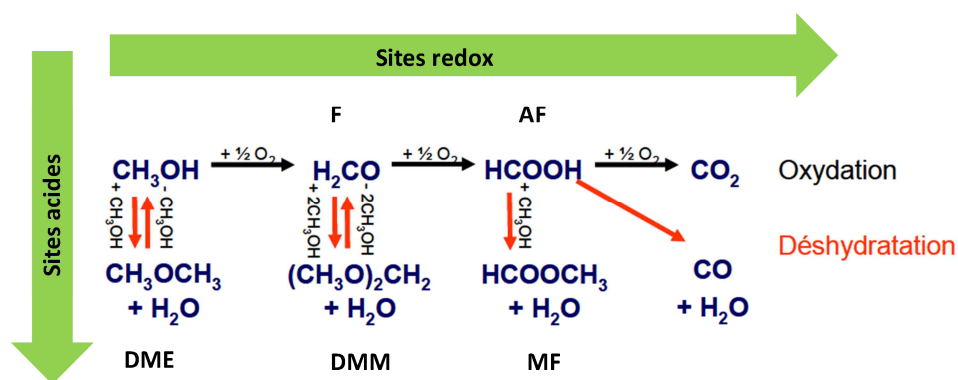


Figure II-15: Mécanisme réactionnel de la réaction d'oxydation du méthanol

La conversion en méthanol est définie comme le rapport du nombre de moles de méthanol ayant réagi sur le nombre de moles de méthanol introduites initialement dans le réacteur. Cette valeur s'exprime souvent en pourcentage (Equation II-6) :

$$X (\%) = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}_i} - n_{\text{CH}_3\text{OH}_f}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}_i}}$$

Equation II-6: Taux de conversion du méthanol

Où  $n_{\text{CH}_3\text{OH}_i}$  : Nombre de moles de méthanol initial

$n_{\text{CH}_3\text{OH}_f}$  : Nombre de moles de méthanol final

✓ *Sélectivité en produits de réaction*

La sélectivité en un produit est donnée par le rapport entre le nombre de moles de ce produit et le nombre total de moles de méthanol ayant réagi. Cette grandeur est également exprimée en pourcentage. Le calcul pour chaque produit de réaction est donné par les équations suivantes :

$$S_{DMM} (\%) = \frac{3 \times n_{DMM}}{n_{CH_3OH_i} - n_{CH_3OH_f}}$$

Equation II-7: Sélectivité en diméthoxyméthane

$$S_F (\%) = \frac{n_F}{n_{CH_3OH_i} - n_{CH_3OH_f}}$$

Equation II-8: Sélectivité en formaldéhyde

$$S_{MF} (\%) = \frac{2 \times n_{MF}}{n_{CH_3OH_i} - n_{CH_3OH_f}}$$

Equation II-9: Sélectivité en méthylformate

$$S_{DME} (\%) = \frac{2 \times n_{DME}}{n_{CH_3OH_i} - n_{CH_3OH_f}}$$

Equation II-10: Sélectivité en diméthyléther

$$S_{CO_2} (\%) = \frac{n_{CO_2}}{n_{CH_3OH_i} - n_{CH_3OH_f}}$$

Equation II-11: Sélectivité en dioxyde de carbone

$$S_{CO} (\%) = \frac{n_{CO}}{n_{CH_3OH_i} - n_{CH_3OH_f}}$$

Equation II-12: Sélectivité en monoxyde de carbone



$$S_{CH_4} (\%) = \frac{n_{CH_4}}{n_{CH_3OH_i} - n_{CH_3OH_f}}$$

Equation II-13: Sélectivité en méthane

✓ *Rendement en produits de réaction*

Le rendement d'un produit de réaction se détermine par le rapport du nombre de moles de produit formé sur le nombre de moles de méthanol initial.

✓ *Bilan carbone*

Le bilan carbone (Equation II-14) est défini comme la somme totale du nombre de moles d'atomes de carbone de chaque produit formé ( $C_{produit}$ ) et de méthanol non converti, divisé par le nombre de moles de carbone de méthanol introduit ( $C_{CH_3OHC_i}$ ).

$$B_C = \frac{C_{CH_3OH_f} + C_F + C_{CO} + C_{CO_2} + C_{DME} + C_{DMM} + C_{MF} + C_{CH_4}}{C_{CH_3OH_i}}$$

Equation II-14: Equation du bilan carbone

Le nombre de moles de carbone d'un produit se calcule en multipliant le nombre de moles formées de ce produit par le nombre d'atomes de carbone qu'il possède. Le bilan carbone permet de valider la qualité de la réaction catalytique en vérifiant qu'il n'y a pas de perte de réactifs ou de produits. Les mesures catalytiques sont habituellement considérées comme validé si le bilan carbone est compris entre 95 et 105 %.

✓ *Exemple d'exploitation d'une réaction catalytique sur un catalyseur  $MoO_x/TiO_2$*

Au préalable, la stabilité du mélange réactionnel est contrôlé par analyse GC pendant environ 90 min à 373 K. La composition du mélange réactionnel se calcule à la fin de ce palier de stabilisation. Un rapport  $O_2/MeOH$  de 1,6 est obtenu. Ensuite, le mélange réactionnel est basculé vers le catalyseur avant d'effectuer ensuite une montée en température jusque 453 K (rampe 10 K/min). Une fois la température atteinte, un palier de 120 min est respecté, à la fin duquel à partir de plusieurs mesures répétées successivement, les calculs de conversion, de sélectivité et également le bilan carbone ont lieu.

- ✓ *Conversion en méthanol*, sachant que la concentration initiale en méthanol vaut 7 mol % et qu'à 493 K, la concentration en méthanol qui n'a pas réagi vaut 6.3 mol %.

$$X (\%) = \frac{7-6.3}{7} = 10 \%$$

A 493 K, le taux de conversion en méthanol s'élève à 10 %.

En ce qui concerne les sélectivités en produits de réaction, les équations II-7 à II-13 peuvent s'appliquer.

$$S_{\text{DMM}} (\%) = \frac{3 \times 0.12}{7-6.3} = 51 \%$$

$$S_{\text{F}} (\%) = \frac{0.05}{7-6.3} = 7 \%$$

$$S_{\text{MF}} (\%) = \frac{2 \times 0.11}{7-6.3} = 32 \%$$

$$S_{\text{DME}} (\%) = \frac{2 \times 0.033}{7-6.3} = 10 \%$$

La somme des sélectivités en produits de réaction est égale à 100 %.

Ces résultats sont résumés sur la Figure II-16.

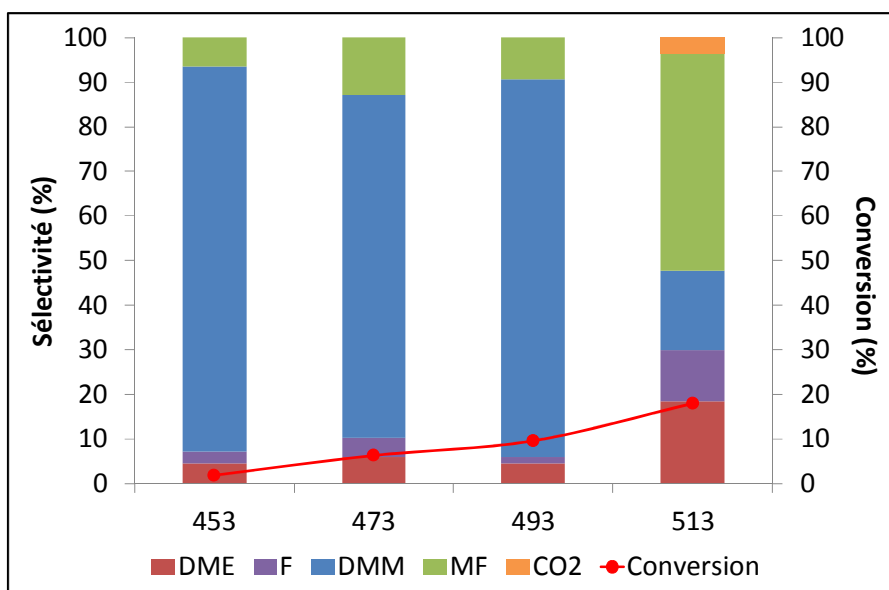


Figure II-16: Evolution du taux de conversion en méthanol et des sélectivités en fonction de la température de réaction d'oxydation du méthanol pour un catalyseur MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>

Enfin, on aboutit à un bilan de carbone de 100 %, validant les résultats de conversion et de sélectivités précédents.

$$B_c = \frac{6.3 + 2 \times 0.033 + 0.05 + 2 \times 0.11 + 3 \times 0.12}{7} = 100 \%$$

## Références

- 1 T. Gionelli 2004, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille
- 2 A. Klisinska, A.-S. Mamede, E.M. Gaigneaux 2007, *Catalysis Today* 128, p 145-152
- 3 Site internet : [www.siltronix.com](http://www.siltronix.com)
- 4 A. Vomiero, M.G. Della, M. Ferroni, G. Martinelli, V. Guidi, E. Comini, G.Sberveglieri 2003, *Mater. Sci. Eng. B* 101, p 216
- 5 J. Grimblot 1995, L'analyse de surface des solides – Par spectroscopies électroniques et ioniques, avec problèmes résolus, Edition Elsevier Masson
- 6 H. Hertz 1887, *Ann. Phys.* (Leipzig) 31, p 983
- 7 D. Briggs, J. T. Grant 2003, *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Edition Surface Spectra
- 8 K. Siegbahn et al. 1967, *ESCA Atomic Molecular and Solid State Structure studied by Means of Electron Spectroscopy* (Almqvist and Wiksells)
- 9 J. W. Niemantsverdriet 2007, *Spectroscopy in Catalysis : An Introduction Second Edition*, Edition: Wiley-VCH
- 10 H. H. Brongersma, M. Draxler, M. De Ridder, P. Bauer 2007, *Surface Science reports* 62, p 63-109
- 11 H. R. J. Ter Veen, T. Kim, I. E. Wachs, H. H. Brongersma 2009, *Catalysis Today* 140, p 197-201
- 12 I. E. Wachs, *Topics Catal.* 8, 1999, p 57
- 13 V. Majer. V. Svoboda, J. Pick, 1989, *Heats of Vaporization of Fluids*, Elsevier, Amsterdam, p27
- 14 NIST Chimie
- 15 D. Ambrose, C.H.S. Sprake 1970, *J.Che. Thermodyn.* 2, 631-645



## Chapitre III : Système conventionnel $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$

---



## Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons préalablement aux systèmes modèles plans, un catalyseur conventionnel constitué de phase active à base d'oxyde de molybdène supporté sur TiO<sub>2</sub> (anatase). La nature des espèces Mo adsorbées sur support oxyde varie en fonction de la nature et de la surface spécifique du support, des types de faces cristallographiques exposées, de la nature, de la concentration et du pH de la solution précurseur [1]. Dans la littérature, il est généralement proposé que l'oxyde de molybdène se présente sous la forme d'entités monomériques isolées à faible teneur en Mo et sous la forme d'entités polymériques à haute teneur en Mo [2,3].

Ainsi, deux catalyseurs à différentes teneurs en molybdène (1 et 7,5 % en poids de MoO<sub>3</sub>) ont été préparés par imprégnation à humidité naissante. Afin de décrire la nature et la structure des espèces Mo déposées, la spectroscopie Raman est couramment utilisée [4,5,6,7]. Cependant, l'analyse peut être rendue délicate à cause du signal intense généré par le support (raies dues aux vibrations du support ou phénomène de fluorescence généré par les impuretés du support) et de la faible quantité en surface des espèces déposées. Une alternative à ces limitations consiste à proposer une méthodologie se basant sur l'utilisation des spectroscopies électronique (XPS) et ioniques (LEIS et ToF-SIMS). L'ensemble des données obtenues sur les catalyseurs préparés par imprégnation à humidité naissante servira de référence pour les catalyseurs synthétisés par d'autres méthodes.

## Caractérisation des catalyseurs MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>

Comme présenté dans le Chapitre II, deux catalyseurs ont été préparés par imprégnation d'une solution aqueuse de HMA dont la concentration a été ajustée pour atteindre des compositions finales de 1 et 7,5 % en poids de MoO<sub>3</sub> supporté sur TiO<sub>2</sub> anatase (93 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

Le spectre Raman de la poudre TiO<sub>2</sub> est d'abord présenté dans la Figure III-1 et confirme la phase anatase du support oxyde.



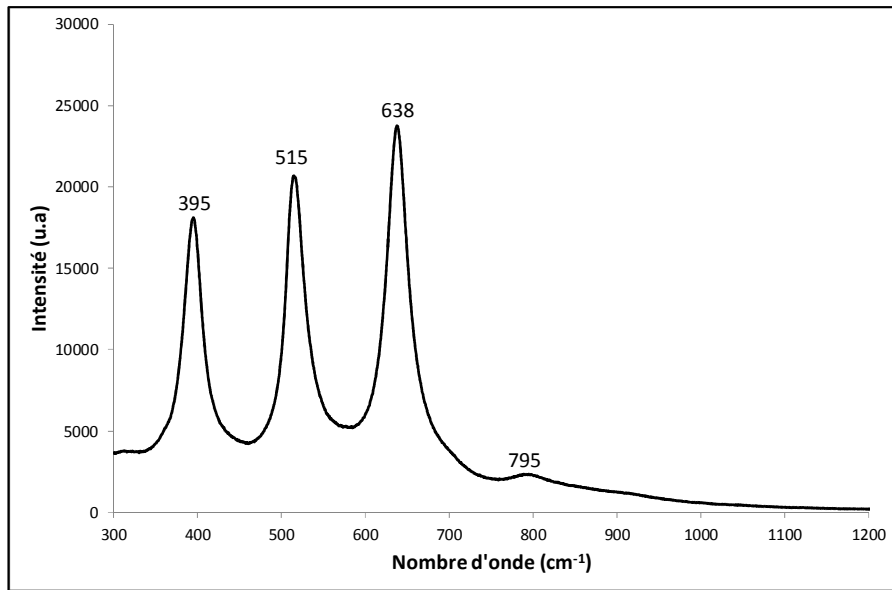


Figure III-1: Spectre Raman du support TiO<sub>2</sub> anatase

En effet, trois raies intenses sont observées à 395, 515 et 638 cm<sup>-1</sup>, qui sont caractéristiques des modes de vibration de TiO<sub>2</sub> dans la forme cristalline anatase [8,9]. Les raies à 515 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>) et 638 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) sont attribuées aux modes de vibration d'élongation anti-symétrique et symétrique de la liaison O – Ti – O, respectivement. La raie à 395 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>) correspond au mode de vibration de déformation symétrique de la liaison O – Ti – O. De plus, la raie à 795 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la liaison covalente Ti-OH [10].

Les spectres Raman des deux catalyseurs à 1 et 7,5 % en poids de MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> sont présentés dans la Figure III-2.

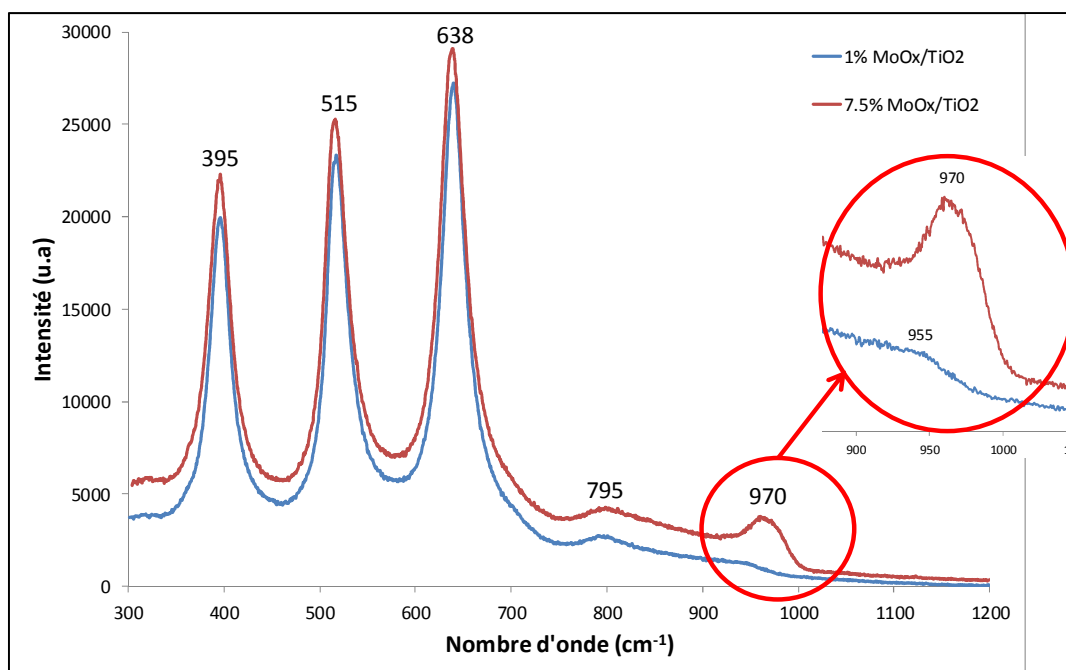


Figure III-2: Spectres Raman des catalyseurs à 1 et 7,5 % en poids de MoO<sub>3</sub> sur TiO<sub>2</sub> anatase

En plus des raies caractéristiques de TiO<sub>2</sub> anatase, on observe une raie supplémentaire dans la région 900 - 1000 cm<sup>-1</sup> où est attendu le mode de vibration d'élongation de la liaison terminale Mo=O, dont la position augmente (de 955 à 970 cm<sup>-1</sup>) en fonction de la teneur en MoO<sub>3</sub> (de 1 à 7,5 % en poids) [11] et qui dépend du taux d'hydratation de la surface. Cette différence de déplacement Raman peut s'expliquer par la nature des espèces Mo déposées. En effet, à faible teneur en MoO<sub>3</sub> (soit 0,4 atome de Mo/nm<sup>2</sup>), l'oxyde de molybdène forme des entités monomériques isolées où Mo présente une coordination tétraédrique [2].

À plus haute teneur en MoO<sub>3</sub> (soit 2,9 atomes de Mo/nm<sup>2</sup>), des entités polymériques se forment où le molybdène présente alors une forme d'octaèdre distordu [12,13].

Enfin, il est à noter qu'aucune raie caractéristique de la phase cristalline MoO<sub>3</sub> n'est présente [7,14,15] (raies fines et intenses à 818 cm<sup>-1</sup> et 995 cm<sup>-1</sup> (respectivement, modes de vibration d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison terminale Mo=O)).

La détermination de la nature des espèces Mo adsorbées par spectroscopie Raman est de première importance puisque la réactivité du catalyseur dépendra de leur structure. En effet, plusieurs auteurs ont montré que l'activité des catalyseurs à base de Mo dans les

réactions d'oxydation dépendait de la teneur en Mo : il apparaît que les espèces polymériques sont plus actives que les entités monomériques [16]. Ils ont ainsi mis en évidence que cette activité est corrélée à la réductibilité des centres Mo en fonction de la teneur en Mo [17].

Les analyses XPS des deux catalyseurs en fonction de la teneur en MoO<sub>3</sub> permettent de déterminer leur composition élémentaire (Tableau III-1) ainsi que le degré d'oxydation du molybdène (Figure III-3).

Echantillons	Eléments	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Concentration atomique (%)		Rapport Mo/Ti
1 % en poids de MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	C 1s	285,2	1,9	5,2		0,02
	O 1s	530,4	1,2	57,1		
	Mo 3d <sub>5/2</sub> (Mo <sup>5+</sup> )	231,8	1,2	0,6	( 20 % )	
	Mo 3d <sub>5/2</sub> (Mo <sup>6+</sup> )	233	1,2		( 80 % )	
	Ti 2p	459,1	1,1	37,2		
7,5 % en poids de MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	C 1s	284,8	2,3	3,7		0,06
	O 1s	530,3	1,5	50,4		
	Mo 3d <sub>5/2</sub> (Mo <sup>5+</sup> )	231,8	1,6	2,4	( 40 % )	
	Mo 3d <sub>5/2</sub> (Mo <sup>6+</sup> )	232,9	1,6		( 60 % )	
	Ti 2p	459,1	1,3	43,5		

Tableau III-1: Composition élémentaire (XPS) des catalyseurs à 1 et 7,5 % en poids de MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

Le catalyseur à faible teneur montre une concentration atomique en surface en Mo de 0,6 % et celui à haute teneur une concentration atomique de 2,4 %, confirmant ainsi une augmentation significative du rapport Mo/Ti (de 0,02 à 0,06) suivant la teneur théorique en MoO<sub>3</sub> (de 1 à 7,5 % en poids). De plus, la décomposition spectrale du doublet Mo 3d conduit à identifier deux degrés d'oxydation ( $E_{\text{I}} \text{ Mo } 3d_{5/2} (\text{Mo}^{6+}) = (232,9 \pm 0,1) \text{ eV}$  et  $E_{\text{I}} \text{ Mo } 3d_{5/2} (\text{Mo}^{5+}) = (231,8 \pm 0,1) \text{ eV}$ ) quelle que soit la teneur en Mo.

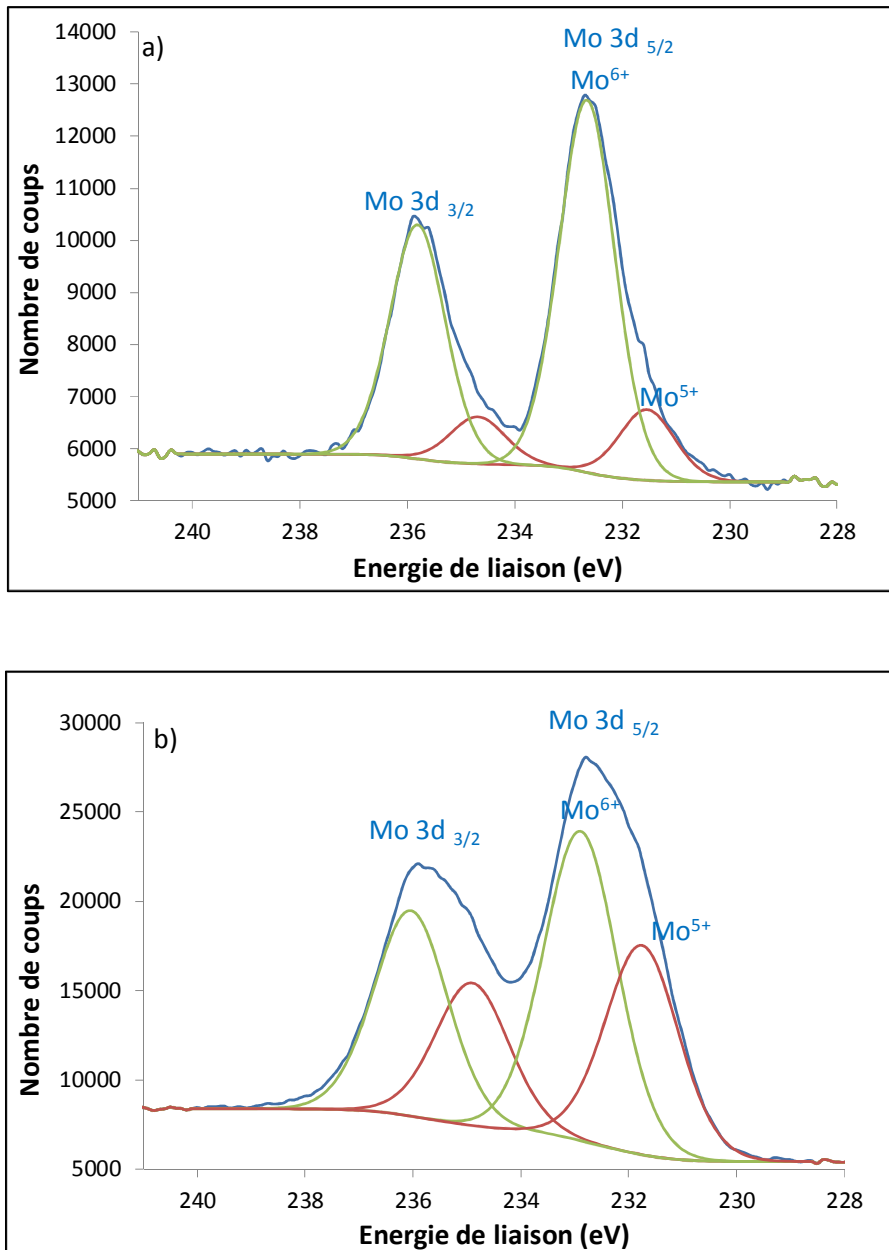


Figure III-3: Spectres XPS du doublet  $\text{Mo } 3d_{5/2-3/2}$  des catalyseurs à 1 % (a) et 7,5 % (b) en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

L'XPS permet aisément d'estimer la composition élémentaire surfacique et ainsi de déterminer la quantité relative déposée de phase active à base de Mo. De plus, l'XPS montre que les entités d'oxyde de molybdène sont constituées de centres  $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{Mo}^{5+}$  quelle que soit la teneur en Mo.

Les analyses LEIS des deux catalyseurs en fonction de la teneur en  $\text{MoO}_3$  permettent de déterminer le taux de recouvrement en Mo (phase active) et en Ti (support) et d'estimer l'épaisseur du dépôt en phase active en sondant l'extrême surface de ces matériaux.

La Figure III-4 présente au préalable l'analyse LEIS du support TiO<sub>2</sub> ainsi que du composé cristallin MoO<sub>3</sub> afin d'estimer les fractions de surface attendues dans les oxydes purs.

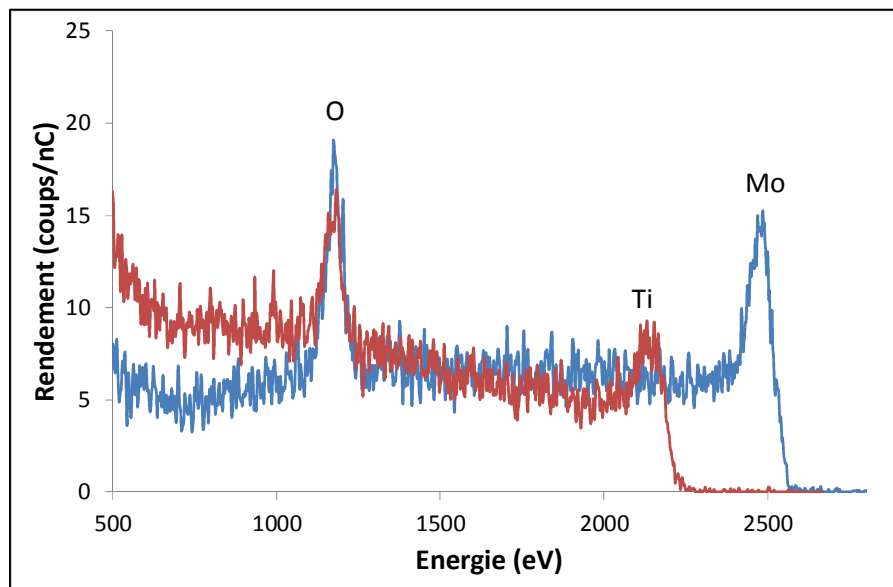


Figure III-4: Spectres LEIS (<sup>4</sup>He<sup>+</sup> @ 3 keV, dose ionique totale de  $2,0 \cdot 10^{12} / \text{cm}^2$ ) de MoO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>

A basse énergie, on identifie les éléments légers comme l'oxygène (M = 16) et à plus haute énergie, les éléments lourds comme le titane (M = 48) puis le molybdène (M = 96).

Plus précisément, dans le cas de TiO<sub>2</sub>, l'intensité (ou aire) du pic de surface de Ti correspond aux atomes de Ti présents sur la première couche atomique. Ensuite, la contribution de signal vers les plus basses énergies, laissant apparaître un plateau, correspond à la distribution des atomes de Ti dans les couches inférieures sur une profondeur analysée estimée à quelques nm [18]. Un même plateau est observé à plus basse énergie du pic de surface de Mo dans le spectre LEIS de MoO<sub>3</sub>. Ces observations confirment que, pour les solides massiques, la composition élémentaire atomique est homogène dans la profondeur analysée.

De plus, pour ces conditions d'analyse (<sup>4</sup>He<sup>+</sup> à dose ionique constante), les aires des pics de surface de Ti et Mo sont proportionnelles au nombre d'atomes de surface ayant subi le phénomène de rétro-diffusion [19]. Le fond spectral est soustrait avant intégration des aires qui sont proportionnelles à la fraction atomique de surface [20]. Ainsi, l'aire du pic de

surface de Ti est représentée graphiquement en fonction de l'aire du pic de surface de Mo pour les différents échantillons ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ , 1 et 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ). S'il n'y a pas d'autre élément à considérer et si la loi de Vegard est vérifiée (c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'excès significatif de volume dû au mélange), alors ces points expérimentaux doivent vérifier une relation linéaire. La courbe de calibration, obtenue à partir des spectres LEIS des oxydes purs massiques  $\text{MoO}_3$  et  $\text{TiO}_2$ , est représentée sur la Figure III-5.

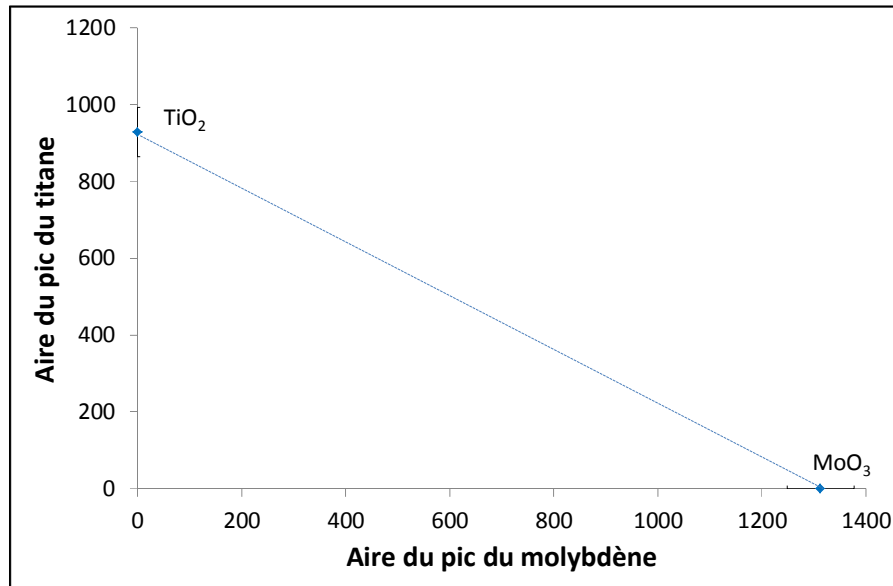


Figure III-5: Représentation graphique obtenue à partir des spectres LEIS des oxydes massiques de  $\text{MoO}_3$  et  $\text{TiO}_2$

La Figure III-6 présente maintenant les spectres LEIS des catalyseurs à 1 et 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ .

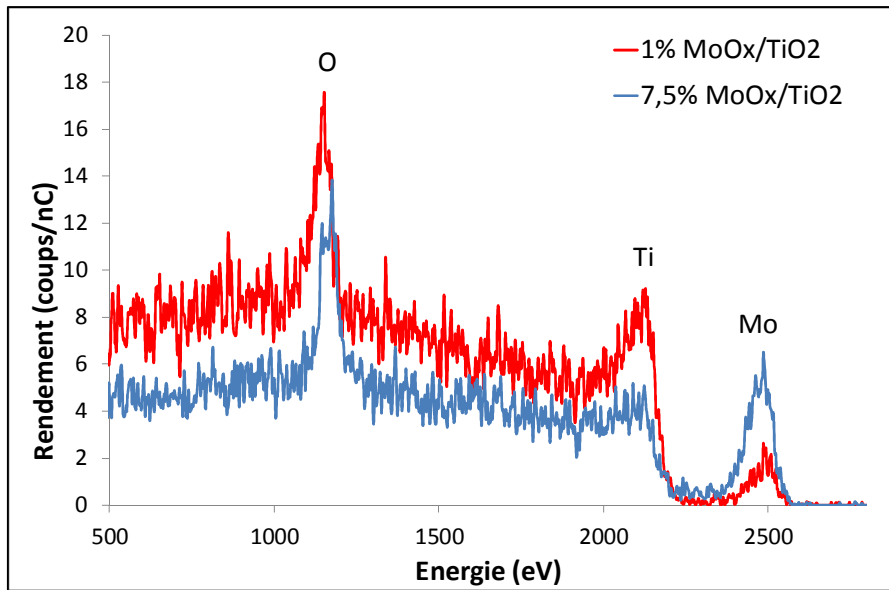


Figure III-6: Spectres LEIS ( $^4\text{He}^+$  @ 3keV, dose ionique totale de  $1,9 \cdot 10^{13} / \text{cm}^2$ ) des catalyseurs à 1 et 7,5 % en poids de MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

La présence de Mo, Ti et O est détectée en extrême surface sur les deux catalyseurs avec des intensités de pics de surface de Mo et Ti qui varient en fonction de la teneur en MoO<sub>3</sub>. En effet, l'intensité du pic de Mo augmente avec la teneur en MoO<sub>3</sub>. Cette observation est corrélée avec la diminution de l'intensité du pic de Ti. Ceci confirme que la fraction atomique de surface en Mo augmente significativement alors que celle en Ti diminue avec la teneur en MoO<sub>3</sub> dans la composition du catalyseur. A haute teneur en MoO<sub>3</sub>, le recouvrement du support par le Mo n'est pas total puisqu'un signal de surface de Ti est toujours détecté. Pour le catalyseur à faible teneur en Mo, le signal intense de Ti est corrélé à une fraction surfacique en Mo faible. Par contre, pour les deux catalyseurs, quelle que soit la structure, l'épaisseur de la couche déposée en Mo est de l'ordre de la monocouche représentée sur la Figure III-7 (zoom du signal LEIS de Mo) [3].

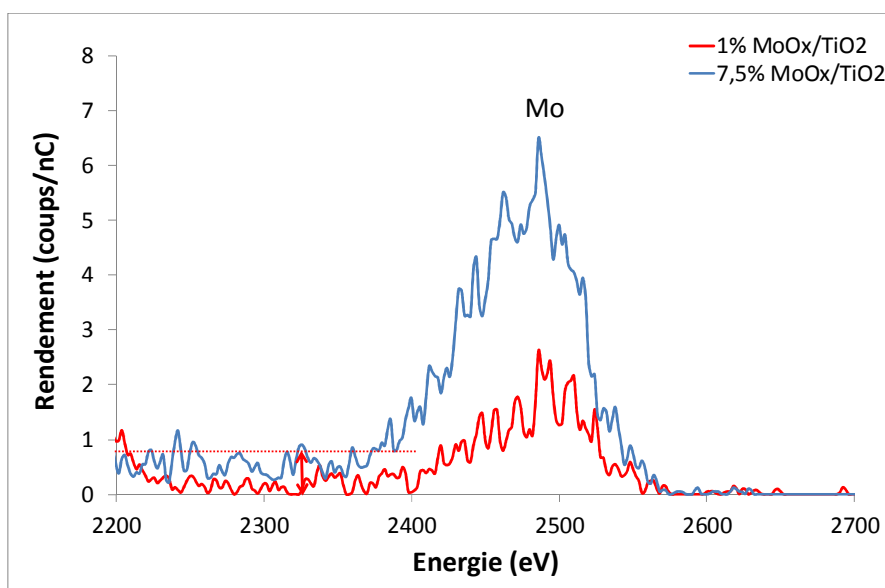


Figure III-7: Spectres LEIS (<sup>4</sup>He<sup>+</sup> @ 3 keV) des catalyseurs à 1 et 7,5 % en poids de MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

De plus, la Figure III-8 représente les décompositions spectrales des signaux LEIS de Mo pour MoO<sub>3</sub> massif et le catalyseur à 7,5 % en poids de MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. L'intensité de la contribution de sous-surface est nettement plus faible pour le catalyseur supporté que pour MoO<sub>3</sub> massif. La hauteur et la longueur de plateau rendent compte de la distribution des atomes de Mo dans les couches inférieures [19,21]. Pour MoO<sub>3</sub> massif, la hauteur de la contribution de sous-surface est maximale, indiquant une distribution homogène des atomes de Mo dans les couches inférieures sur la profondeur analysée par LEIS (quelques nm dans le cas de poudre) (Figure III-8a)). Pour le catalyseur à 7,5 % en poids, la plus faible hauteur de la contribution de sous-surface suggère qu'un certain nombre d'atomes de Mo sont présents dans la deuxième couche atomique [19] (Figure III-8b)).



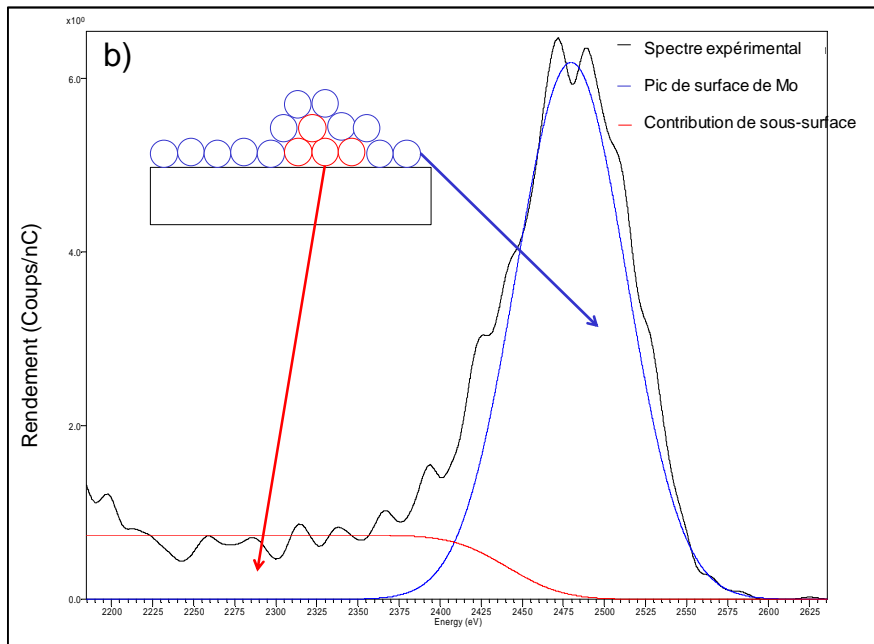
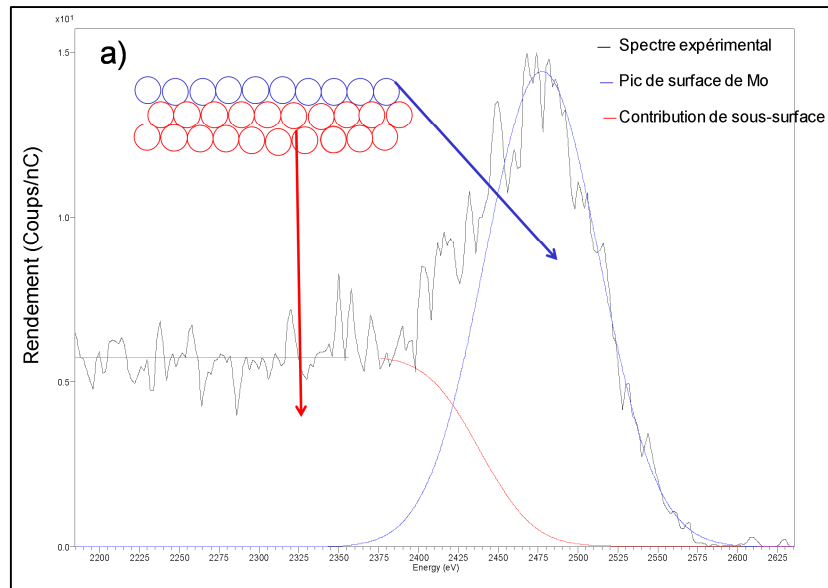


Figure III-8: Décomposition spectrales des signaux LEIS de Mo pour a)  $\text{MoO}_3$  massique et b) 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

De plus, les rapports (hauteur de contribution de sous-surface / intensité du pic de surface de Mo) sont comparés pour les deux systèmes. En considérant que ce rapport équivaut à 100 % pour  $\text{MoO}_3$  massique, il est possible d'estimer, pour le catalyseur supporté, la fraction d'atomes de Mo présents dans la deuxième couche [19], soit 28 %, comme schématisé sur la Figure III-8.

Enfin, une courbe de calibration est établie (Figure III-9), une fois complétée des deux points expérimentaux (aire du pic Mo ; aire du pic Ti) obtenus à partir des spectres LEIS des catalyseurs à 1 et 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ .

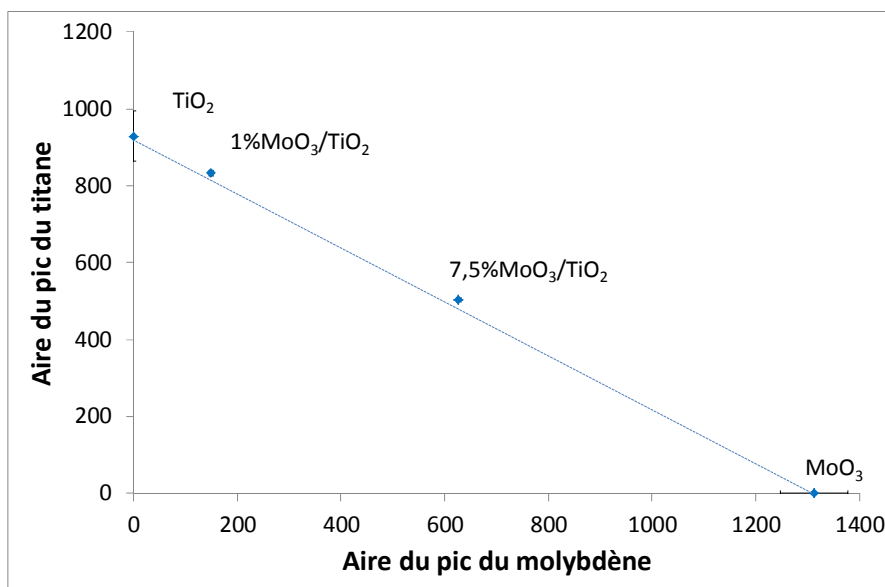


Figure III-9: Courbe de calibration obtenue à partir des spectres LEIS des oxydes massiques  $\text{MoO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  et des catalyseurs à 1 et 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

Les points expérimentaux des deux catalyseurs supportés s'alignent sur la droite reliant les deux points précédents obtenus pour les oxydes purs, compte tenu des incertitudes relatives à la détermination des aires. Ainsi il sera possible de déterminer la gamme de densité surfacique en Mo d'un catalyseur supporté sur  $\text{TiO}_2$  de composition inconnue en reportant ses coordonnées sur cette droite de calibration et en comparant sa position par rapport aux autres points expérimentaux, pour lesquels les densités surfaciques en Mo ont été déterminées théoriquement (0,4 et 2,9 atomes de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  pour les catalyseurs à 1 et 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ , respectivement). Il faudrait bien sûr affiner en complétant cette droite de calibration avec d'autres points expérimentaux obtenus en variant la densité de surface en Mo.

La très grande sensibilité de la technique LEIS à l'extrême surface sur quelques nanomètres dans le cas de solides divisés, a permis d'estimer le recouvrement et l'épaisseur de phase active à base de Mo. Les observations qualitatives et quantitatives par LEIS sont cohérentes

avec les structures proposées dans la littérature pour les entités Mo monomériques et polymériques, dispersées à la surface du support TiO<sub>2</sub>, d'épaisseur de l'ordre de la monocouche [3].

Enfin, les catalyseurs MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> ont été analysés par spectrométrie ToF-SIMS [22] afin d'apporter de nouvelles informations moléculaires sur la chimie de surface de ces catalyseurs hétérogènes. Il est à noter que cette technique d'analyse de surface, couramment employée pour la caractérisation de matériaux organiques [23,24], permet de sonder la composition de la surface (sur environ 1 nm) et de comprendre les interactions entre les différents éléments qui la composent [25,26].

Comme nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux fragments constitués de Mo, il a été nécessaire de tenir compte des sept isotopes du Mo. Cependant, afin de simplifier la présentation des données spectroscopiques, seules les données relatives à l'isotope <sup>98</sup>Mo, qui est le plus abondant (23,7 %), seront discutées par la suite.

Au préalable, une poudre composée de MoO<sub>3</sub> a été analysée par ToF-SIMS dont les spectres de masse en polarité négative sont présentés dans la Figure III-10a (domaine de m/z compris entre 130 et 470). Il est ainsi possible d'identifier des fragments contenant un atome de Mo (MoO<sub>3</sub><sup>-</sup> (m/z = 145), MoO<sub>4</sub><sup>-</sup> (m/z = 160)) et d'autres contenant 2 voire 3 atomes de Mo (Mo<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup> (m/z = 292), Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> (m/z = 300) et Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>-</sup> (m/z = 438)). Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [27,28]. Il est alors possible de considérer quantitativement un taux de polymérisation d'entités MoO<sub>x</sub> pour MoO<sub>3</sub> massique [26]. Ce taux de polymérisation est défini comme le rapport entre les fragments poly-Mo (correspondant à la somme des intensités relatives des fragments Mo<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>, Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> et Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>-</sup>) et la somme de tous les fragments contenant du Mo (correspondant à la somme des intensités relatives des fragments mono-Mo (MoO<sub>3</sub><sup>-</sup> et MoO<sub>4</sub><sup>-</sup>) et poly-Mo précédents). Dans le cas de MoO<sub>3</sub> massique, le taux de polymérisation vaut 0,62 et cette valeur est cohérente avec celle (0.74) obtenue par Debecker *et coll.* [26]. Cette valeur peut être considérée comme maximale dans le cas de MoO<sub>3</sub> où le taux de polymérisation serait le plus élevé. En outre, ce taux de polymérisation sera attendu plus élevé dans le cas des catalyseurs à haute teneur présentant des entités MoO<sub>x</sub> polymériques que dans le cas des catalyseurs à faible teneur présentant des entités MoO<sub>x</sub> monomériques isolées [26].

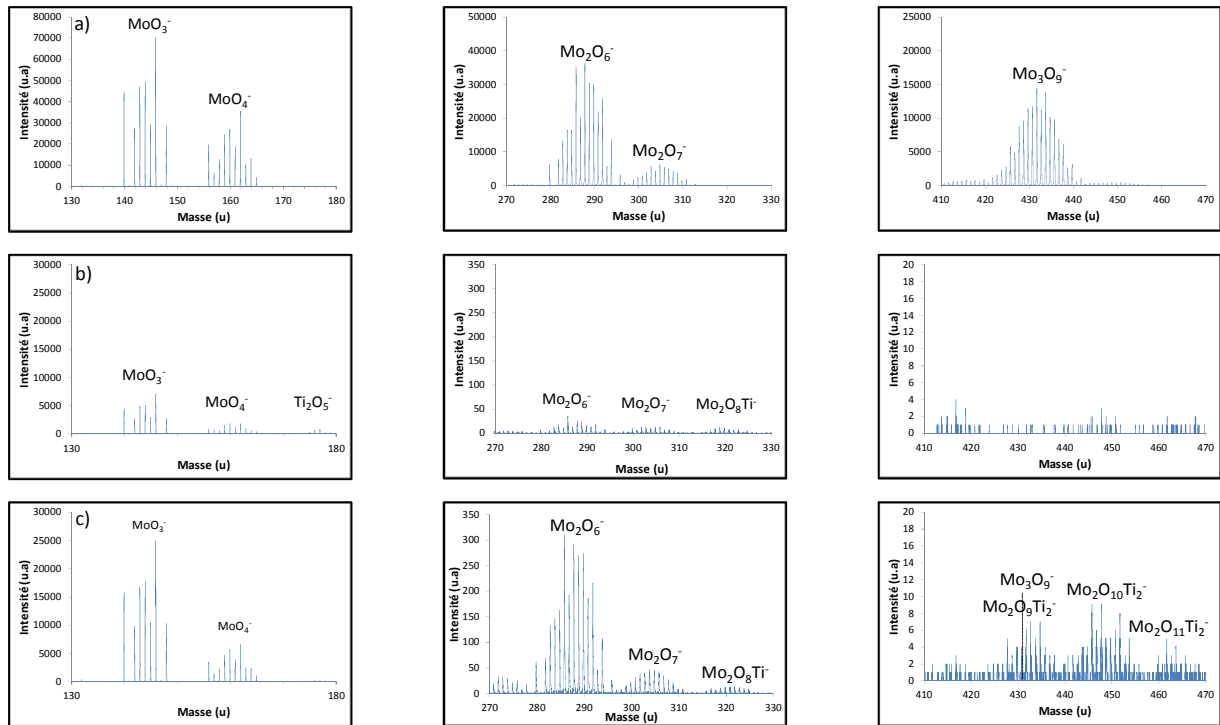


Figure III-10: Spectres ToF-SIMS en polarité négative ( $\text{Bi}^+$  @ 25keV, courant 1pA) de a)  $\text{MoO}_3$ , b) le catalyseur à 1 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  et c) le catalyseur en 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  dans les domaines de  $m/z$  compris entre 130 et 470

Pour le catalyseur à faible teneur (Figure III-10b), la présence de Mo en extrême surface est mise en évidence par la détection des fragments mono-Mo ( $\text{MoO}_3^-$  et  $\text{MoO}_4^-$ ) et d'une très faible quantité de fragments poly-Mo (seulement  $\text{Mo}_2\text{O}_6^-$  et  $\text{Mo}_2\text{O}_7^-$ ). Le taux de polymérisation vaut alors 0.01. De plus, des fragments  $\text{Ti}_2\text{O}_5^-$  et des fragments inter-éléments  $\text{Mo}_2\text{O}_8\text{Ti}^-$  sont également détectés, suggérant que d'une part les espèces  $\text{MoO}_x$  sont dispersées de manière isolée à la surface de  $\text{TiO}_2$  et d'autre part qu'elles sont en interaction avec le support  $\text{TiO}_2$ .

Pour le catalyseur à plus haute teneur (Figure III-10c), la présence de Mo en extrême surface est mise en évidence par la détection des fragments mono-Mo et de tous les fragments poly-Mo, comme dans le cas de  $\text{MoO}_3$  massique. Contrairement au catalyseur à faible teneur, les fragments  $\text{Ti}_2\text{O}_5^-$  du support ne sont plus détectés et de nouveaux fragments inter-éléments constitués de 2 atomes de Ti  $\text{Mo}_2\text{O}_9\text{Ti}_2^-$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{Ti}_2^-$  et  $\text{Mo}_2\text{O}_{11}\text{Ti}_2^-$  apparaissent en plus de  $\text{Mo}_2\text{O}_8\text{Ti}^-$ . Ces observations suggèrent que les espèces  $\text{MoO}_x$ , mieux dispersées et en

interaction avec le support TiO<sub>2</sub>, présentent une nature polymérique. Le taux de polymérisation vaut alors 0,03.

Il est également possible de représenter la distribution en intensité des fragments monomériques et polymériques identifiés sur MoO<sub>3</sub> et sur les deux catalyseurs supportés en fonction de la teneur en Mo (Figure III-11). Il est à préciser que les intensités des différents fragments ont été normalisées par rapport à celle du fragment monomérique.

En comparant par rapport à la distribution en intensité des fragments détectés sur MoO<sub>3</sub> massique (taux de polymérisation de 0,62), les deux catalyseurs supportés montrent une diminution significative des fragments poly-Mo. Pour le catalyseur à plus faible teneur, un taux de polymérisation de 0,01 est calculé corrélé à une détection majoritaire des fragments monomériques. Pour le catalyseur à plus haute teneur, le taux de polymérisation est légèrement supérieure (0,03) corrélé à la détection de fragments polymériques Mo<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>. Ces résultats suggèrent donc que dans le cas du catalyseur à plus faible teneur, des espèces MoO<sub>x</sub> monomériques isolés sont présentes à la surface du support quand dans le cas du catalyseur à plus haute teneur, des espèces MoO<sub>x</sub> polymériques recouvrent la surface. Ces exploitations ToF-SIMS sont en bon accord avec les observations par spectroscopie Raman.

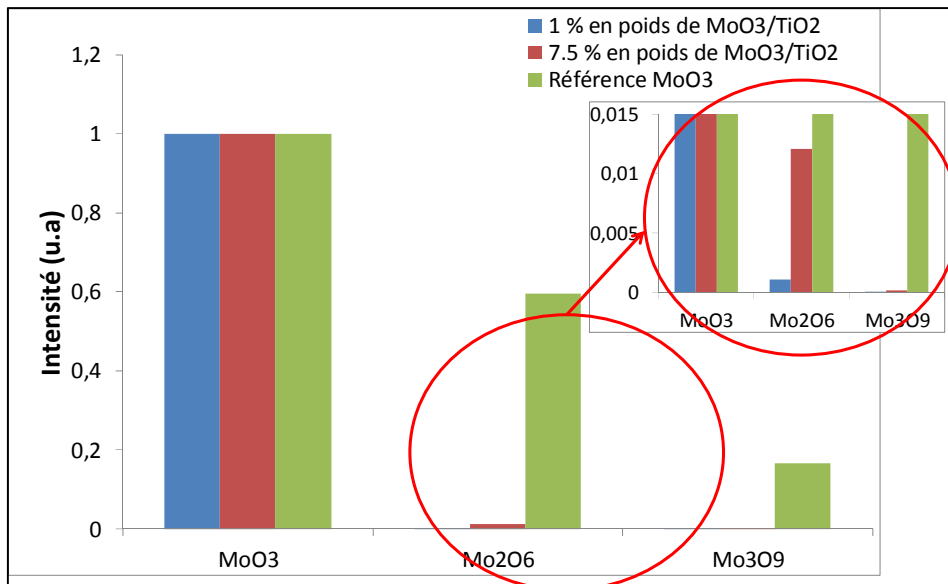


Figure III-11: Représentation graphique de la distribution en intensité des fragments monomérique et polymériques identifiés sur MoO<sub>3</sub> massique et sur les catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub> en fonction de la teneur en Mo

L'objectif de cette étude était d'évaluer l'apport du ToF-SIMS pour la détermination de la nature de la phase active dispersée à la surface du support TiO<sub>2</sub>. Bien que les entités MoO<sub>x</sub> monomériques et polymériques, présentes en surface, soient caractérisées par les mêmes fragments moléculaires, il est montré que leur distribution en intensité est cependant différente. Par conséquent, le ToF-SIMS a montré son potentiel à caractériser et distinguer la nature des espèces MoO<sub>x</sub> déposées dans le cas de catalyseurs supportés, là où la spectroscopie Raman pourrait montrer quelques limitations de détection dues aux faibles teneurs en Mo et aux interférences de signaux avec le support TiO<sub>2</sub>. Enfin, la spectroscopie Raman sera difficilement utilisable dans le cas des systèmes modèles alors que l'approche par système plan représente un avantage quant à l'application de la spectrométrie ToF-SIMS grâce à sa grande sensibilité à l'extrême surface.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié deux catalyseurs conventionnels, à différentes teneurs en molybdène (1 et 7,5 % en poids de MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>), préparés par imprégnation à humidité naissante afin de proposer une méthodologie de caractérisation combinant différentes spectroscopies.

Dans un premier temps, la spectroscopie Raman a permis de confirmer la présence en surface d'entités MoO<sub>x</sub> dont la nature varie en fonction de la teneur en Mo. En effet, il est connu qu'à plus faible teneur, des entités MoO<sub>x</sub> monomériques isolées existent à la surface du support alors qu'à plus haute teneur, des entités polymériques sont dispersées à la surface. Ces résultats ont pu être confirmés par l'application de la spectrométrie ToF-SIMS à la caractérisation de catalyseurs hétérogènes supportés. L'analyse de l'extrême surface par LEIS a permis d'aboutir à la détermination de la dispersion des espèces MoO<sub>x</sub> et surtout d'estimer leur épaisseur de l'ordre de la monocouche. Enfin, l'analyse XPS des catalyseurs supportés a permis de confirmer la composition chimique surfacique et précise que ces entités monomériques et polymériques ont des centres Mo de degré d'oxydation Mo<sup>6+</sup> et Mo<sup>5+</sup>.

La méthodologie proposée en couplant des techniques d'analyse de surface, telles que les spectroscopies électronique (XPS) et ioniques (LEIS et ToF-SIMS), permet de déterminer la

quantité, la dispersion et la nature des espèces MoO<sub>x</sub> dispersées à la surface du support TiO<sub>2</sub>.

## Références

- 1 A. Klisinska, A.-S. Mamede, E. Gaigneaux 2008, *Thin Solid Films* 516, p 2904-2912
- 2 K. Hamraoui, S. Cristol, E. Payen, J.-F. Paul 2009, *Journal Of Molecular Structure : THEOCHEM* 903, p 73-82
- 3 A. Tougerti, E. Berrier, A.-S. Mamede, C. La Fontaine, V. Briois, Y. Joly, E. Payen, J.-F. Paul, S. Cristol 2013, *Angewandte Chemie International Edition*
- 4 D.-S; Kim, I.-E. Wachs, K. Segawa 1994, *Journal of Catalysis* 146, p 268-277
- 5 D.-S. Kim, K. Segawa, T. Soeya, I.-E. Wachs 1992, *J. Catal.* 136, p 539-553
- 6 P. Blanchard, E. Payen, J. Grimblot, L. Le Bihan, O. Poulet, R. Loutaty 1998, *Journal of molecular catalysis A: Chemical.* 135, p 143-153
- 7 S. Dzwigaj, C. Louis, M. Breyse, M. Cattenot, V. Bellière, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo, Y. Yoshimura 2003, *Applied Catalysis B : Environmental.* 41, p 181-191
- 8 F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, C. Pan, *The Journal of Physical Chemistry C*
- 9 N. Mahdjoub, N. Allen, P. Kelly, V. Vishnyakov 2010, *Journal of Photochemistry and Photobiology 1: Chemistry* 11, p 59-64
- 10 A. Gajovic, I. Friscic, M. Plodinec, D. Ivekovic 2009, *J. Mol. Struct.* 183, p 924-926
- 11 H. Vivier 1978, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon
- 12 E. Payen, J. Grimblot, S. Kasztelan 1987, *J. Phys. Chem.* 91, p 6642-6648
- 13 S. Xie, K. Chem, A. T. Bell, E. Iglesia 2000, *J. Phys. Chem. B: Env.* 104, p 10059
- 14 M. A. Py, K. Maschke 1981, *Phys. B* 105, p 370-374
- 15 Bret C. Windom, W. G. Sawyer, David W. Hahn 2011, *Tribol. Lett* 42, p 301-310
- 16 M. Brandhorst, S. Cristol, M. Capron, C. Dujardin, H. Vezin, G. Le bourdon, E. Payen 2006, *Catalysis Today* 113, p 34-39
- 17 H. Hu, I. E. Wachs 1995, *J. Phys. Chem.* 99, p 10911
- 18 H. R. J. Ter Veen, T. Kim, I. E. Wachs, H. H. Brongersma 2009, *Catalysis Today* 140, p 197-201
- 19 H. H. Brongersma, M. Draxler, M. de Ridder, P. Bauer 2007, *Surface Science Reports vol.62*, p 63-110
- 20 H.-R.-J. ter Veen, T. Kim, I.-E. Wachs, H.-H. Brongersma 2009, *Catalysis Today* 140, p 197-201
- 21 H. H. Brongersma, M. Draxler, M. De Ridder, P. Bauer 2007, *Surface Science reports* 62, p 63-109
- 22 [www.biophyresearch.com](http://www.biophyresearch.com)
- 23 C. Bich, D. Touboul, A. Brunelle 2013, *International Journal of Mass Spectrometry* 337, p 43-49
- 24 J. Toporski, A. Steele 2004, *Organic Geochemistry.* 35, p 793-811



25 D.-P. Debecker, E.-M. Gaigneaux, G. Busca 2009, *Chem. Eur. J.* 15, p 3920-3935

26 L.-T. Weng 2014, *Applied Catalysis A*, p 203-210

27 F. De Smet, M. Devillers, C. Poleunis, P. Bertrand 1998, *J. Chem. Soc., Faraday trans.* 94, p 941-947

28 D.-P. Debecker, B. Schimmoeller, M. Stoyanova, C. Poleunis, P. Bertrand, U. Rodemerck, E.-M. Gaigneaux 2011, *Journal of Catalysis* 277, p 154-163



## Chapitre IV : Système plan $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$

---



## Introduction

Après avoir étudié des catalyseurs supportés dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à des systèmes modèles, constitués d'une phase active de MoO<sub>x</sub> déposée sur une galette de silicium orienté Si(100). Dans ce chapitre, l'objectif est d'utiliser comme alternative des catalyseurs modèles, de manière à simplifier la complexité des catalyseurs conventionnels (interactions phase active/support) et appliquer pleinement la complémentarité des techniques d'analyse de surface, pour étudier les modes de croissance de la phase active sur le support. Pour cela, la phase active à base de molybdène est déposée par spin-coating sur des surfaces planes Si(100). En faisant varier les paramètres du dépôt (nature et concentration de la solution précurseur, vitesse de rotation,...), il sera possible de contrôler et d'optimiser le recouvrement et l'épaisseur de la phase active [1,2]. Ainsi il sera possible de faire varier la quantité en espèces MoO<sub>x</sub> déposées sans changer systématiquement la concentration de la solution précurseur, comme précédemment dans le cas de catalyseurs préparés par imprégnation où la spéciation du molybdène dépendait de la teneur massique [3]. Pour imiter au mieux le catalyseur conventionnel à 7,5 % en poids de MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, les paramètres de dépôt seront modifiés afin d'obtenir une densité surfacique similaire de l'ordre de 3 atomes de Mo/nm<sup>2</sup>. Ainsi la quantité et la nature des espèces MoO<sub>x</sub> seront déterminées par XPS, données qui seront corrélées au recouvrement surfacique estimée par LEIS, pour proposer la morphologie de la phase active supportée. De plus, la structure de la phase active sera déterminée par spectroscopie Raman combinée à l'analyse ToF-SIMS. Enfin, nous avons sélectionné plusieurs solutions précurseur à base de molybdène : soit de l'heptamolybdate d'ammonium, soit de l'heptamolybdate d'ammonium et de l'acide citrique.

### Caractérisations du support plan : galette de silicium orienté Si(100)

Dans un premier temps, le support plan Si(100) (Siltronix, [4]) a été nettoyé et préparé suivant le protocole présenté dans le Chapitre II afin d'une part, d'éliminer toute trace d'impureté et d'autre part, de restaurer le caractère hydrophile de la surface. Ce

support a ensuite été analysé par XPS (Tableau IV-1 et Figure IV-1), dont la composition surfacique révèle uniquement la présence de silicium, oxygène et carbone.

Eléments	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Concentration atomique (%)	Rapport SiO <sub>2</sub> /Si <sup>0</sup>
C 1s	285,0	1,5	17,8	0,24
O 1s	532,4	1,6	36,5	
Si 2p (Si <sup>0</sup> )	99,1	1,1	36,9	
Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	103,1	1,6	8,8	

Tableau IV-1: Composition élémentaire (XPS) du support Si(100)

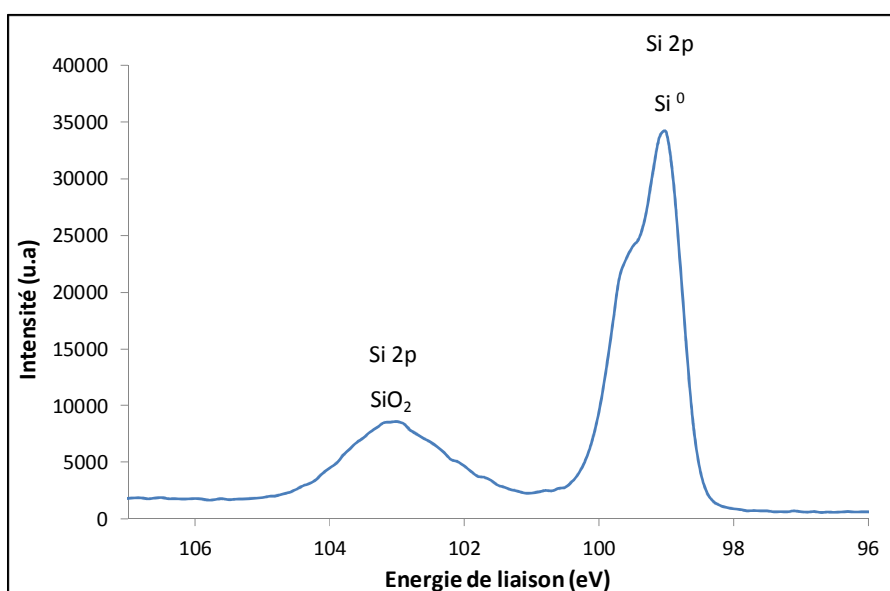


Figure IV-1: Spectre XPS de la région Si 2p du support Si(100)

La Figure IV-1 représente le spectre XPS de la région Si 2p où deux photopics sont observés à 99,1 eV et à 103,1 eV, qui sont attribués respectivement au silicium métallique Si<sup>0</sup> [5] et à l'oxyde de silicium SiO<sub>2</sub> [6,7]. Chaque photopic représente le doublet Si 2p<sub>3/2-1/2</sub>. La composante Si 2p à plus basse énergie, du fait du caractère métallique de Si, apparaît avec une largeur à mi-hauteur plus faible que la composante oxyde à plus haute énergie. L'analyse XPS confirme que la surface de Si(100) est recouverte d'une couche de SiO<sub>2</sub>.

L'un des atouts de l'XPS, est de pouvoir appliquer des modèles morphologiques à partir des intensités brutes (I) des signaux mesurés. L'équation différentielle fondamentale, à la base de tous les aspects quantitatifs, pourra être intégrée suivant le modèle morphologique. L'Equation IV-1 reprend la contribution dI d'une tranche de solide dz de cote z.

$$dI_{X,nlj} = F n_X(z) \left( \frac{d\sigma_{X,nlj}}{d\Omega} \Delta\Omega \right) T \exp \left( \frac{-z}{\lambda \sin \theta} \right) dz$$

Equation IV-1: Equation différentielle fondamentale de l'intensité d'un signal XPS

Où : F est le flux constant de photons (dépendant de la puissance du générateur de rayons X)

$n_X(z)$  est le nombre d'atomes émetteurs X par unité de volume (cm<sup>3</sup>) d'échantillon

$d\sigma_{X,nlj} / d\Omega$  est la section efficace différentielle de photoémission

$\Delta\Omega$  est l'angle solide ou angle d'acceptance de l'analyseur

T est le facteur de transmission du spectromètre qui inclut divers paramètres géométriques et l'efficacité du détecteur. T dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons

$\lambda$  est le libre parcours moyen des photoélectrons émis de l'orbitale nlj de X (dépend de l'énergie cinétique et de la matrice).

Enfin, nous supposons que la collecte des photoélectrons est suivant la normale au plan de l'échantillon ( $\theta = 90^\circ$ ).

Le support plan peut être alors décrit par le modèle morphologique schématisé sur la Figure IV-2, qui suppose qu'une couche de SiO<sub>2</sub> homogène, continue, d'épaisseur  $d_{SiO_2}$  recouvre le substrat Si(100) (Modèle 1) [8].

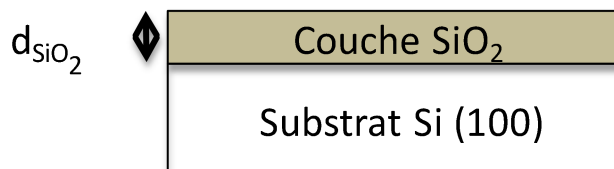


Figure IV-2: Schéma du modèle morphologique 1 : couche de composition homogène, recouvrant totalement le substrat

Dans ce cas, le rapport d'intensité intégrée  $I_{Si\ 2p\ (SiO_2)}$  et  $I_{Si\ 2p\ (Si^0)}$  s'exprime suivant l'Equation IV-2, en supposant que le facteur de transmission reste constant sur cette faible gamme d'énergie [9] :

$$\frac{I_{Si\ 2p\ (SiO_2)}}{I_{Si\ 2p\ (Si^0)}} = \frac{n_{Si\ 2p\ (SiO_2)} \cdot \sigma_{Si\ 2p} \cdot \lambda_{Si\ 2p\ (SiO_2) \rightarrow SiO_2} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{-d_{SiO_2}}{\lambda_{Si\ 2p\ (SiO_2) \rightarrow SiO_2}}\right)\right)}{n_{Si\ 2p\ (Si^0)} \cdot \sigma_{Si\ 2p} \cdot \lambda_{Si\ 2p\ (Si^0) \rightarrow Si^0} \cdot \exp\left(\frac{-d_{SiO_2}}{\lambda_{Si\ 2p\ (Si^0) \rightarrow Si^0}}\right)}$$

Equation IV-2: Rapport d'intensité intégrée des signaux Si 2p (SiO<sub>2</sub>) et Si 2p (Si<sup>0</sup>) suivant le modèle 1

Il est à remarquer que la section efficace  $\sigma_{Si2p}$  (0,33) est fournie par le constructeur du spectromètre XPS (Kratos Analytical Ltd). Le libre parcours moyen  $\lambda$  (nm) est calculé à partir de la formule proposée par Tanuma, Powell et Penn (TPP2M) [10]. Enfin, le nombre d'atomes de Si par unité de volume est calculé à partir de la densité de SiO<sub>2</sub> et Si. Ces données sont résumées dans le Tableau IV-2 :

n Si 2p (Si <sup>0</sup> ) (at/cm <sup>3</sup> )	5E+22
$\lambda$ Si 2p (Si <sup>0</sup> ) (nm)	3,08
n Si 2p (SiO <sub>2</sub> ) (at/cm <sup>3</sup> )	2,2E+22
$\lambda$ Si 2p (SiO <sub>2</sub> ) (nm)	3,75

Tableau IV-2: Récapitulatif des données pour appliquer l'Equation IV-2

En appliquant cette équation, l'épaisseur de la couche de SiO<sub>2</sub> a été calculée et vaut 1,7 nm, ce qui est en bon accord avec des données issues de la littérature [11,12].

Enfin, le support plan SiO<sub>2</sub>/Si(100) a été analysé par spectroscopie Raman (Figure IV-3).



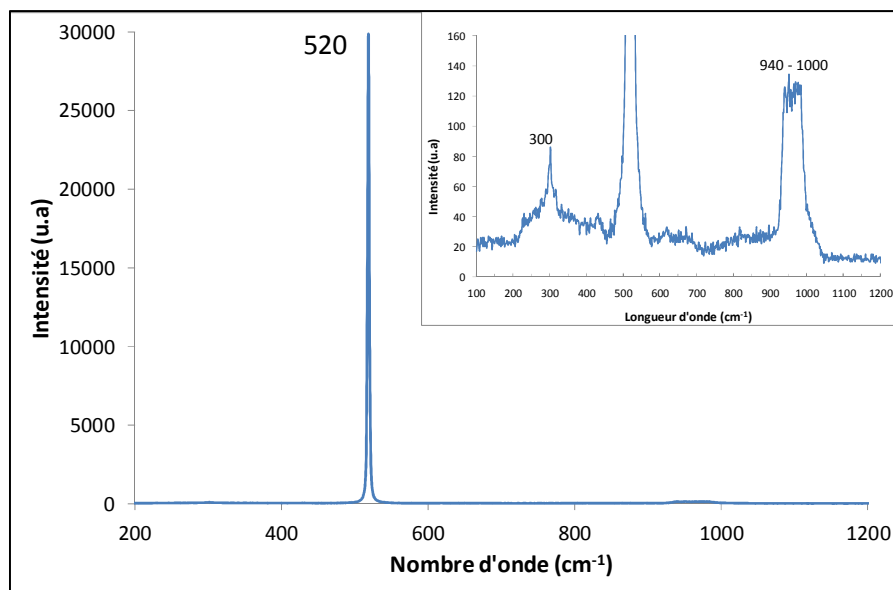


Figure IV-3: Spectre Raman du support plan SiO<sub>2</sub>/Si(100)

Une raie Raman très intense apparaît à 520 cm<sup>-1</sup>, caractéristique du silicium. En saturant l'intensité de ce signal qui domine le domaine spectral, d'autres raies sont observées : large entre ~ 940 et ~ 1000 cm<sup>-1</sup> et à 300 cm<sup>-1</sup>. Ces raies sont caractéristiques de modes de vibration du substrat de silicium [13].

La spectroscopie Raman permet l'analyse en volume de l'échantillon. Le spectre est dominé par les raies caractéristiques de Si<sup>0</sup> sans détection de la phase oxyde SiO<sub>2</sub>, dont l'épaisseur est de l'ordre de 2 nm d'après les résultats XPS. En effet, les raies caractéristiques de SiO<sub>2</sub> ne sont pas présentes à savoir une raie large à 500 cm<sup>-1</sup>, deux raies plus fines dites de défaut à 490-610 cm<sup>-1</sup>, une raie double vers 800 cm<sup>-1</sup>.

### I. Influence de la nature de la solution précurseur en molybdène

Dans cette partie, nous étudierons l'influence de la nature de la solution précurseur en molybdène sur la quantité de Mo déposée, sur le recouvrement du substrat et sur la spéciation du Mo.

L'heptamolybdate d'ammonium (HMA) est largement utilisé comme précurseur en Mo de catalyseurs conventionnels à base de Mo préparés par imprégnation [14]. Cependant,

il a été mis en évidence que la dispersion de la phase active varie en fonction de la nature du support [15,16] et de son aire spécifique ainsi que de la concentration de la solution et du pH [17,18]. En effet, une mauvaise dispersion des espèces de surface peut entraîner lors de l'étape de calcination la formation d'espèces inactives conduisant par frittage à la phase cristalline MoO<sub>3</sub> [19]. En plus de la solution d'HMA (espèces Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> en solution), une autre solution précurseur a été étudiée afin de modifier la nature des espèces heptamolybdate en solution : une solution d'HMA et d'acide citrique (CIT).

Pour rappel, toutes les caractérisations ont été effectuées sur les échantillons préalablement séchés à 313 K (4h) puis calcinés à 553 K (sous air, 1h).

Les systèmes modèles à base de molybdène sont notés suivant la nomenclature suivante :

A \_ B \_ C

- Où
- A désigne la nature de la solution précurseur en molybdène (HMA ou CIT)
  - B désigne la concentration en molybdène (mol/L)
  - C désigne la vitesse de rotation (rpm)

### 1.1. Solution d'heptamolybdate d'ammonium

Une solution de concentration en molybdène de 0.5 mol/L a été préparée à partir de HMA ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, Alfa Aesar, pureté à 99 %) et a ensuite été déposée sur SiO<sub>2</sub>/Si(100) par spin-coating (3 secondes à 500 rpm puis 60 secondes à 3 000 rpm).

D'un point de vue macroscopique, des craquelures sont observées, indiquant déjà que le recouvrement du substrat n'est pas homogène.

La composition élémentaire (Tableau IV-3) et la nature chimique du Mo (Figure IV-4) du système HMA\_0.5\_3000 ont été déterminées par analyse XPS.

Eléments	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Concentration atomique (%)	Rapport SiO <sub>2</sub> /Si <sup>0</sup>	Rapport Mo/Si
C 1s	285,0	1,5	29,4	0,34	0,026
O 1s	532,5	1,6	35,0		
Mo 3d	232,5	1,3	0,9		
Si 2p (Si <sup>0</sup> )	99,0	1,0	25,4		
Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	103,0	1,6	8,8		
Na 1s	1072,1	1,6	0,6		

Tableau IV-3: Composition élémentaire (XPS) du système HMA\_0.5\_3000

En plus des éléments attendus Mo, O et Si, on note la présence en surface de Na et de C. La quantité de C observée (de l'ordre de 30 %) correspond à des espèces carbonées (C-C, C-H, C-OH et CO<sub>3</sub><sup>-</sup>) classiquement détectées sur des matériaux stockés à l'air ambiant mais également dû à l'utilisation d'acide citrique. Et les traces de Na (< 1 %) sont probablement dues à une contamination lors d'une des étapes de synthèse.

Le signal Si 2p est détecté (deux photopics attribués au silicium métallique et à l'oxyde de silicium), indiquant la présence d'une couche d'oxyde recouvrant le substrat Si(100) (Figure IV-4) avec un rapport SiO<sub>2</sub> / Si<sup>0</sup> de 0,34, légèrement supérieur à celui calculé sur le support nettoyé (0,24), laissant supposer que la surface de substrat non recouverte s'oxyderait au cours de l'étape de calcination. En tenant compte de la profondeur analysée par XPS, on en conclut que l'épaisseur du dépôt en Mo est très inférieure à 10 nm avec une concentration atomique de Mo de 0,9 %. Enfin, le signal Mo 3d présente un seul doublet Mo 3d<sub>5/2-3/2</sub> dont l'énergie de liaison de Mo 3d<sub>5/2</sub> vaut 232,5 eV, ce qui correspond à un degré d'oxydation Mo<sup>6+</sup> [Tableau I-2, Chapitre I].

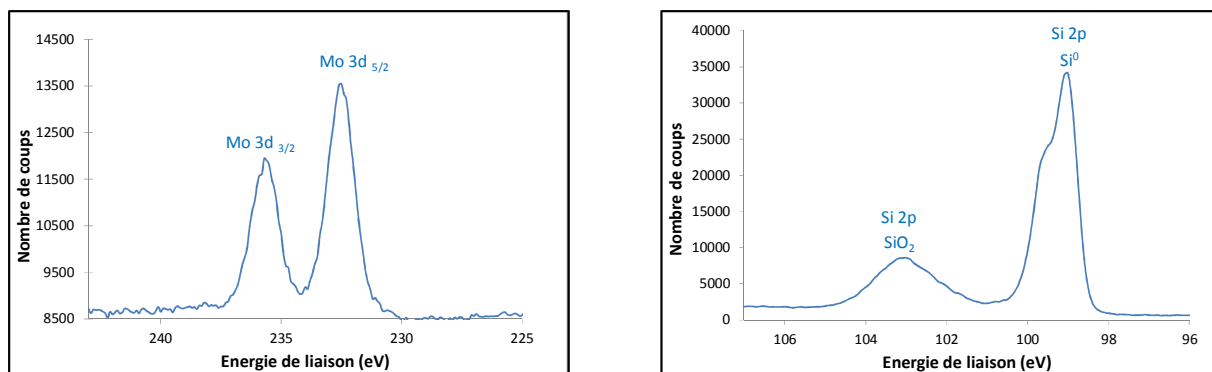


Figure IV-4: Spectres XPS des régions Mo 3d et Si 2p du système HMA\_0.5\_3000

Le seul rapport Mo / Si<sub>total</sub> (0,026) ne permet pas de définir un modèle morphologique de la phase MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100). En effet, on peut à la fois supposer un recouvrement total et homogène d'épaisseur  $d$  ou un recouvrement partiel d'îlots de MoO<sub>x</sub> d'épaisseur supérieure (Figure IV-5), qui présenterait alors le même rapport d'intensité  $I_{\text{Mo } 3d} / I_{\text{Si } 2p}$  [20].

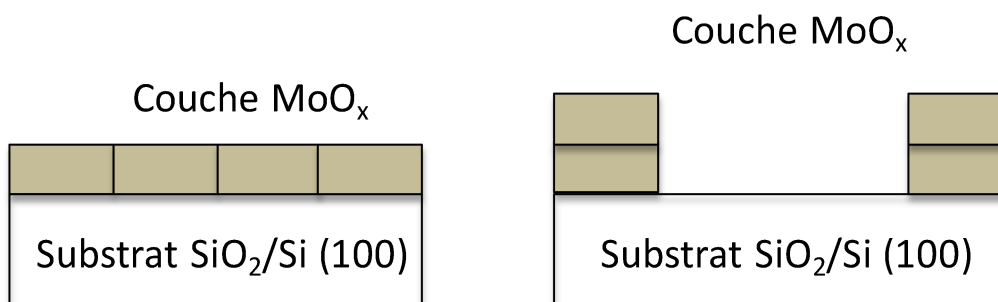


Figure IV-5: Schémas des modèles morphologiques correspondant à des recouvrements différents et présentant un rapport d'intensité XPS  $I_{\text{Mo } 3d} / I_{\text{Si } 2p}$  identique

Le système HMA\_0.5\_3000 a ensuite été caractérisé par spectroscopie Raman dont le spectre Raman est représenté sur la Figure IV-6, accompagné de celui de MoO<sub>3</sub> massique.

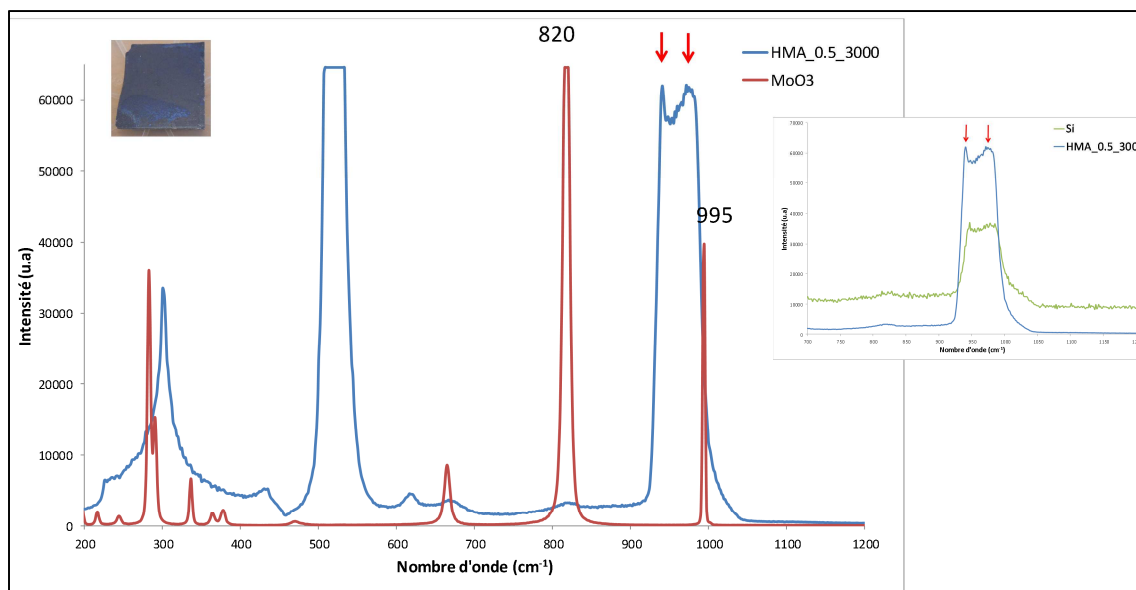


Figure IV-6: Spectres Raman du système modèle HMA\_0.5\_3000 (bleu) et de MoO<sub>3</sub> massique (rouge)

Le spectre Raman du système HMA\_0.5\_3000 est dominé par l’empreinte spectrale du substrat (raies à 300, 520 et entre 940 et 970 cm<sup>-1</sup>). Deux raies supplémentaires se superposent nettement à 940 et 970 cm<sup>-1</sup> et sont attribuées aux modes de vibration d’élongation  $\nu(\text{Mo}=\text{O}_t)$  d’espèces MoO<sub>x</sub> polymériques [21,22,23,24,25]. De plus, par comparaison avec le spectre Raman de MoO<sub>3</sub> cristallin, on conclut que la phase MoO<sub>3</sub> ne se forme pas sur le système modèle HMA\_0.5\_3000, qui a été calciné à seulement 553 K. En effet, d’après la littérature, la formation de la phase MoO<sub>3</sub> sous forme de film mince est observée pour des températures de calcination supérieures à 573 K [2].

Pour résumer, à partir de HMA comme solution précurseur en Mo et avec une concentration [Mo] = 0,5 mol/L, il a été possible de préparer par spin-coating (3 000 rpm) un dépôt de phase active en Mo (0,9 at. %), d’épaisseur inférieure à 10 nm, et dont les espèces MoO<sub>x</sub> (Mo<sup>6+</sup>) présentent une structure polymérique. Puisque présentant la même nature de phase active que le catalyseur à 7,5 % en poids MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> étudié dans le Chapitre III, le système plan HMA\_0.5\_3000 peut alors être considéré comme un catalyseur modèle.

## 1.2. Solution d'heptamolybdate d'ammonium et d'acide citrique

L'acide citrique est un acide alpha hydroxylé de formule développée (HOOCCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(OH)COOH qui peut former des complexes avec les métaux de transition. Pour le nickel par exemple, la stœchiométrie du complexe formé est de un citrate pour un nickel (+II). L'introduction de citrate dans la solution modifiera donc la spéciation du molybdène en solution par formation de complexes. Il faut noter que les citrates présentent aussi des propriétés réductrices, exploitées par exemple lors de la synthèse de nano-particules d'or, mais que nous n'étudierons pas dans ce travail puisque les échantillons synthétisés sont systématiquement calciné sous air avant les études spectroscopiques.

La solution utilisée est obtenue en mélangeant de l'heptamolybdate d'ammonium avec de l'acide citrique dans un rapport 3 moles d'acide pour 1 mole de Mo.

Dans le Tableau IV-4 sont résumés les paramètres qui ont été optimisés lors de la préparation par spin-coating des systèmes modèles plans MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) à partir d'une solution HMA+CIT, à savoir concentration en Mo et vitesse de rotation dont les effets seront détaillés dans la suite de ce chapitre.

Echantillons	Concentration en Mo (mol/L)	Vitesse de rotation (rpm)		
		500	3 000	5 000
CIT_0.23_3000	0.23	3 sec	60 sec	
CIT_0.23_5000				60 sec
CIT_0.45_3000	0.45	3 sec	60 sec	
CIT_0.45_5000				60 sec
CIT_0.74_3000	0.74	3 sec	60 sec	
CIT_0.74_5000				60 sec

Tableau IV-4: Tableau récapitulatif des échantillons préparés à partir d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium et d'acide citrique

### 1.2.1. Influence de la concentration en Mo dans la solution d'heptamolybdate d'ammonium et d'acide citrique

Des échantillons ont été préparés en faisant varier la concentration en solution de molybdène de 0,74 mol/L à 0,23 mol/L. La vitesse de rotation est de 500 rpm pendant 3

secondes puis de 3 000 rpm pendant 60 secondes. Ces catalyseurs modèles ont d'abord été analysés par XPS pour déterminer la quantité (Tableau IV-5) et la nature des espèces déposées.

Pour le système CIT\_0.74\_3000, la plus haute concentration en Mo, on ne détecte pas la présence du substrat SiO<sub>2</sub>/Si(100), indiquant que le film mince de MoO<sub>x</sub> recouvre totalement le substrat avec une épaisseur supérieure à 10 nm (profondeur analysée par XPS). En ce qui concerne les deux autres systèmes à plus basse concentration en Mo, le substrat est détecté. Cependant la quantité de Si total est nettement plus faible sur le système CIT\_0.45\_3000 (2,6 at. % en Si) que sur le système CIT\_0.23\_3000 (35,1 at. % en Si : contribution de Si<sup>0</sup> et SiO<sub>2</sub>). Ceci permet de proposer que le film mince MoO<sub>x</sub> du système CIT\_0.45\_3000 recouvre également totalement le substrat avec une épaisseur légèrement inférieure à 10 nm. Enfin, pour le système CIT\_0.23\_3000, soit à plus basse concentration en Mo, on détecte une concentration atomique en Mo de 4,4 % sans toutefois pouvoir conclure quant au recouvrement (total ou partiel) en phase active sur le support.

Echantillons	Eléments	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Concentration atomique (%)	Rapport SiO <sub>2</sub> /Si <sup>0</sup>	Rapport Mo/Si
CIT_0.23_3000	C 1s	285,0	2,1	18,7	0,34	0,12
	O 1s	533,1	1,8	41,8		
	Mo 3d	232,9	1,2	4,4		
	Si 2p (Si <sup>0</sup> )	99,5	1,1	26,2		
	Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	103,6	1,6	8,9		
CIT_0.45_3000	C 1s	285,0	1,9	35,8	0,27	5,57
	O 1s	531,0	1,6	47,4		
	Mo 3d	233,1	1,3	14,3		
	Si 2p (Si <sup>0</sup> )	99,8	1,2	2,0		
	Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	104,2	1,7	0,6		
CIT_0.74_3000	C 1s	285,0	1,7	40,2	-	-
	O 1s	531,0	1,5	45,8		
	Mo 3d	233,0	1,2	14,1		

Tableau IV-5: Composition élémentaire (XPS) des systèmes modèles MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) en fonction de la concentration en molybdène

De plus, la Figure IV-7 représente les spectres XPS du doublet Mo 3d des systèmes modèles CIT\_3000 en fonction de la concentration en Mo. Quelle que soit la concentration, la composante Mo 3d<sub>5/2</sub> est observée à  $(233.0 \pm 0.1)$  eV, attribuée au degré d'oxydation Mo<sup>6+</sup>. Ces résultats XPS permettent de conclure que la concentration n'a pas d'influence sur la spéciation du Mo mais montre un effet sur le recouvrement et donc l'épaisseur du dépôt d'oxyde de molybdène obtenu par spin-coating.

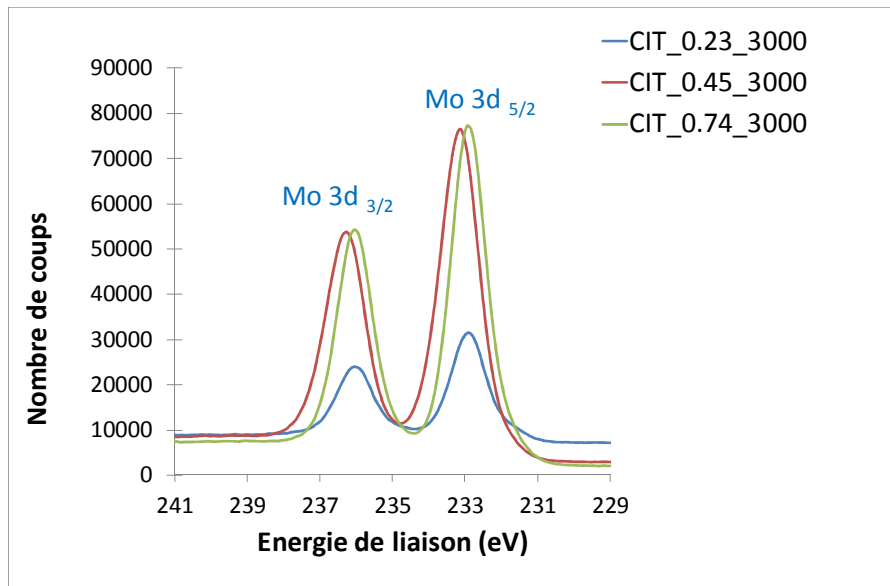


Figure IV-7: Spectres XPS du doublet Mo 3d<sub>5/2-3/2</sub> des systèmes modèles CIT\_3000, en fonction de la concentration en Mo

Ces systèmes ont donc été ensuite caractérisés par LEIS afin d'estimer le recouvrement en phase active à l'extrême surface.



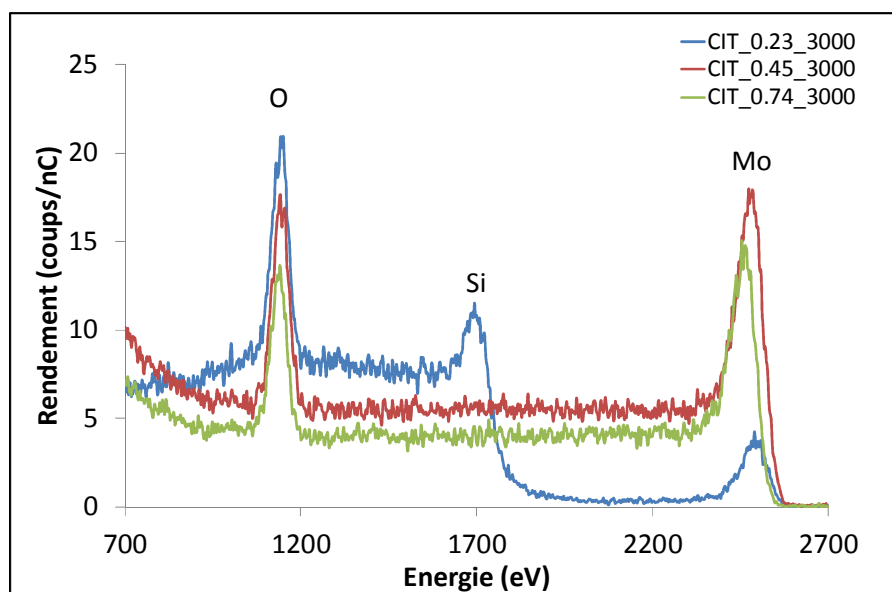


Figure IV-8: Spectres LEIS ( $^4\text{He}^+$  @ 3 keV, dose ionique de  $1,5 \cdot 10^{15} / \text{cm}^2$ ) des systèmes modèles CIT\_0.74\_3000 (vert), CIT\_0.45\_3000 (rouge) et CIT\_0.23\_3000 (bleu)

La Figure IV-8 représente les spectres LEIS des systèmes modèles CIT\_3000 en fonction de la concentration en Mo. Pour les deux systèmes à plus haute concentration, CIT\_0.74\_3000 et CIT\_0.45\_3000, seule la présence d'oxygène et de molybdène est détectée, suggérant que le substrat est recouvert totalement par les entités d'oxyde de molybdène. De plus, la contribution de sous-surface, située à plus basse énergie du pic de surface de Mo, révèle une hauteur et une longueur suggérant une distribution homogène en Mo sur l'ensemble de la profondeur analysée, soit de l'ordre de 10 nm (par LEIS sur des films minces [26]). Par contre, pour le système à plus basse concentration, CIT\_0.23\_3000, le silicium est détecté avec une intensité de pic de surface de Si intense, corrélée avec une intensité de pic de surface de Mo, inférieure à celle obtenue dans les deux systèmes avec recouvrement total. De plus, la contribution de sous-surface de Mo est peu intense. Enfin, ces observations suggèrent que la phase active recouvre partiellement le substrat et que son épaisseur est de l'ordre de la monocouche.

Pour conclure, les analyses LEIS ont permis d'une part de corroborer les observations XPS sur les deux systèmes à plus haute concentration en Mo (recouvrement total et épaisseur  $\leq 10$  nm) et d'autre part, de confirmer un recouvrement partiel avec une épaisseur de l'ordre de la monocouche sur le système à plus basse concentration.

De plus, la nature de la phase active a été caractérisée par spectroscopie Raman, combinée à l'analyse ToF-SIMS.

La Figure IV-9 représente les spectres Raman des systèmes CIT\_3000 en fonction de la concentration en Mo. Quelle que soit la concentration en Mo, il est possible de détecter la raie vers 970 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de la structure polymérique des entités MoO<sub>x</sub>, et cela malgré l'interférence avec l'empreinte spectrale du substrat et la faible épaisseur estimée du dépôt. Ce résultat est donc cohérent avec la formation de films minces ou d'agrégats d'entités MoO<sub>x</sub> à la surface de SiO<sub>2</sub>/Si(100).

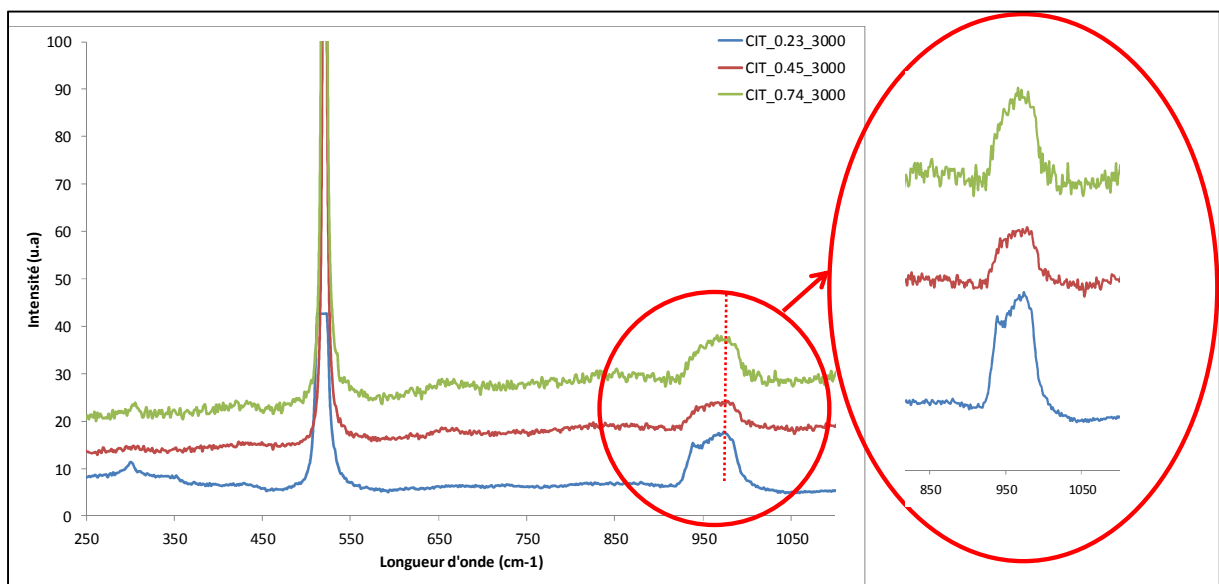


Figure IV-9: Spectres Raman des systèmes modèles CIT\_3000, en fonction de la concentration en Mo

Des analyses complémentaires ont été effectuées par ToF-SIMS en mode imagerie (Figure IV-10) et en mode spectroscopie (Figure IV-11) sur les systèmes CIT\_3000 en fonction de la concentration en Mo.

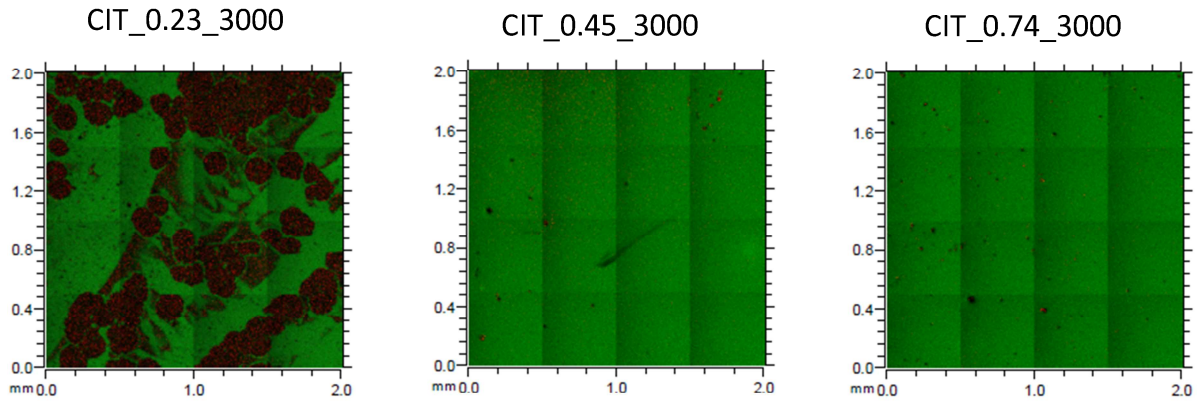


Figure IV-10: Images ToF-SIMS (zone d'analyse 2mm x 2mm,  $\text{Bi}^+$  @ 25 keV, courant 1 pA) des systèmes modèles CIT\_3000 en fonction de la concentration en Mo (Le fragment  $\text{Si}^-$  relatif au silicium est représenté en rouge et le fragment  $\text{Mo}_2\text{O}_6^-$  relatif au molybdène en vert)

Les images ToF-SIMS sont en bon accord avec les analyses LEIS précédentes. En effet, pour les deux systèmes à haute concentration en Mo, les images révèlent une homogénéité du dépôt en Mo (caractérisé par le fragment  $\text{Mo}_2\text{O}_6^-$  (vert)) sur l'ensemble de la surface analysée. Tandis que sur le système à plus basse concentration, l'image ToF-SIMS correspondante révèle une hétérogénéité du dépôt de Mo à la surface du substrat (caractérisé par le fragment  $\text{Si}^-$  (rouge)).

De plus, les spectres de masse des systèmes CIT\_3000 en fonction de la concentration en Mo sont présentés sur la Figure IV-11 (domaine  $m/z$  compris entre 130 et 470).

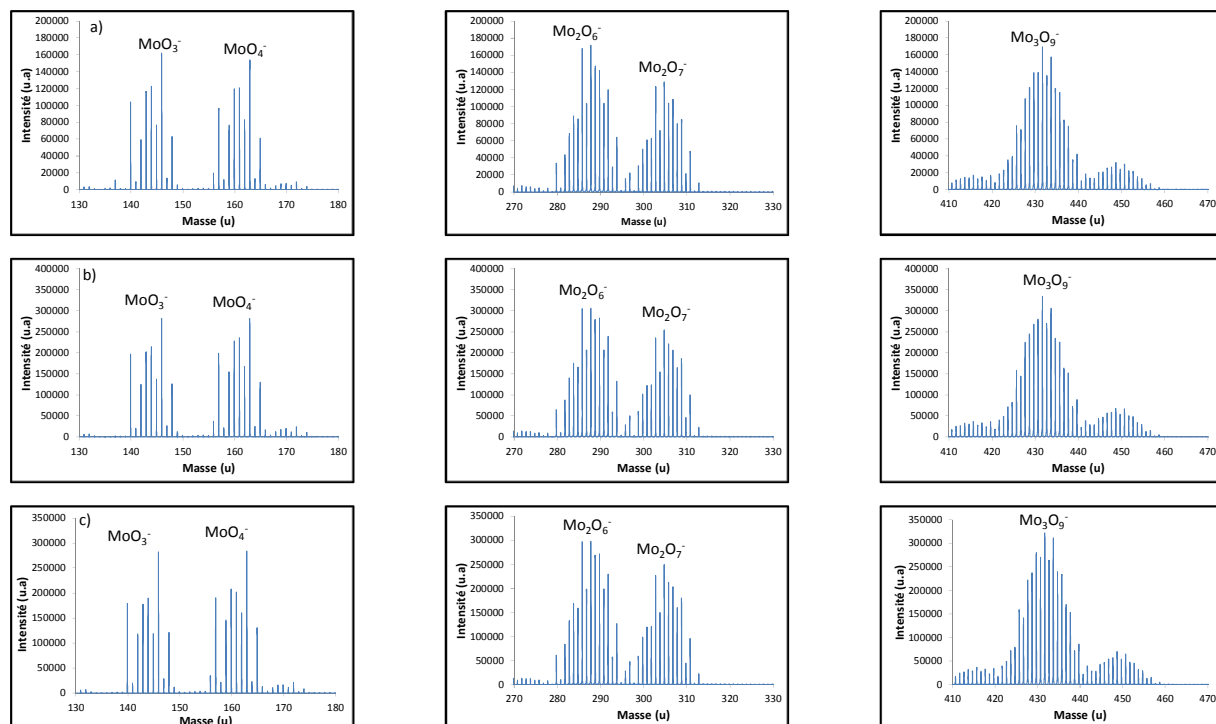


Figure IV-11: Spectres ToF-SIMS en polarité négative ( $\text{Bi}^+$  @ 25 keV, 1pA) de a) CIT\_0.23\_3000, b) CIT\_0.45\_3000 et c) CIT\_0.74\_3000 dans les domaines de  $m/z$  compris entre 130 et 470

Quelle que soit la concentration en Mo et indépendamment du recouvrement, l'analyse ToF-SIMS permet d'identifier les mêmes fragments monomériques et polymériques. En outre, la distribution en intensité des fragments monomérique  $\text{MoO}_3^-$  et polymériques  $\text{Mo}_2\text{O}_6^-$  et  $\text{Mo}_3\text{O}_9^-$  est représentée sur la Figure IV-12. Il est à préciser que les intensités des différents fragments ont été normalisées par rapport à celle du fragment monomérique.

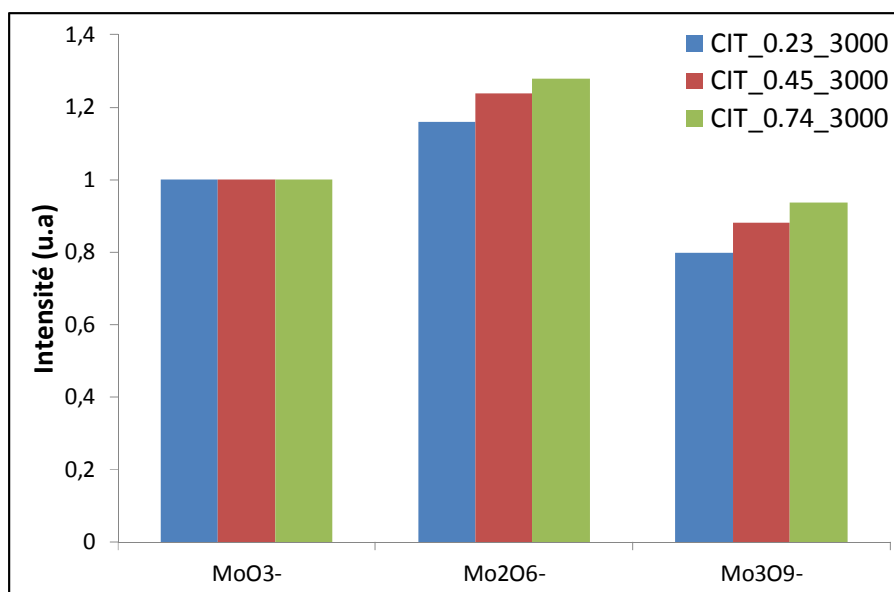


Figure IV-12: Représentation graphique de la distribution en intensité des fragments monomérique et polymériques identifiés sur les systèmes modèles CIT\_3000 en fonction de la concentration en Mo

On observe une augmentation croissante de l'intensité des deux fragments polymériques par rapport à l'intensité du fragment monomérique, suivant l'augmentation de la concentration en Mo pour les systèmes modèles plans. En outre, dans les systèmes modèles plans, on observe que les intensités des fragments polymériques sont supérieures ( $\text{Mo}_2\text{O}_6^-$ ) ou légèrement inférieures ( $\text{Mo}_3\text{O}_9^-$ ) que l'intensité du fragment monomérique. Ces résultats sont relativement différents de ceux obtenus à la fois sur les catalyseurs supportés et sur  $\text{MoO}_3$  massique. En effet, dans les systèmes poudre étudiés dans le Chapitre III, les rapports d'intensité des fragments  $\text{Mo}_2\text{O}_6^-$  et  $\text{MoO}_3^-$  d'une part et  $\text{Mo}_3\text{O}_9^-$  et  $\text{MoO}_3^-$  d'autre part, étaient nettement inférieurs à 1. Le résultat obtenu sur les systèmes à base de films minces est donc totalement différent. Afin de déterminer si cette différence est due à un effet de structure de la phase active ou à un effet de matrice du matériau (lié à l'environnement chimique qui modifie le rendement ionique), nous avons souhaité synthétiser un film continu et épais de  $\text{MoO}_3$  cristallin sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ . Ainsi un film continu a été préparé par spin-coating à partir d'une solution précurseur HMA+CIT avec une concentration en Mo de 0,74 mol/L. Après l'étape de séchage, le film a été calciné à 723 K pendant 1 h. Les analyses correspondantes par imagerie ToF-SIMS et LEIS puis par spectroscopie Raman sont présentés, respectivement, sur les Figure IV-13 et Figure IV-14.

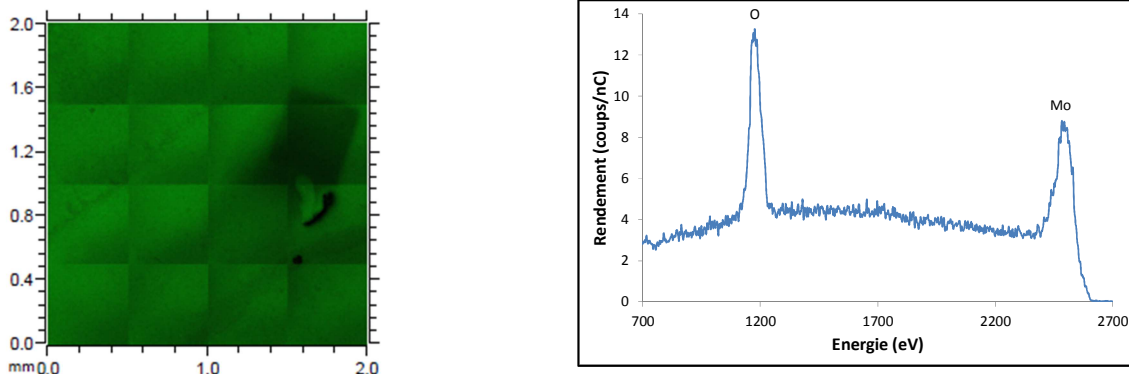


Figure IV-13: Image ToF-SIMS (zone d'analyse 2mm x 2mm, Bi<sup>+</sup> @ 25 keV, courant 1 pA, le fragment Si<sup>-</sup> relatif au silicium est représenté en rouge et le fragment Mo<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup> relatif au molybdène en vert) et spectre LEIS (<sup>4</sup>He<sup>+</sup> @ 3 keV, dose ionique de  $2,3 \cdot 10^{14} / \text{cm}^2$ ) du film MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100)

L'image ToF-SIMS révèle une homogénéité du dépôt à base de Mo sur l'ensemble de la surface analysée de l'ordre de 4 mm<sup>2</sup>. De plus, ce résultat est confirmé par l'analyse LEIS qui montre la présence d'oxyde de molybdène recouvrant totalement le substrat SiO<sub>2</sub>/Si(100). Enfin, la spectroscopie Raman (Figure IV-14) permet d'affirmer que ce film continu et homogène est constitué de la phase MoO<sub>3</sub> cristalline (présence des raies caractéristiques à 820 et 995 cm<sup>-1</sup>).

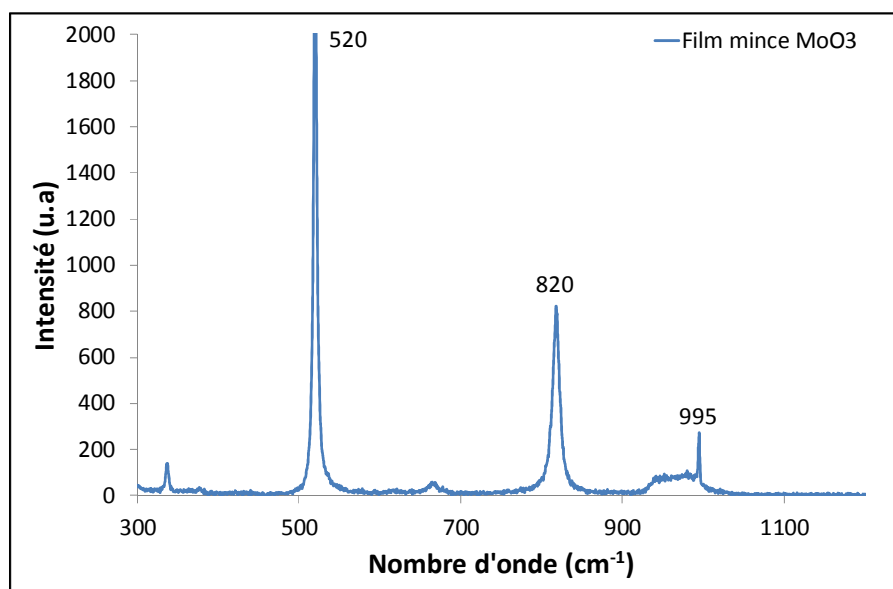


Figure IV-14: Spectre Raman du film mince MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100)

Ensuite, d'après la Figure IV-15 qui permet la comparaison des données spectroscopiques ToF-SIMS pour MoO<sub>3</sub> cristallin sous forme de poudre massive et film mince déposé, il est clairement mis en évidence que les fragments monomériques et polymériques détectés sont identiques.

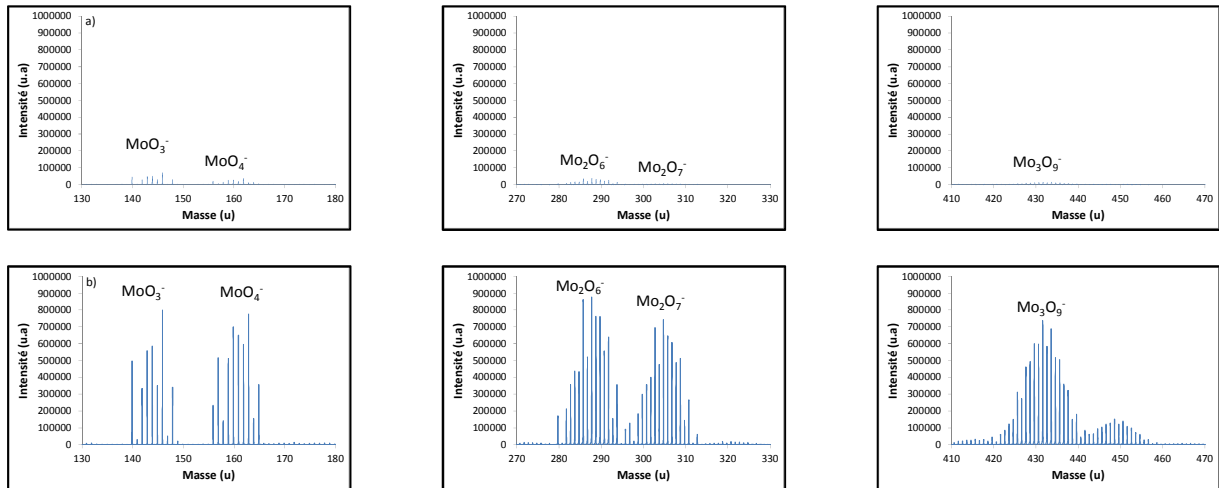


Figure IV-15: Spectres ToF-SIMS en polarité négative ( $\text{Bi}^+$  @ 25 keV, 1 pA) de a) MoO<sub>3</sub> massique et b) MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) dans les domaines  $m/z$  compris entre 130 et 470

La distribution en intensité de ces fragments (Figure IV-16) confirme bien que les intensités des fragments polymériques pour le film mince sont nettement plus importantes que celles pour la poudre massique.

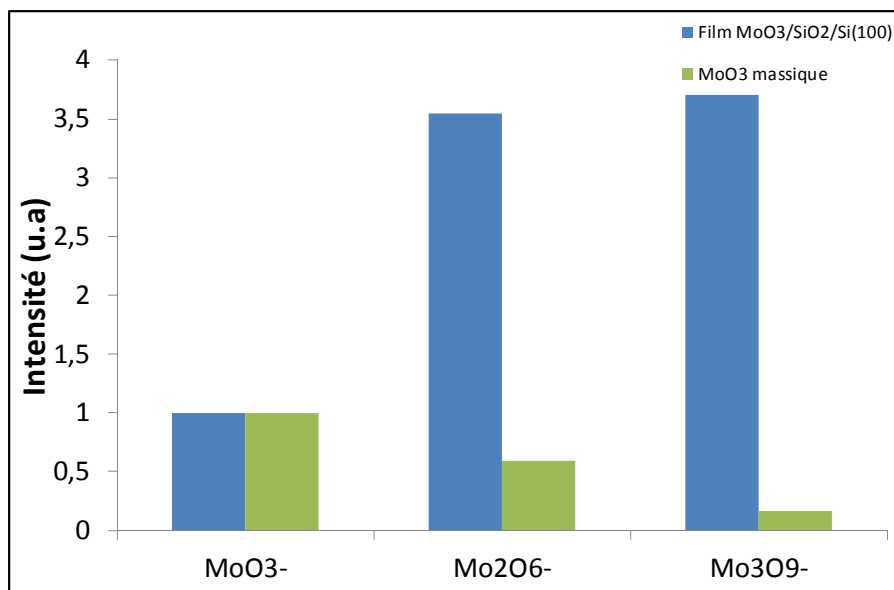


Figure IV-16: Représentation graphique de la distribution en intensité des fragments monomérique et polymériques identifiés pour MoO<sub>3</sub> cristallin sous forme de poudre massique et film MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100)

Le rapport entre les espèces polymériques et monomérique est nettement supérieur à 1 pour le film mince et inférieur sur la poudre. Nous sommes donc bien en présence d'un effet de matrice [27], qui modifie les rendements ioniques de certains fragments et qui rend par conséquent les comparaisons des données ToF-SIMS entre système films minces et système poudre impossible. Une explication possible de cette variation de rendement ionique serait la présence de l'interface entre la phase MoO<sub>3</sub> et le substrat SiO<sub>2</sub>/Si(100), qui limite fortement la dissipation de l'énergie dans la masse du solide et qui favoriserait l'émission de fragment de masse plus importante par « rebond » de l'énergie sur l'interface. D'autres paramètres comme la rugosité de surface ou encore la surface spécifique peuvent également influencer sur les rendements ioniques [26].

La distribution en intensité des fragments polymériques pour les systèmes modèles CIT\_3000 est nettement différente de celle pour le film MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (100), indiquant que la structure des entités MoO<sub>x</sub> déposées diffère de celle de MoO<sub>3</sub> cristallin. Les rapports d'intensité des fragments Mo<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup> et MoO<sub>3</sub><sup>-</sup> d'une part et Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>-</sup> et MoO<sub>3</sub><sup>-</sup> d'autre part pour les systèmes modèles CIT\_3000 (proche de 1) sont différents de ceux pour le film MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) (supérieur à 3.5) mais restent significatifs, suggérant que le taux de polymérisation est élevé dans la structure des entités MoO<sub>x</sub> déposées. Ces résultats sont en



bon accord avec ceux obtenus par spectroscopie Raman, montrant la formation d'espèces polymolybdates.

### 1.2.2. Influence de la vitesse de rotation du spin-coating

Pour mettre en évidence l'influence de la vitesse de rotation du spin-coating, deux échantillons préparés à partir d'une concentration en Mo identique (CIT\_0.23) ont été étudiés en variant la vitesse de rotation, de 3 000 à 5 000 rpm (Tableau IV-6).

Echantillons	Concentration en Mo (mol/L)	Vitesse de rotation (rpm)		
		500	3 000	5 000
CIT_0.23_3000	0.23	3 sec	60 sec	
CIT_0.23_5000				60 sec

Tableau IV-6: Tableau récapitulatif des échantillons préparés à partir d'une solution d'HMA et d'acide citrique en fonction de la vitesse de rotation

Les analyses XPS des systèmes CIT\_0.23 en fonction de la vitesse de rotation sont résumées dans le Tableau IV-7.

Echantillons	Éléments	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Concentration atomique (%)	Rapport SiO <sub>2</sub> /Si <sup>0</sup>	Rapport Mo/Si
CIT_0.23_3000	C 1s	285,0	2,1	18,7	0,34	0,12
	O 1s	533,1	1,8	41,8		
	Mo 3d	232,9	1,2	4,4		
	Si 2p (Si <sup>0</sup> )	99,5	1,1	26,2		
	Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	103,6	1,6	8,9		
CIT_0.23_5000	C 1s	285,0	1,6	21,3	0,33	0,47
	O 1s	531,0	2,9	48,0		
	Mo 3d	233,2	1,1	9,8		
	Si 2p (Si <sup>0</sup> )	99,4	1,1	15,7		
	Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	103,6	1,6	5,2		

Tableau IV-7: Composition élémentaire (XPS) des systèmes modèles plans CIT\_0.23 en fonction de la vitesse de rotation

L'échantillon CIT\_0.23\_3000 montre une concentration atomique en Mo de 4,4 % avec un rapport Mo/Si de 0,12. Quant à l'échantillon CIT\_0.23\_5000, sa composition élémentaire indique une concentration atomique en Mo de 9,8 % avec un rapport Mo/Si de 0,47. L'augmentation de la vitesse de rotation de spin-coating permet donc d'augmenter significativement la quantité de phase active à base de Mo (+VI).

La Figure IV-17 représente les spectres LEIS des systèmes modèles CIT\_0.23 en fonction de la vitesse de rotation.

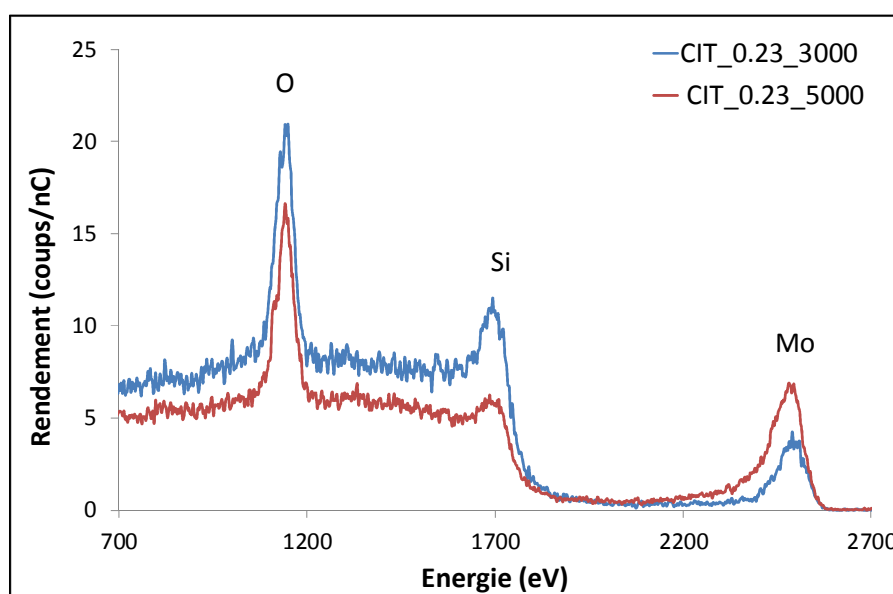


Figure IV-17: Spectres LEIS ( ${}^4\text{He}^+$  @ 3 keV, dose ionique de  $1,5 \cdot 10^{15} / \text{cm}^2$ ) des systèmes CIT\_0.23\_3000 (bleu) et CIT\_0.23\_5000 (rouge)

L'analyse LEIS du système CIT\_0.23\_3000 révélait un recouvrement partiel du dépôt en Mo sur le substrat avec une épaisseur de l'ordre de la monocouche. L'augmentation de la vitesse de rotation à 5 000 rpm permet d'aboutir à la formation d'un film d'oxyde de molybdène, dont le recouvrement surfacique partiel augmente avec une épaisseur légèrement supérieure à la monocouche. En effet, la diminution du pic de surface de Si est corrélée avec l'augmentation du pic de surface de Mo. De plus, la contribution de sous-surface de Mo révèle une hauteur et une longueur sensiblement supérieures. Ces observations sont en accord avec la quantification par XPS.

Enfin, la nature de la phase active a été caractérisée par spectroscopie Raman, combinée à l'analyse ToF-SIMS. La Figure IV-18 représente d'abord les spectres Raman des systèmes CIT\_0.23 en fonction de la vitesse de rotation. La présence de la raie caractéristique vers 970 cm<sup>-1</sup> sur l'échantillon CIT\_0.23\_3000 confirme que le film est constitué d'entités MoO<sub>x</sub> polymériques. De façon surprenante, alors que la quantité en Mo déposée augmente, corrélée avec l'augmentation du recouvrement et de l'épaisseur, aucun signal Raman dû au film n'a été détecté sur CIT\_0.23\_5000.

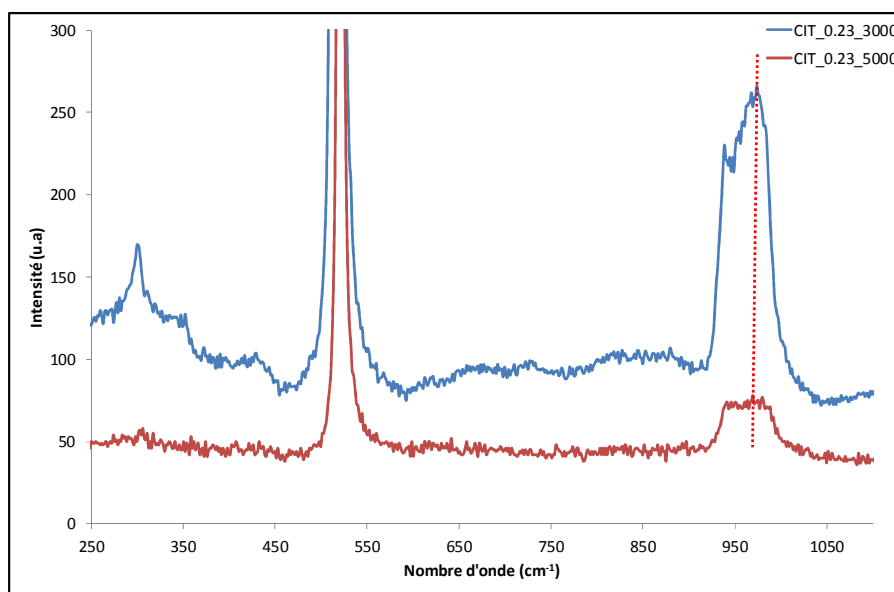


Figure IV-18: Spectres Raman des systèmes modèles CIT\_0.23\_3000 (bleu) et CIT\_0.23\_5000 (rouge)

Ensuite les analyses complémentaires par ToF-SIMS en mode spectroscopie sont présentées dans les Figure IV-19 et Figure IV-20.

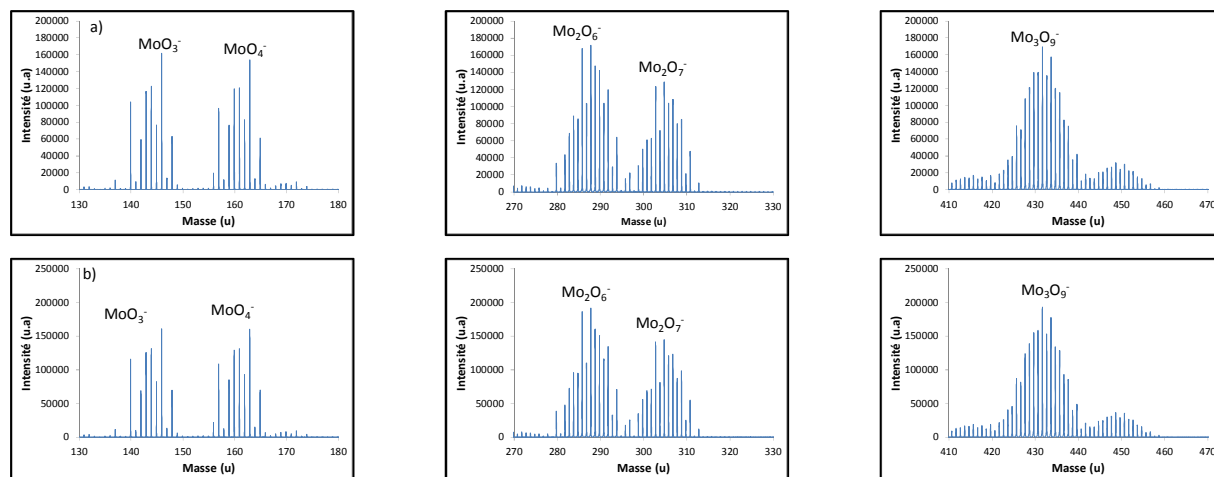


Figure IV-19: Spectres ToF-SIMS en polarité négative ( $\text{Bi}^+$  @ 25 keV, courant 1 pA) de a) CIT\_0.23\_3000, b) CIT\_023\_5000 dans les domaines de  $m/z$  compris entre 130 et 470

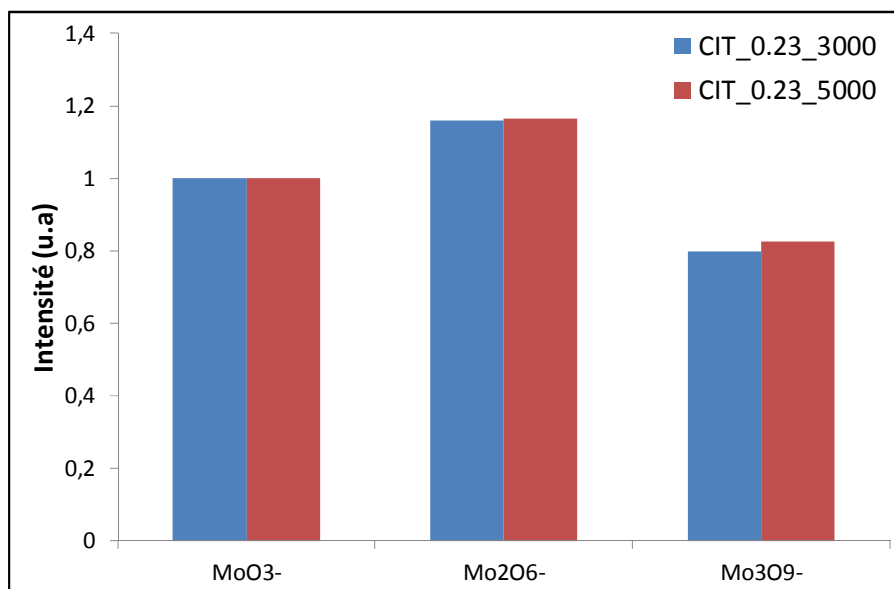


Figure IV-20: Représentation graphique de la distribution en intensité des fragments monomérique et polymériques identifiés sur les systèmes modèles CIT\_0.23 en fonction de la vitesse de rotation

Les fragments monomériques et polymériques détectés ainsi que leur distribution en intensité sont identiques, suggérant que la structure des entités MoO<sub>x</sub> est la même sur les systèmes CIT\_0.23 quelle que soit la vitesse de rotation.

Pour conclure, dans cette étude sur le mode de synthèse de catalyseurs modèles plans par spin-coating, nous avons montré que ni la nature de la solution précurseur (HMA

ou HMA + CIT) ni la concentration en Mo (0.74 – 0.23 mol/L) n'avait d'influence sur la spéciation du Mo (Mo<sup>6+</sup>) ni sur la nature de la phase active (entités MoO<sub>x</sub> polymériques). L'ajout d'acide citrique a permis d'augmenter significativement la quantité de Mo déposée. De plus, à plus haute concentration, il a été possible de préparer des films minces homogènes et continus (recouvrement total). La diminution de la concentration a permis de modifier la morphologie du dépôt en formant des agrégats de MoO<sub>x</sub> (recouvrement partiel) d'épaisseur proche de l'ordre de la monocouche. Enfin, à recouvrement partiel, l'augmentation de la vitesse de rotation a permis d'augmenter sensiblement à la fois le recouvrement qui reste cependant partiel et l'épaisseur des agrégats de MoO<sub>x</sub>, et donc la quantité de Mo déposée.

## II. Etude spectroscopique combinée XPS/LEIS du système MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100)

Une étude complémentaire spectroscopique, combinant les données XPS et LEIS, a été menée pour avoir une meilleure compréhension des modes de croissance et/ou de la morphologie des dépôts à base de Mo obtenus par spin-coating à partir d'une solution d'HMA et d'acide citrique suivant la diminution de la concentration en Mo (0,45 – 0,015 mol/L). Le couplage des techniques d'analyse de surface (XPS/LEIS) permettra d'estimer le recouvrement surfacique et l'épaisseur de la phase active déposée.

La caractérisation par XPS des systèmes CIT\_3000 en fonction de la concentration en Mo est résumée dans le Tableau IV-8.

Echantillons	Eléments	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Concentration atomique (%)	Rapport SiO <sub>2</sub> /Si <sup>0</sup>	Rapport Mo/Si
CIT_0.45_3000	C 1s	285,0	1,9	35,8	0,27	5,57
	O 1s	531,0	1,6	47,4		
	Mo 3d	233,1	1,3	14,3		
	Si 2p (Si <sup>0</sup> )	99,8	1,2	2,0		
	Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	104,2	1,7	0,6		
CIT_0.23_3000	C 1s	285,0	2,1	18,7	0,34	0,12
	O 1s	533,1	1,8	41,8		
	Mo 3d	232,9	1,2	4,4		
	Si 2p (Si <sup>0</sup> )	99,5	1,1	26,2		
	Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	103,6	1,6	8,9		
CIT_0.12_3000	C 1s	285,0	2,0	21,9	0,26	0,12
	O 1s	532,7	2,3	43,3		
	Mo 3d	233,1	1,5	3,8		
	Si 2p (Si <sup>0</sup> )	99,5	1,4	24,7		
	Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	103,3	1,6	6,4		
CIT_0.06_3000	C 1s	285,0	2,0	21,3	0,26	0,07
	O 1s	532,4	2,0	42,2		
	Mo 3d	232,9	1,6	2,4		
	Si 2p (Si <sup>0</sup> )	99,3	1,3	27,1		
	Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	103,0	1,6	7,0		
CIT_0.03_3000	C 1s	285,4	1,5	14,1	0,27	0,02
	O 1s	532,9	1,6	38,0		
	Mo 3d	232,9	2,1	0,8		
	Si 2p (Si <sup>0</sup> )	99,5	1,1	37,2		
	Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	103,6	1,6	9,9		
CIT_0.015_3000	C 1s	285,0	2,0	9,3	0,26	0,03
	O 1s	532,8	1,6	40,0		
	Mo 3d	233,1	1,2	1,5		
	Si 2p (Si <sup>0</sup> )	99,4	1,0	39,2		
	Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	103,5	1,5	10,1		

Tableau IV-8: Composition élémentaire (XPS) des systèmes modèles plans CIT\_3000 en fonction de la concentration en Mo

Comme déjà conclu dans l'étude précédente, la diminution de la concentration en Mo n'a pas d'influence sur la spéciation en Mo (Mo<sup>6+</sup>) sur les systèmes modèles plans CIT\_3000.

Cependant, on observe qu'une diminution de la concentration en Mo entraîne de manière générale à une diminution de la concentration atomique en Mo.

La Figure IV-21 représente l'évolution du rapport d'intensité brute des signaux XPS Mo 3d et Si 2p en fonction de la concentration en Mo.

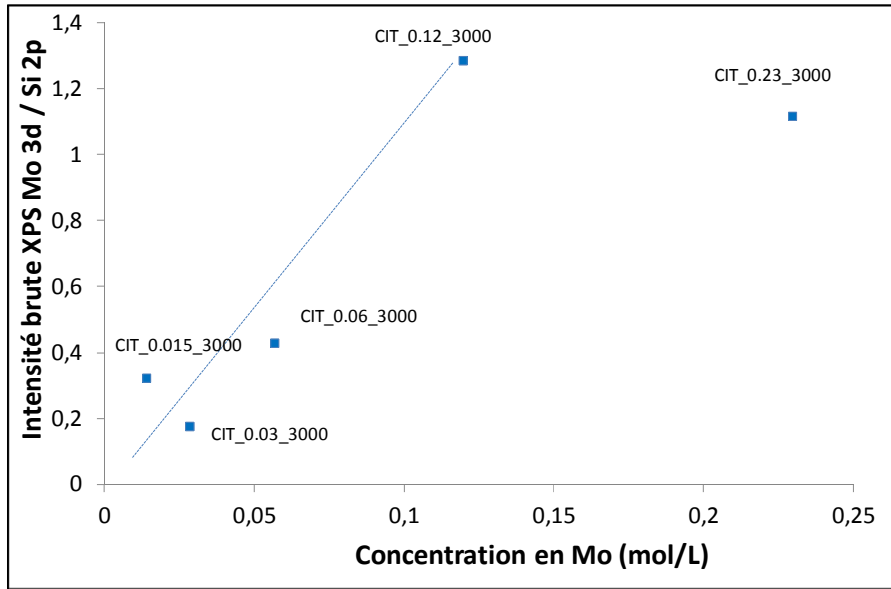


Figure IV-21: Evolution du rapport d'intensité brute des signaux XPS Mo 3d et Si 2p en fonction de la concentration en Mo

A partir de cette représentation graphique, on observe deux domaines d'évolution du rapport d'intensité  $I_{\text{Mo}3d} / I_{\text{Si}2p}$ , suggérant deux morphologies différentes des films de MoO<sub>x</sub> pour les systèmes modèles CIT\_3000. En effet, pour les plus hautes concentrations en Mo (0,12 – 0,45 mol/L), le rapport d'intensité semble être constant quand pour les concentrations  $\leq 0,12$  mol/L, ce rapport suit une relation linéaire avec la concentration en Mo. L'interprétation classique de cette évolution est de conclure que la monocouche est atteinte pour des concentrations entre 0,06 et 0,12 mol/L.

Pour affiner les observations XPS, le recouvrement surfacique est ensuite estimé à partir des analyses LEIS (Figure IV-22 et Figure IV-23).

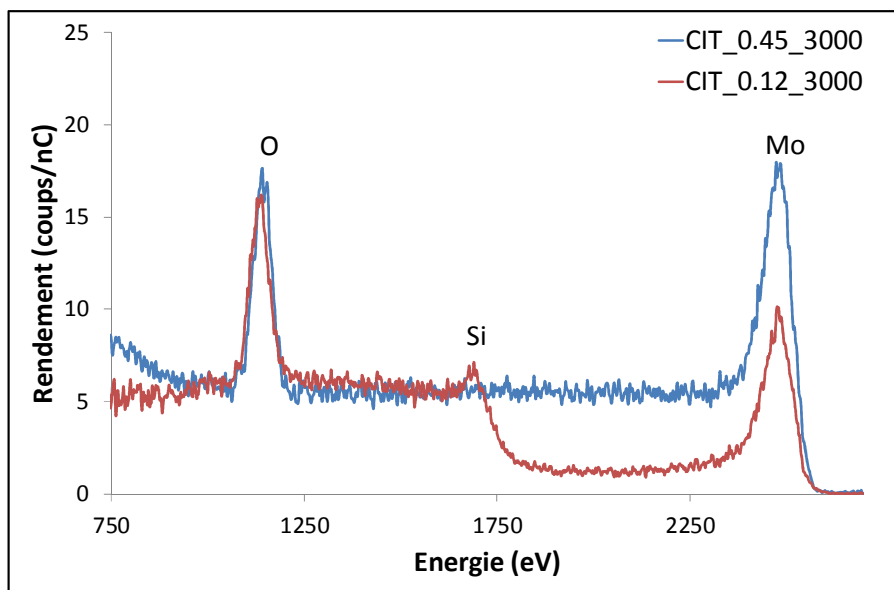


Figure IV-22: Spectres LEIS ( $^4\text{He}^+$  @ 3 keV, dose ionique de  $1,5 \cdot 10^{15} / \text{cm}^2$ ) des systèmes CIT\_0.45\_3000 (bleu) et CIT\_0.12\_3000 (rouge)

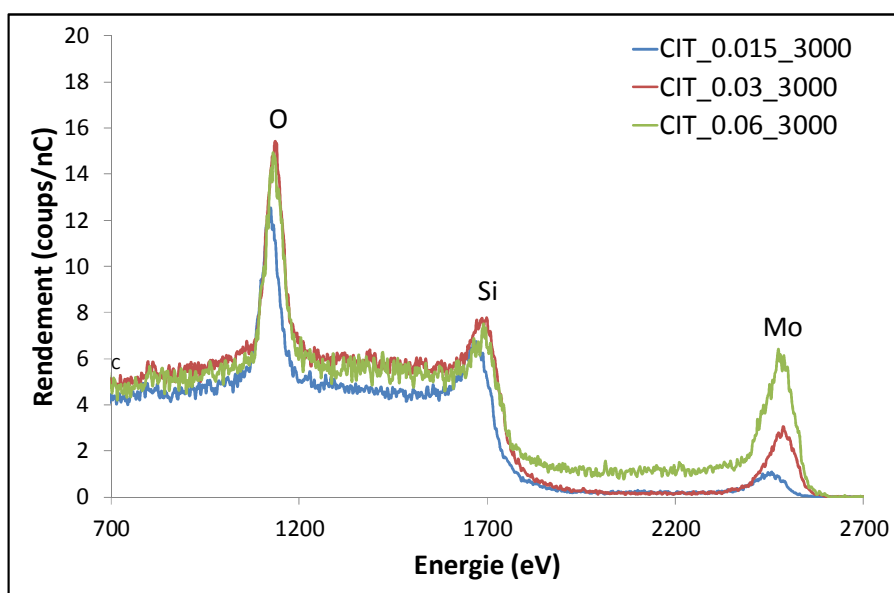


Figure IV-23: Spectres LEIS ( $^4\text{He}^+$  @ 3 keV) des systèmes CIT\_0.015\_3000 (bleu), CIT\_0.03\_3000 (rouge) et CIT\_0.06\_3000 (vert)

A plus haute concentration en Mo (0,45 et 0,23 mol/L), les analyses LEIS montrent que les films de MoO<sub>x</sub> déposés par spin-coating recouvrent totalement le substrat avec une épaisseur inférieure à 10 nm. La diminution de la concentration en Mo (de 0,12 à 0,015 mol/L) entraîne que les films recouvrent partiellement le substrat avec une épaisseur des



agrégats de MoO<sub>x</sub> qui diminue également suivant la concentration en Mo. En effet, l'intensité du pic de surface de Si augmente, corrélée avec la diminution d'intensité du pic de surface de Mo. De plus, l'intensité de la contribution de sous-surface de Mo diminue jusqu'à n'être plus détectée pour la plus faible concentration en Mo (0,015 mol/L), indiquant qu'une épaisseur de l'ordre de la monocouche est atteinte.

Les aires des pics de surface de Si et Mo sont proportionnelles à la fraction atomique de surface. Ainsi, l'aire du pic de surface de Si est représentée graphiquement en fonction de l'aire du pic de surface de Mo pour les systèmes de référence, à savoir le substrat SiO<sub>2</sub>/Si(100) et le film homogène et épais MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) (CIT\_0.45\_3000). La courbe de calibration obtenue est représentée sur la Figure IV-24.

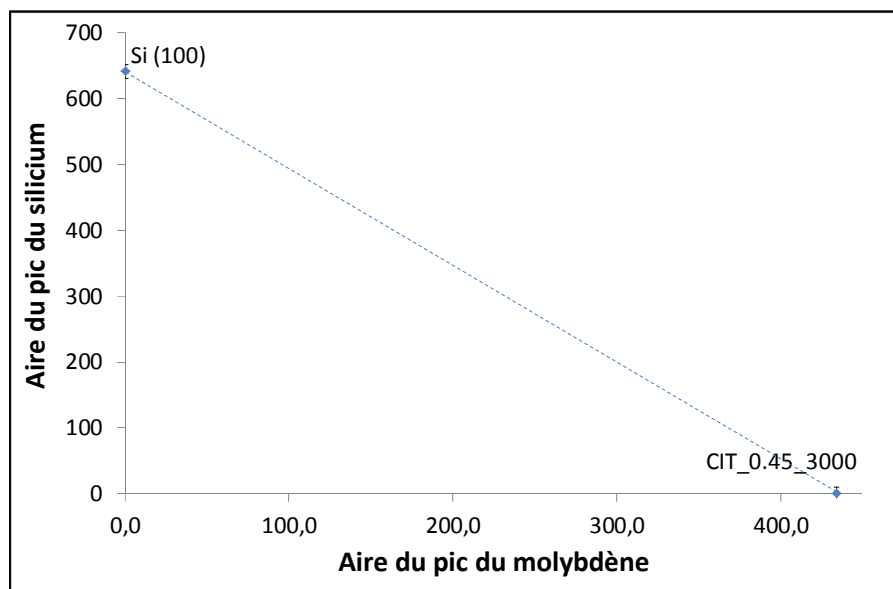


Figure IV-24: Représentation graphique obtenue à partir des spectres LEIS de CIT\_0.45\_3000 et d'une plaque de silicium

Ensuite ont été incorporés les points expérimentaux relatifs aux systèmes CIT\_3000 en fonction de la concentration en Mo (Figure IV-25).

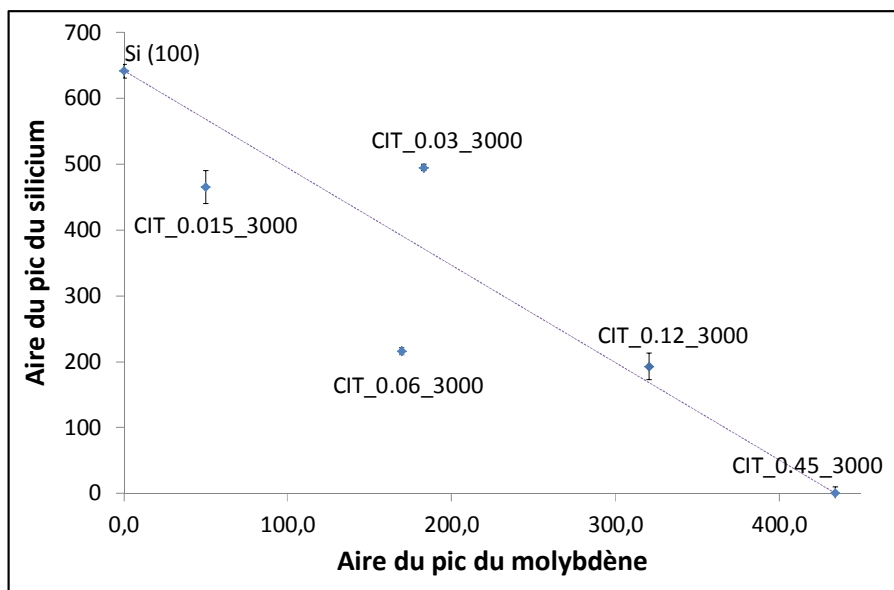


Figure IV-25: Courbe d'étalonnage obtenue à partir des spectres LEIS de CIT\_0.45\_3000 et d'une plaque de silicium et des systèmes CIT\_3000 à différentes concentrations

Les points expérimentaux dévient sensiblement de la droite reliant le substrat à l'échantillon CIT\_0.45\_3000. Cette déviation peut être due à une contamination par des espèces de surface de type hydroxyle ou de carbone. Pour s'affranchir de ces contaminations, la surface des matériaux est nettoyée par érosion ionique ( $^4\text{He}^+$  @ 3 keV, 5 nA, dose ionique total  $1,10^{16} / \text{cm}^2$ ). La courbe de calibration obtenue, ainsi corrigée, est représentée sur la Figure IV-26.

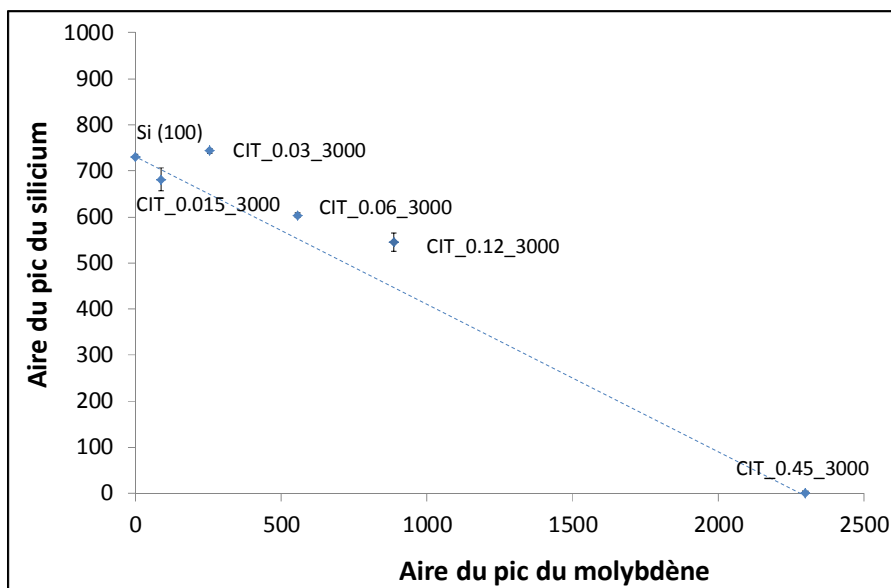


Figure IV-26: Courbe de calibration obtenue à partir des spectres LEIS des systèmes modèles CIT\_3000 en fonction de la concentration en Mo après érosion ionique

Grâce à ce nettoyage de l'extrême surface par érosion ionique, les points expérimentaux sont plus proches de la droite reliant le substrat et le système CIT\_0.45\_3000, mettant en évidence que la technique LEIS est très sensible à l'extrême surface et que donc la présence de contaminants a un effet dramatique sur l'exploitation quantitative des données spectroscopiques. Il est à noter que l'ensemble des points révèle alors une tendance similaire avec une aire élevée en Si corrélée à une aire faible en Mo, suggérant que les dépôts des systèmes de la gamme 0,12 – 0,015 mol/L présentent un recouvrement surfacique partiel.

Enfin, pour affiner cette dernière observation, il est également possible de représenter le rapport d'intensité des pics de surface LEIS de Mo et Si des systèmes CIT\_3000 en fonction de la concentration en Mo (Figure IV-27).

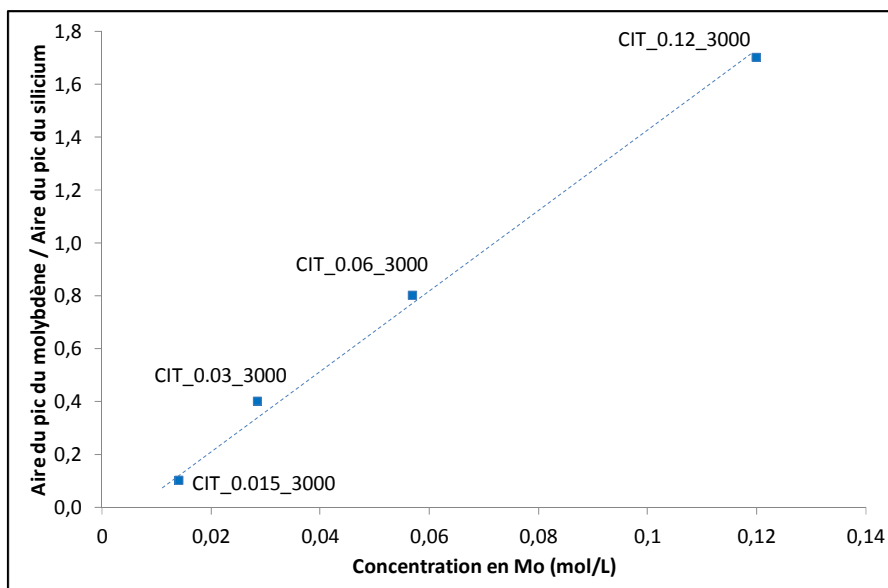


Figure IV-27: Evolution du rapport d'intensité des pics de surface LEIS de Mo et Si en fonction de la concentration en Mo

Ainsi, on observe que le rapport d'intensité des pics de surface LEIS de Mo et Si suit bien une relation linéaire avec la concentration en Mo pour des concentrations en Mo inférieures à 0,12 mol/L. Ces observations LEIS sont en bon accord avec les résultats XPS précédents.

Enfin, il est à présent possible de corréliser les données quantitatives XPS et LEIS pour estimer l'épaisseur du film MoO<sub>x</sub> (recouvrement total) pour des concentrations en Mo supérieures ou égales à 0,23 mol/L et des agrégats de MoO<sub>x</sub> (recouvrement partiel) pour des concentrations en Mo inférieures à 0,12 mol/L. Plusieurs modèles morphologiques sont proposées afin de tester à la fois leur validité et la complémentarité des méthodes d'analyse.

Le film MoO<sub>x</sub> peut être alors décrit par le modèle morphologique schématisé sur la Figure IV-28, qui suppose qu'une couche de MoO<sub>x</sub> homogène, continue, d'épaisseur  $d_{MoO_x}$  recouvre le substrat SiO<sub>2</sub>/Si(100) (Modèle 1).

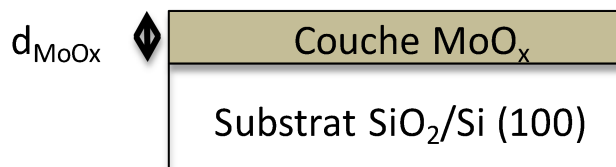


Figure IV-28: Schéma du modèle morphologique 1 : couche de composition homogène, recouvrant totalement le substrat

Dans ce cas, le rapport d'intensité intégrée  $I_{Mo\ 3d}$  et  $I_{Si\ 2p}$  s'exprime suivant l'Equation IV-3 :

$$\frac{I_{Mo\ 3d}}{I_{Si\ 2p\ total}} = \frac{n_{MoO_x} \cdot \sigma_{Mo\ 3d} \cdot \lambda_{Mo\ 3d \rightarrow MoO_x} \cdot T_{E_c, Mo\ 3d} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d_{MoO_x}}{\lambda_{Mo\ 3d \rightarrow MoO_x}}\right)\right)}{n_{Si\ total} \cdot \sigma_{Si\ 2p} \cdot \lambda_{Si\ 2p \rightarrow substrat} \cdot T_{E_c, Si\ 2p} \cdot \exp\left(\frac{-d_{MoO_x}}{\lambda_{Si\ 2p \rightarrow MoO_x}}\right)}$$

Equation IV-3: Rapport d'intensité intégrée des signaux Mo 3d et Si 2p total suivant le modèle 1

Suivant les observations LEIS, ce modèle morphologique peut être appliqué pour les plus hautes concentrations, à savoir sur le système CIT\_0.45\_3000. Le calcul conduit alors à une valeur de l'épaisseur du film de MoO<sub>x</sub> de 5,0 nm, en bon accord avec les données qualitatives LEIS. Il est à remarquer que le nombre d'atomes  $n_{MoO_x}$  est calculé à partir de la densité de MoO<sub>3</sub> (10,22 g/cm<sup>3</sup>). De plus, la section efficace  $\sigma_{Mo\ 3d}$  vaut 3,32 et le libre parcours moyen  $\lambda_{Mo\ 3d \rightarrow MoO_x}$  calculé à partir de la formule TPP2M [10] vaut 2,38 nm.

Ensuite le film MoO<sub>x</sub> et/ou les agrégats peuvent être alors décrit par le modèle morphologique schématisé sur la Figure IV-29, qui suppose la succession de deux couches MoO<sub>x</sub> et SiO<sub>2</sub> d'épaisseur  $d_{MoO_x}$  et  $d_{SiO_2}$  recouvrant le substrat Si(100). Ce modèle est plus conforme à la réalité puisque nous avons montré que le silicium est uniformément recouvert de SiO<sub>2</sub> mais la résolution des équations est plus délicate.

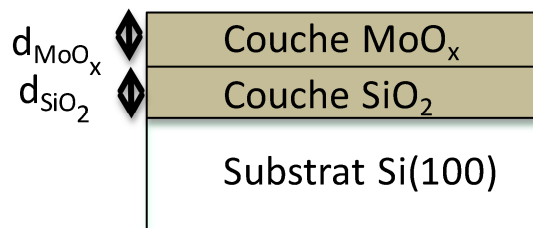


Figure IV-29: Schéma du modèle morphologique 2 : succession de couches de composition homogène, recouvrant totalement le substrat

Dans ce cas, les rapports d'intensité intégrée  $I_{Mo\ 3d}$  et  $I_{Si\ 2p}$  s'exprime suivant l'Equation IV-4 :

$$\frac{I_{Mo\ 3d}}{I_{Si\ 2p\ (SiO_2)}} = \frac{n_{MoO_x} \cdot \sigma_{Mo\ 3d} \cdot \lambda_{Mo\ 3d \rightarrow MoO_x} \cdot T_{Ec, Mo\ 3d} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d_{MoO_x}}{\lambda_{Mo\ 3d \rightarrow MoO_x}}\right)\right)}{n_{SiO_2} \cdot \sigma_{Si\ 2p} \cdot \lambda_{Si\ 2p \rightarrow SiO_2} \cdot T_{Ec, Si\ 2p} \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-d_{SiO_2}}{\lambda_{Si\ 2p \rightarrow SiO_2}}\right)\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{MoO_x}}{\lambda_{Si\ 2p \rightarrow MoO_x}}\right)}$$

$$\frac{I_{Mo\ 3d}}{I_{Si\ 2p}} = \frac{n_{MoO_x} \cdot \sigma_{Mo\ 3d} \cdot \lambda_{Mo \rightarrow MoO_x} \cdot T_{Ec, Mo\ 3d} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d_{MoO_x}}{\lambda_{Mo \rightarrow MoO_x}}\right)\right)}{n_{Si\ 2p} \cdot \sigma_{Si\ 2p} \cdot \lambda_{Si \rightarrow Si^0} \cdot T_{Ec, Si\ 2p} \cdot \exp\left(\frac{-d_{SiO_2}}{\lambda_{Si \rightarrow SiO_2}}\right) \cdot \exp\left(\frac{-d_{MoO_x}}{\lambda_{Si \rightarrow MoO_x}}\right)}$$

Equation IV-4: Rapports d'intensité intégrée des signaux Mo 3d et Si 2p suivant le modèle 2

Ce modèle morphologique est dès lors appliqué pour les systèmes CIT\_3000 avec une concentration inférieure ou égale à 0.45 mol/L. Le paramètre de l'épaisseur de la couche de SiO<sub>2</sub>, déterminée précédemment, permettra de valider le calcul d'épaisseur de la couche de MoO<sub>x</sub>  $d_{MoO_x}$ . Les résultats du calcul sont résumés dans le Tableau IV-9.

Epaisseur (nm)	Modèle 2				
	[Mo] = 0.45 M	[Mo] = 0.23 M	[Mo] = 0.12 M	[Mo] = 0.06 M	[Mo] = 0.03 M
d SiO <sub>2</sub>	<b>1,0</b>	1,7	1,7	1,7	<b>1,4</b>
d Mo	5,0	1,4	0,8	0,3	<b>0,1</b>

 Tableau IV-9: Valeurs des calculs d'épaisseur des couches successives de MoO<sub>x</sub> et SiO<sub>2</sub> (modèle 2)

L'application de ce modèle morphologique au système CIT\_0.45\_3000 aboutit à un calcul d'épaisseur  $d_{SiO_2}$  de 1,0 nm, ce qui n'est pas cohérent avec la valeur de 1,7 nm, calculée précédemment pour le substrat SiO<sub>2</sub>/Si(100). Le modèle ne s'applique pas pour cette concentration. En effet, l'atténuation des signaux Si 2p par la couche de MoO<sub>x</sub> d'épaisseur élevée est très importante et rend la détermination des rapports d'intensité très imprécise. Par contre, pour les concentrations en Mo comprises entre 0,23 mol/L et 0,06 mol/L, l'épaisseur calculée de  $d_{SiO_2}$  est de 1,7 nm, valeur identique à celle obtenue pour SiO<sub>2</sub>/Si(100), permettant de valider alors les calculs de  $d_{MoO_x}$ . Ainsi, suivant la diminution de la concentration en Mo (de 0,23 à 0,06 mol/L), l'épaisseur  $d_{MoO_x}$  diminue de 1,4 à 0,3 nm. Enfin, pour le système CIT\_0.03\_3000, ce modèle n'est pas approprié ( $d_{SiO_2} = 1,4$  nm). En

effet, l'erreur sur l'épaisseur de la couche de SiO<sub>2</sub> n'est pas surprenante puisque les résultats XPS et LEIS montrent que le recouvrement de la surface n'est que très partiel.

De ce fait, nous allons appliquer un dernier modèle morphologique, schématisé sur la Figure IV-30, où la couche de MoO<sub>x</sub> est constituée de particules de taille homogène dispersées sur le substrat SiO<sub>2</sub>/Si(100). Ces particules sont supposées de taille identique et de forme parallélépipédique pour simplifier les calculs.

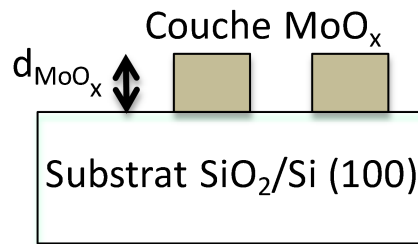


Figure IV-30: Schéma du modèle morphologique 3 : couche constituée de particules de taille homogène dispersées sur le substrat

Dans ce cas, le rapport d'intensité intégrée  $I_{Mo\ 3d}$  et  $I_{Si\ 2p}$  s'exprime suivant l'Equation IV-5 :

$$\frac{I_{Mo\ 3d}}{I_{Si\ 2p}} = \frac{f_{Mo} \cdot n_{MoO_x} \cdot \sigma_{Mo\ 3d} \cdot \lambda_{Mo \rightarrow MoO_3} \cdot T_{Ec, Mo\ 3d} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d_{MoO_x}}{\lambda_{Mo \rightarrow MoO_3}}\right)\right)}{n_{Si\ 2p} \cdot \sigma_{Si\ 2p} \cdot \lambda_{Si \rightarrow Si^0} \cdot T_{Ec, Si\ 2p} \cdot \left((1 - f_{Mo}) + f_{Mo} \cdot \exp\left(-\frac{d_{MoO_x}}{\lambda_{Si \rightarrow MoO_3}}\right)\right)}$$

Equation IV-5: Rapport d'intensité intégrée des signaux Mo 3d et Si 2p suivant le modèle 3

Ce modèle morphologique fait intervenir deux paramètres pour une seule équation et n'est donc pas utilisable directement. Le taux de recouvrement surfacique  $f_{Mo}$  sera déterminé par LEIS. Ce modèle permet donc de valider simultanément les résultats obtenus par les deux spectroscopies. Les résultats du calcul sont résumés dans le Tableau IV-10.

Epaisseur (nm)	Modèle 3	
	[Mo]= 0.06 M	[Mo]= 0.03 M
d Mo	0,4	0,4
f <sub>Mo</sub>	0,2	0,1

Tableau IV-10: Valeurs des calculs d'épaisseur des particules de taille homogène MoO<sub>x</sub> (modèle 3)

Ce dernier modèle morphologique a été appliqué aux systèmes CIT\_3000 pour les plus faibles concentrations en Mo (0,06 et 0,03 mol/L), pour lesquels l'épaisseur  $d_{MoO_x}$  vaut alors 0,4 nm pour des taux de recouvrement de 0,2 et 0,1, respectivement. Le calcul aboutit à des valeurs identiques pour les deux systèmes, indiquant que pour les deux concentrations, seule la taille des îlots de MoO<sub>x</sub> change mais que leur épaisseur reste constante. Cela suggère fortement que la nature des espèces déposées est la même et une épaisseur de 0,4 nm correspond à une monocouche. Ce résultat est cohérent avec la distance entre les feuillets de Mo dans MoO<sub>3</sub>. Il faut cependant ajouter que l'utilisation d'un modèle continu en z dans le cas d'une monocouche de MoO<sub>x</sub> est discutable mais le résultat est en accord avec les valeurs classiques des distances Mo-O voisines de 0,2 nm.

En utilisant des modèles morphologiques et en combinant les résultats spectroscopiques XPS et LEIS, les épaisseurs des dépôts MoO<sub>x</sub> (films et/ou agrégats) obtenus par spin-coating en fonction de la concentration en Mo ont pu être déterminées.

### III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié un système modèle plan MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) préparé par spin-coating afin d'utiliser la complémentarité des techniques d'analyse de surface pour étudier les modes de croissance de la phase active sur le support.

Dans un premier temps, l'influence des paramètres de dépôt (nature de la solution précurseur, concentration en Mo, vitesse de rotation) sur la quantité, la nature et la dispersion des espèces MoO<sub>x</sub> déposées a été étudiée. La nature de la solution précurseur et la concentration en Mo n'ont pas d'effet sur la nature de la phase active (entités MoO<sub>x</sub>



polymériques ( $\text{Mo}^{6+}$ ). L'ajout d'acide citrique et la vitesse de rotation ont un effet sur la quantité de Mo déposé, permettant de préparer des films minces homogènes et continus. Enfin, la diminution de la concentration entraîne une diminution de la quantité liée à une diminution du recouvrement permettant d'obtenir des entités  $\text{MoO}_x$  d'épaisseur de l'ordre de la monocouche.

Une étude spectroscopique, combinant données XPS et LEIS, a été menée pour obtenir une meilleure compréhension des modes de croissance et/ou de la morphologie des dépôts à base de Mo obtenus par spin-coating à partir d'une solution d'HMA+CIT suivant la diminution de la concentration en Mo (0,45 – 0,015 mol/L). L'utilisation de modèles morphologiques et le couplage des résultats spectroscopiques XPS et LEIS ont permis de déterminer les épaisseurs des dépôts  $\text{MoO}_x$  (films et/ou agrégats) en fonction de la concentration en Mo. Le résultat le plus marquant est l'intégration du taux de recouvrement surfacique estimée par LEIS dans le calcul d'épaisseur des îlots de  $\text{MoO}_x$  à partir de l'intensité du signal XPS, permettant ainsi de valider simultanément les résultats obtenus par ces deux spectroscopies de surface.

## Références

- 1 E. M. Gaigneaux, K. Fukui, Y. Iwasawa 2000, *Thin Solid Films* 374, p 49-58
- 2 A. Klisinska, A.-S. Mamede, E. Gaigneaux 2008, *Thin Solid Films* 516, p 2904-2912
- 3 A. Tougerti, E. Berrier, A. S. Mamede, C. La Fontaine, V. Briois, Y. Joly, E. Payen, J. F. Paul, S. Cristol 2013, *Angew. Chem. Int. Ed.*, p 6440-6444
- 4 Site internet : [www.siltronix.com](http://www.siltronix.com)
- 5 F. Sirotti, M. De Santis, G. Rossi 1993, *Phys. Rev. B* 48, p 8299
- 6 X. Yu, H. Hantsche 1993, *Surf. Interface Anal.* 20, p 555
- 7 J. R. Pitts, T. M. Thomas, A. W. Czanderna, M. Passler, *Appl. Surf. Sci.* 26, 107 (1986)
- 8 J. Grimblot 1995, *L'analyse de surface des solides – Par spectroscopies électroniques et ioniques, avec problèmes résolus*, Edition Elsevier Masson
- 9 <http://www.kratos.com>
- 10 S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn 1993, *Surf. Interf. Anal.* 21, p 165
- 11 M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, M. Ohwada 1990, *J. Appl. Phys.* 68, p 1272
- 12 S. Uemura, M. Fujii, H. Hashimoto, N. Nagai 2001, *J. Appl. Phys.* 40, p 5312
- 13 C. Julien, A. Khelfa, O. M. Hussain, G. A. Nazri 1995, *J. Cryst. Growth* 156, p 235
- 14 M. Achchar, C. Lamonier, A. Ezzamarty, M. Lakhdar, J. Leglise, E. Payen 2009, *C. R. Chimie* 12, p 677-682
- 15 D. P. Debecker, D. Hauwaert, M. Stoyanova, A. Barkschat, U. Rodemerck, E. M. Gaigneaux 2010, *Appl. Catal. A*
- 16 J. Handzlik, J. Ogonowski, J. Stoch, M. Mikolajczyk, P. Michorczyk 2006, *Appl. Catal. A* 312, p 213-219
- 17 J. Handzlik, 2007, *Surf. Sci.* 601, p 2054-2065
- 18 H. Aritani, O. Fukuda, A. Miyaji, S. Hasegawa 2001, *Appl. Surf. Sci.* 180, p 261-269
- 19 D. P. Debecker, M. Stoyanova, U. Rodemerck, A. Léonard, B-L Su, E. M. Gaigneaux 2011, *Catalysis Today* 169, p 60-68
- 20 M. Schleberger, D. Fujita, S. Tougaard 1996, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 62, p 173-178
- 21 H. Hu, I. E. Wachs, S. R. Bare 1995, *J. Phys. Chem.* 99, p 10897
- 22 O. Collart, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, E. Gustin, A. Bouwen, D. Shoemaker, R. Ramachandra, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt 1990, *Phys. Chem.* 1, p 4099-4104
- 23 N. Kakuta, K. Tohji, Y. Udagawa 1988, *J. Phys. Chem.* 92, p 2583-2587
- 24 H. Jeziorowski, H. Knözinger 1979, *J. Phys. Chem.* 83, P 1166-1173

25 E. Payen, J. Grimblot, S. Kasztelan 1987, *J. Phys. Chem.* 91, p 6642-6648

26 H. R. J. Ter Veen, T. Kim, I. E. Wachs, H. H. Brongersma 2009, *Catalysis Today* 140, p 197-201

27 J. C. Vickerman, D. Briggs 2001, ToF-SIMS Surface analysis by mass spectrometry, Edition Surface Spectra



## Chapitre V : Etude de l'activité catalytique

---



## Introduction

Dans cette partie, nous exposerons les résultats de l'étude de l'activité catalytique des différents systèmes présentés : le catalyseur plan  $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  et les catalyseurs poudre  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  préparé par imprégnation à humidité naissante et  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  préparés par pulvérisation magnétron en oxydation ménagée du méthanol.

Les étapes du mécanisme réactionnel de l'oxydation ménagée du méthanol sont rappelées ci-dessous :

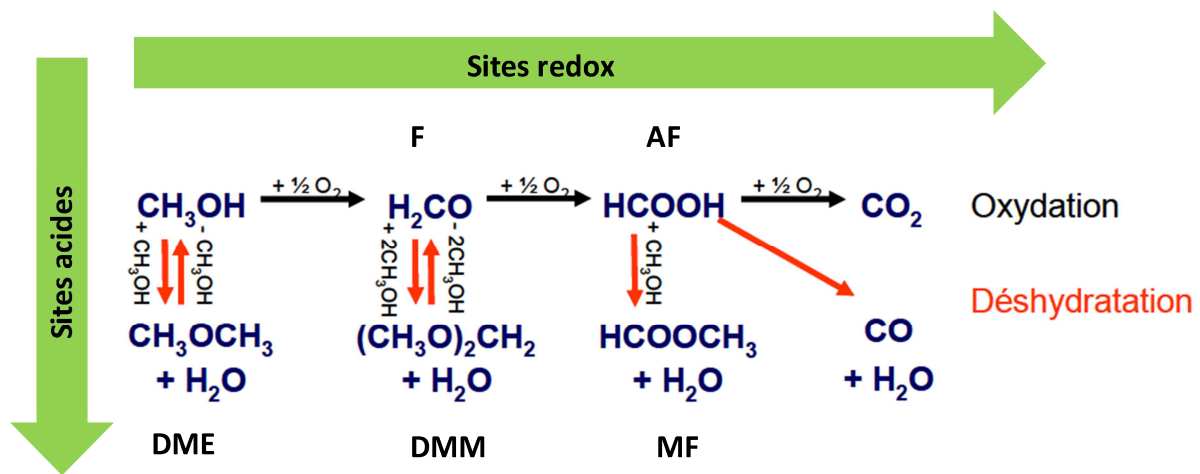


Figure V-1: Schéma de la réaction d'oxydation ménagée du méthanol [1]

Par la suite, les abréviations ci-dessous seront utilisées pour nommer les produits de la réaction :

- ✓ DME : diméthyléther
- ✓ F : formaldéhyde
- ✓ DMM : diméthoxyméthane
- ✓ AF : acide formique
- ✓ MF : méthylformate
- ✓  $\text{CO}_2$  : dioxyde de carbone
- ✓ CO : monoxyde de carbone

Comme présenté dans le chapitre I, deux types de réaction peuvent avoir lieu : les réactions d'oxydation et celles de déshydratation/condensation. La sélectivité du catalyseur dépendra donc des vitesses relatives de ces deux types de réactions. L'analyse de la distribution des produits de réaction donnera des informations sur la nature du site catalytique et par conséquent sur l'effet du mode de synthèse du catalyseur. Il sera ainsi possible de moduler les modes de synthèse pour optimiser le catalyseur vers le type de produit souhaité.

Nous présenterons dans ce chapitre les résultats des mesures d'activité des catalyseurs synthétisés au cours de cette étude. Une méthode de synthèse novatrice et prometteuse a été développée : la pulvérisation magnétron sur poudre. La méthode de synthèse classique des catalyseurs implique le passage par des étapes de solubilisation/précipitation en solution aqueuse. Ainsi dans le cas de catalyseurs  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ , la méthode de synthèse débute par un dépôt en phase aqueuse d'une solution contenant des Mo (+VI), suivi par une étape de séchage et enfin une étape de calcination. Ces étapes permettent d'obtenir une bonne dispersion des espèces actives à la surface du support et donc une bonne activité du catalyseur. Dans ce cas, la nature de la phase active déposée est contrôlée par les équilibres en phase liquide qui dépendent du pH, de la température et du point isoélectrique de la surface [2,3]. Des études spectroscopiques (Raman [3,4], XANES [2,5]) indiquent que la nature des espèces déposées dépend fortement de la teneur en molybdène en surface mais assez peu du mode de préparation. Cette observation suggère que le système atteint un état thermodynamiquement stable. Cela est confirmé par une étude théorique [6] qui propose une structure de la phase polymolybdate  $\text{MoO}_x$  en accord avec les données spectroscopiques XANES en recherchant les structures les plus stables sur la surface. Dans le cas d'un support constitué d'anatase, il est donc pratiquement impossible de modifier la nature de la phase active en utilisant ce mode de préparation. De plus, la quantité de phase active déposée est limitée par la solubilité du précurseur. Pour obtenir des teneurs élevées en Mo en surface, il faudra effectuer des imprégnations successives. La synthèse d'une phase active originale lors de la première imprégnation sera perdue lors de la seconde puisque les équilibres auront le temps de s'établir pendant cette étape. Dans le cas d'autres supports, comme l'alumine par exemple, la mise en contact du support avec une solution peut entraîner une redissolution partielle de ce support [7]. Ce phénomène



rend le contrôle de la nature de la phase déposée plus délicat. Le passage par une étape de calcination (à haute température sous atmosphère oxydante) peut, d'autre part, entraîner la diffusion des atomes de la phase active dans le support. Pour pouvoir générer de nouvelles natures de phase active, une alternative est donc d'éviter le passage par les étapes en solution aqueuse. Plusieurs méthodes, pouvant souvent ne produire que de faible quantité de catalyseur, ont été proposées. Nous pouvons citer le dépôt de complexes bien définis en phase vapeur [8], le dépôt d'agrégats métalliques par CVD ou le mélange mécanique de support et de MoO<sub>3</sub> massique. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le mode de synthèse par pulvérisation magnétron en étendant son utilisation à des substrats divisés, non plans. En effet, jusqu'ici aucun transfert de cette technique n'avait été réalisé sur des poudres.

Les tests catalytiques ont été réalisés à partir d'un mélange réactionnel contenant 86 mol. % d'hélium, 7,5 mol. % d'oxygène et 6,5 mol. % de méthanol pour un débit total de 15 mL/min. Cela correspond à une VVH de 18 000 h<sup>-1</sup> pour une masse de catalyseur de (200 ± 0.1) mg dans le cas des poudres. Dans le cas du système plan, nous avons déposé 5 échantillons de 2 cm x 2 cm dans le réacteur.

### I. **Activité catalytique du système modèle MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100)**

Dans un premier temps, nous avons étudié les performances catalytiques des systèmes modèles plans préparés par spin coating. Ce type de catalyseur, développant bien évidemment une surface spécifique très faible, présentera donc une activité très limitée. Cependant, ce type de géométrie est adapté à la fois aux techniques de dépôt par spin-coating et/ou pulvérisation magnétron et à l'utilisation des techniques spectroscopiques d'analyse de surface. Afin de mesurer les performances catalytiques des systèmes plans, un réacteur spécifique plan a été conçu (présenté dans le chapitre II), développant une surface de 20 cm<sup>2</sup>, permettant ainsi d'exposer au flux réactionnel une quantité suffisante de phase active pour que le système analytique puisse détecter les produits issus de la réaction d'oxydation du méthanol.

Les performances catalytiques du catalyseur modèle  $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  préparé par spin-coating à 3 000 rpm d'une solution HMA+CIT avec une concentration en molybdène de 0,12 mol/L (CIT\_0.12\_3000) sont présentées sur la Figure V-2 :

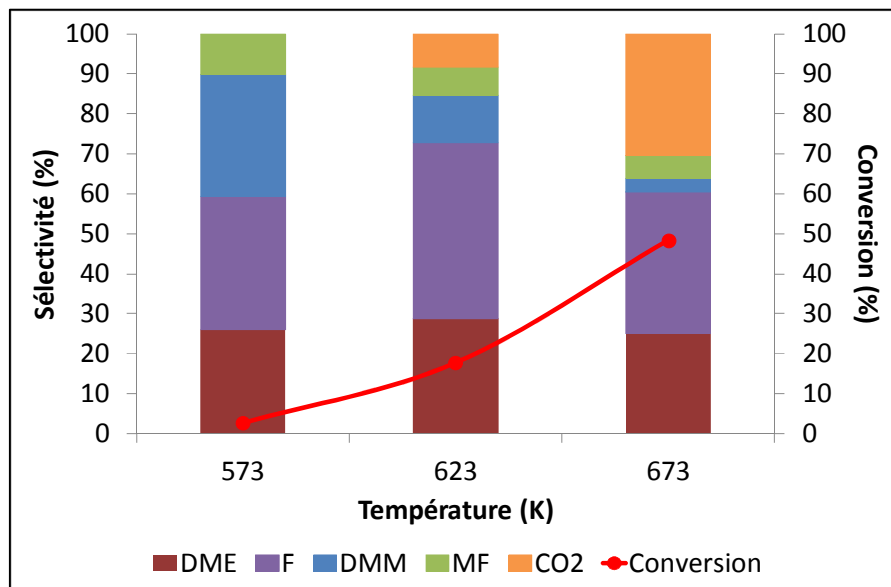


Figure V-2: Evolution du taux de conversion en méthanol et des sélectivités en fonction de la température de réaction d'oxydation du méthanol pour le catalyseur modèle  $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  (CIT\_0.12\_3000)

Le catalyseur  $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  (échantillon CIT\_0.12\_3000) est très peu actif. En effet, le taux de conversion en méthanol n'augmente de façon significative qu'à haute température (au-delà de 623 K). De plus, le catalyseur n'est pas sélectif puisqu'il conduit à la formation de presque tous les produits de la réaction d'oxydation ménagée du méthanol. La faible surface spécifique du catalyseur limite fortement son activité. Pour compenser cela, la température réactionnelle a dû être fortement augmentée. A 623 K, il est difficile de séparer les produits issus des réactions à la surface du catalyseur de ceux dus aux réactions en phase gaz. La composition élémentaire surfacique du catalyseur  $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  avant et après réaction catalytique est présentée dans le Tableau V-1.

Echantillons	Eléments	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Concentration atomique (%)	Rapport SiO <sub>2</sub> /Si <sup>0</sup>
CIT_0.12_3000 avant test	C 1s	285,0	2,0	21,9	0,26
	O 1s	532,7	2,3	43,3	
	Mo 3d	233,1	1,5	3,8	
	Si 2p (Si <sup>0</sup> )	99,5	1,4	24,7	
	Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	103,3	1,6	6,4	
CIT_0.12_3000 après test	C 1s	287,4	1,6	4,5	0,33
	O 1s	533,2	1,5	43,1	
	Mo 3d	-	-	-	
	Si 2p (Si <sup>0</sup> )	99,5	1,1	39,3	
	Si 2p (SiO <sub>2</sub> )	103,8	1,5	13,1	

Tableau V-1: Composition élémentaire (XPS) du catalyseur MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) (CIT\_0.12\_3000)

Pour rappel, l'échantillon CIT\_0.12\_3000 est constitué d'un dépôt d'espèces MoO<sub>x</sub> polymériques (majoritairement Mo<sup>6+</sup>) qui recouvrent partiellement le substrat SiO<sub>2</sub>/Si(100).

Suite à la réaction catalytique jusqu'à 673 K, le molybdène n'est plus détecté en surface ce qui implique que soit la quantité est devenue inférieure à la limite de détection de l'XPS (environ 1 at. %) soit, plus vraisemblablement, il a totalement été sublimé en raison de la température très élevée utilisée lors de la réaction d'oxydation du méthanol, qui a favorisé la sublimation des oxydes de molybdène. Pour confirmer cette dernière hypothèse, nous avons effectué des analyses LEIS (Figure V-3), technique plus sensible à l'extrême surface et dont la limite de détection est de l'ordre de 500 – 10 ppm pour les éléments lourds [9].

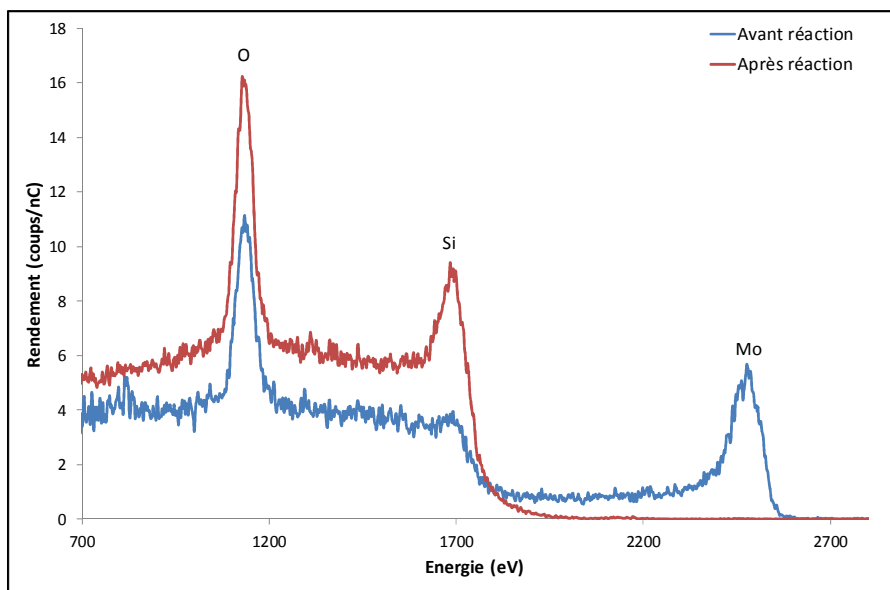


Figure V-3: Spectres LEIS ( $^4\text{He}^+$  @ 3 keV, dose ionique totale de  $1,3 \cdot 10^{14} / \text{cm}^2$ ) du catalyseur  $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  (CIT\_0.12\_3000) avant et après réaction catalytique

Avant réaction catalytique, les pics de Mo, O et Si sont observés tandis qu'après réaction catalytique, le Mo n'est plus détecté. Ce résultat indique que le molybdène n'est plus présent à l'extrême surface du système  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  et s'est donc totalement sublimé au cours de l'oxydation du méthanol, ce qui est cohérent avec les observations XPS.

En résumé, le manque de surface spécifique de ce type de catalyseurs modèles rend l'étude de leurs propriétés catalytiques délicate. Le fait de travailler à très haute température n'est pas compatible avec la présence d'oxyde de molybdène. Nous avons donc orienté l'étude vers des catalyseurs supportés en faisant varier leur mode de préparation.

## II. Activité catalytique du support $\text{TiO}_2$ anatase

D'abord, sont présentés les performances catalytiques du support  $\text{TiO}_2$  anatase (Surface spécifique de  $93 \text{ m}^2/\text{g}$ ) dans une gamme de température comprise entre 433 K et 513 K (Figure IV-4).

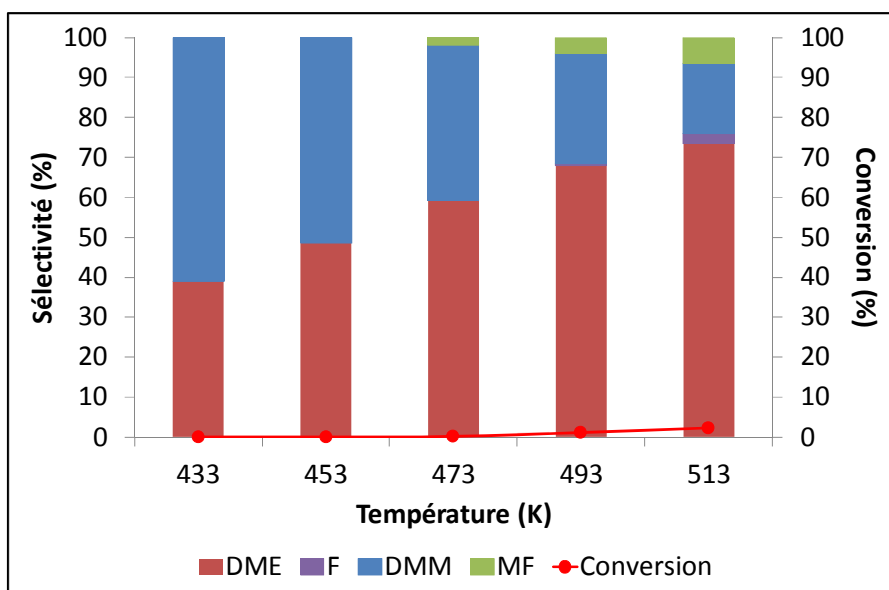


Figure V-4: Evolution du taux de conversion en méthanol et des sélectivités en fonction de la température de réaction d'oxydation du méthanol pour le support  $\text{TiO}_2$  anatase

Le support  $\text{TiO}_2$  anatase est considéré comme peu ou pas actif pour la réaction d'oxydation du méthanol. En effet, le taux de conversion varie de 0 à 2,3 % entre 433 et 513 K. Il est donc tout à fait légitime de ne pas considérer les propriétés catalytiques du support lors de l'étude de l'activité des catalyseurs supportés à base de Mo.

### III. Activité catalytique du système $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ synthétisé par imprégnation à humidité naissante

Les performances catalytiques du système à 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  pour la réaction d'oxydation du méthanol sont présentées sur la Figure V-5.

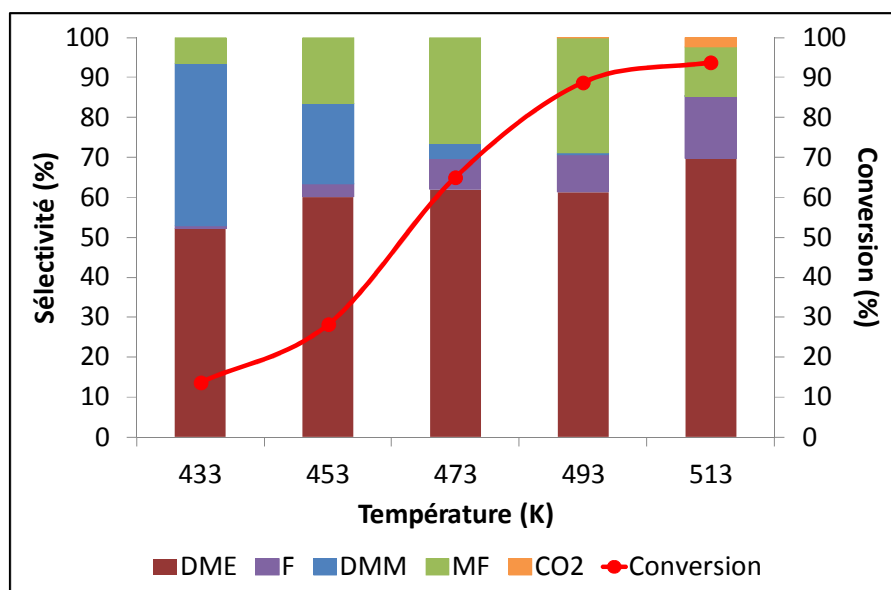


Figure V-5: Evolution du taux de conversion en méthanol et des sélectivités en fonction de la température de réaction d'oxydation du méthanol pour le catalyseur 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

Les activités mesurées montrent que, contrairement au support et au système plan, le catalyseur synthétisé de manière classique est actif dès 433 K et est capable de convertir 95 % du méthanol à une température de 513 K. A faible température (433 K), nous avons principalement la formation de DMM et de DME qui sont des produits de condensation, qui sont attendus à faible taux de conversion. A plus haute température, le taux de conversion augmente significativement mais le rapport entre les produits d'oxydation et les produits de déshydratation direct est pratiquement constant, ce qui suggère que les énergies d'activation pour les deux types de réactivités soient du même ordre de grandeur et voisines de 80 kJ/mol [10]. Cependant, l'augmentation de la température favorise la ré-oxydation du formaldéhyde en acide formique (considéré comme intermédiaire pour la formation de MF qui est détecté) et limite les réactions de condensation. D'un point de vue thermodynamique, les réactions d'oxydation sont plus favorables que les réactions de déshydratation. Les résultats obtenus montrent que la sélectivité en DME reste importante même pour les températures élevées. De ce fait, la ré-oxydation du DME ne se produit pas sur le catalyseur. L'obtention de produits d'oxydation ménagée nécessitera donc un contrôle fin des deux types de réactivité.

Il est à rappeler que la phase active à base de Mo du catalyseur 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  est constituée d'espèces  $\text{MoO}_x$  polymériques dont l'épaisseur est de l'ordre de la monocouche avec une quantité de l'ordre de 3 % (cf. Chapitre III). De plus, l'analyse XPS montre que ces entités présentent des degrés d'oxydation  $\text{Mo}^{5+}$  (40 %) et  $\text{Mo}^{6+}$  (60 %) (Figure V-6). Ce résultat montre que lors du dépôt en phase aqueuse de  $\text{Mo}^{6+}$  à la surface du support, un faible transfert électronique a bien lieu entre le support et la phase active.

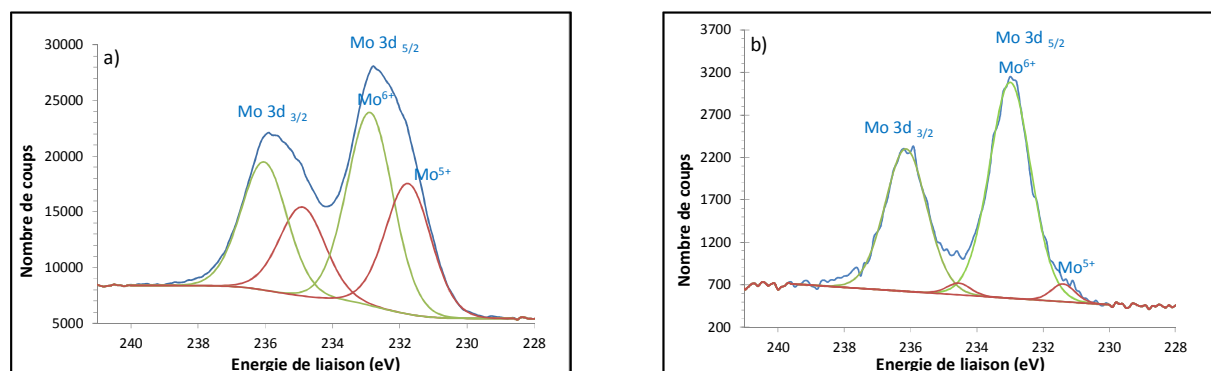


Figure V-6: Spectres XPS du doublet  $\text{Mo } 3d_{5/2-3/2}$  du catalyseur 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  a) avant et b) après réaction catalytique

Après réaction catalytique, la phase active présente très majoritairement une forme d'oxyde  $\text{Mo}^{6+}$ , avec une concentration atomique en Mo similaire à celle avant réaction catalytique. La réactivité de ce catalyseur est due à la présence des oxydes  $\text{Mo}^{5+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$  [11], dont la structure polymérique présente des centres Mo réductibles qui sont actifs pour la conversion du méthanol [10,12]. Les résultats obtenus pour ce catalyseur sont similaires à ceux obtenus précédemment au laboratoire et confirment bien la reproductibilité de ce mode de synthèse du catalyseur ainsi que ses performances catalytiques. Ces résultats confirment, d'autre part, que le réacteur spécifique plan utilisé dans cette étude à un comportement équivalent aux réacteurs à lit fixe, employés couramment au laboratoire pour ce type de réaction. Il sera donc possible de comparer les résultats obtenus dans ce réacteur spécifique et les données de la littérature qui proviennent majoritairement de réacteurs à lit fixe. Cette conclusion peut être étendue aux méthodes d'analyse et de quantification des produits de la réaction.

#### IV. Activité catalytique du système $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ synthétisé par pulvérisation magnétron

Dans le cas d'un dépôt physique de la phase active par pulvérisation magnétron, la quantité de molybdène déposée dépend en première approximation de manière linéaire à la durée du dépôt [13]. Les premiers essais effectués sur des poudres de  $\text{TiO}_2$  anatase nous ont montré que pour un temps de dépôt de 90 minutes avec une puissance de 40 W, la quantité en molybdène en surface est voisine de celle du catalyseur 7,5 % en poids de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ , soit une concentration atomique de l'ordre de 3 %. Les performances catalytiques de ce système sont présentées en Figure V-7.

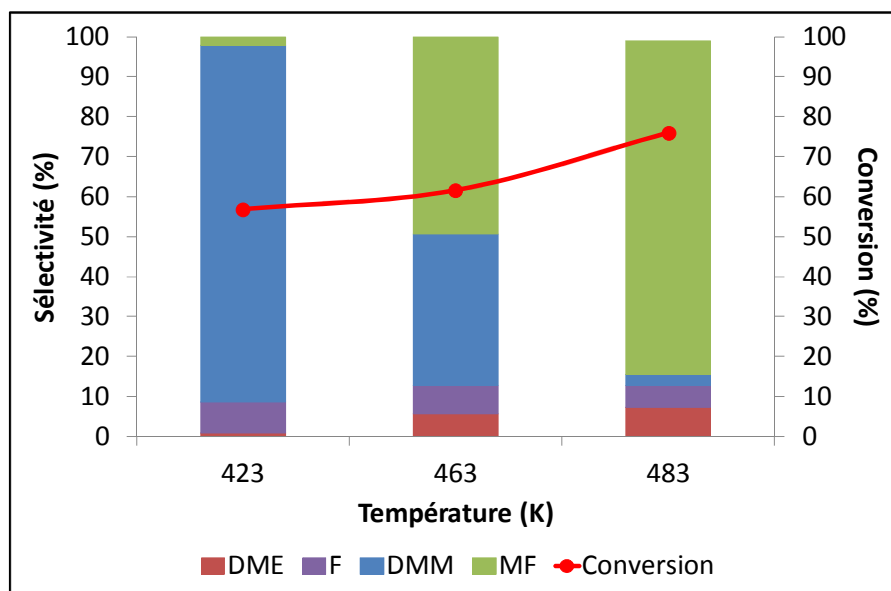


Figure V-7: Evolution du taux de conversion en méthanol et des sélectivités en fonction de la température de réaction d'oxydation du méthanol pour le catalyseur  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  (40 W, 90 min)

Ce catalyseur est nettement plus actif à basse température (423 K) que le catalyseur conventionnel. En effet, le taux de conversion est proche de 60 % à 423 K contre 12 % à 433 K pour le catalyseur conventionnel. La réaction produit majoritairement du DMM de l'ordre de 90 %. Le rendement de la réaction en DMM est donc supérieur à 50 %, pour un catalyseur et avec des conditions de réaction non optimisées. L'augmentation de l'activité du catalyseur à basse température est due à une augmentation du caractère oxydant de la phase active. Il faut noter, d'autre part, que le catalyseur ne produit presque pas de DME mais qu'il est



cependant efficace pour les réactions de condensation des produits oxydés (Formaldéhyde). On peut donc supposer que premièrement, le site actif en oxydation ne permet pas la condensation des alcools et deuxièmement, il n'y a pas de site pour la réaction de condensation des alcools sur le catalyseur synthétisé par pulvérisation magnétron.

De plus, le taux de conversion augmente suivant la température. En effet, il passe de 60 % à 423 K à 76 % à 483 K. Le produit majoritairement formé est alors le méthylformate (MF (84 %), produit de condensation de l'acide formique), suivi par la production très minoritaire de DME et F. Une augmentation de la température favorise logiquement les réactions d'oxydation (F, AF) mais sans aller jusqu'à l'oxydation totale en CO et/ou CO<sub>2</sub>. La répartition des produits issus de l'oxydation du méthanol est relativement différente pour les deux types de catalyseurs (pulvérisation magnétron et imprégnation). En effet, le catalyseur synthétisé par pulvérisation magnétron favorise la formation de DMM (90 %) contre 40 % pour le catalyseur synthétisé par imprégnation vers 430 K. Par contre, pour des températures de 480 K, les deux types de catalyseurs ne forment que les produits résultant de l'oxydation de l'aldéhyde.

Ces résultats montrent clairement que le mécanisme réactionnel proposé dans la littérature fait intervenir deux sites catalytiques. Le premier site, présent sur les catalyseurs conventionnels mais pas sur ce catalyseur synthétisé par pulvérisation magnétron, est un site à l'origine de la formation de DME par condensation/déshydratation de l'alcool. Le deuxième site est le site d'oxydation alcool/aldéhyde et aldéhyde/acide. Ces molécules oxydées réagissent ensuite avec un alcool en subissant une réaction de déshydratation. Même si cette première expérience ne permet pas de le démontrer clairement, il est probable que cette dernière réaction se fasse sur le site d'oxydation. Dans ce cas, les deux orientations du mécanisme (formation de DME et formation des autres produits de condensation) sont disjointes. L'origine de ces différences est donc due majoritairement à la suppression du site de condensation de l'alcool en DME. Une optimisation des conditions de réaction devrait permettre d'augmenter les rendements soit en DMM pour des températures relativement basses (de 54 % actuellement), soit en MF (de 64 % actuellement) pour des températures légèrement plus élevées.

Pour déterminer l'origine des différents comportements catalytiques des catalyseurs, ce dernier a été caractérisé par des techniques d'analyse de surface (XPS, LEIS) avant et après réaction catalytique.

La composition élémentaire du catalyseur  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  (40 W, 90 min) ainsi que la spéciation du Mo, avant et après réaction catalytique, ont été déterminées par XPS (Tableau V-2 et Figures V-8 et V-9).

Echantillons	Eléments	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Concentration atomique (%)	
MoO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> avant test	C 1s	284,9	2,3	10,1	
	O 1s	530,3	1,3	51,3	
	Mo 3d <sub>5/2</sub> (3+)	228,4	1,3	3,3	0,2
	Mo 3d <sub>5/2</sub> (4+)	229,7	1,4		0,1
	Mo 3d <sub>5/2</sub> (5+)	231,3	1,4		0,1
	Mo 3d <sub>5/2</sub> (6+)	232,7	1,4		0,6
	Ti 2p	459,1	1,2	35,3	
MoO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> après test	C 1s	284,9	1,9	11,2	
	O 1s	530,4	1,3	54,8	
	Mo 3d <sub>5/2</sub> (5+)	231,7	1,2	3,9	0,1
	Mo 3d <sub>5/2</sub> (6+)	232,7	1,2		0,9
	Ti 2p	459,1	1,1	30,1	

Tableau V-2: Composition élémentaire (XPS) du catalyseur  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  (40 W, 90 min) avant et après réaction catalytique

Le catalyseur  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  (40 W, 90 min) présente une phase active en Mo de concentration atomique de 3,3 %. La décomposition du doublet Mo 3d (Figure V-8) fait apparaître jusqu'à quatre composantes, qui sont attribuées aux quatre degrés d'oxydation du Mo, allant de  $\text{Mo}^{6+}$  à  $\text{Mo}^{3+}$  (cf. Tableau I-2, chapitre I).

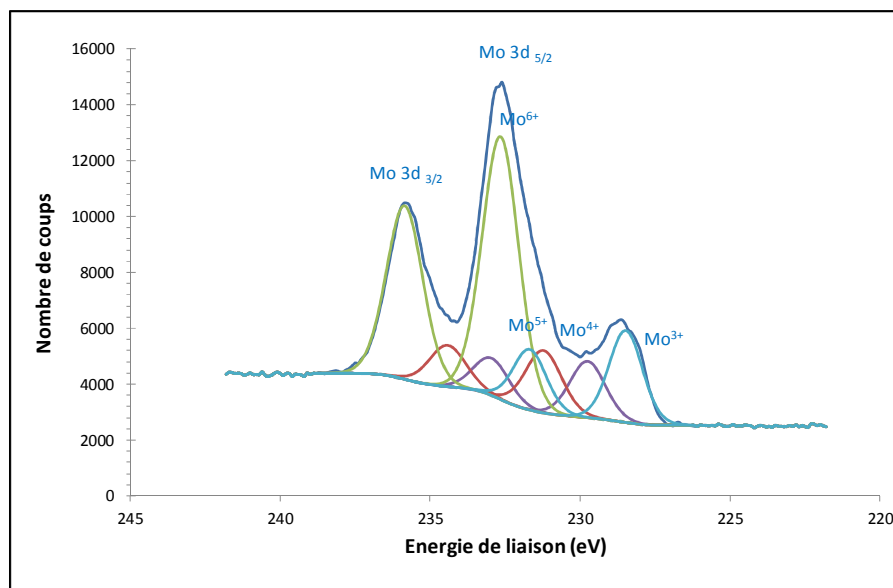


Figure V-8: Spectres XPS du doublet Mo 3d<sub>5/2-3/2</sub> du catalyseur MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (40 W, 90 min)

La synthèse par pulvérisation magnétron est effectuée à partir d'une cible de Mo métallique dans une enceinte sous vide, contenant des traces résiduelles d'oxygène et d'eau ( $1,3 \cdot 10^{-3}$  Pa dans ce cas). Il est donc logique que le degré moyen d'oxydation du Mo pour ce catalyseur soit plus faible que celui pour le catalyseur synthétisé en solution aqueuse en partant de Mo<sup>6+</sup>. Le degré d'oxydation majoritaire reste cependant le +VI (55 %). Deux phénomènes sont à l'origine de l'oxydation du molybdène pendant cette synthèse : l'interaction avec les radicaux oxygénés générés dans le plasma et les réactions d'oxydation à l'interface entre le molybdène et l'oxyde de titane [11]. De plus, il faut noter que pour effectuer les mesures de surface et/ou d'activité catalytique, le catalyseur a dû être mis à l'air, permettant encore qu'une réaction d'oxydation de surface se produise. Cependant, des analyses XPS répétées six mois plus tard, sur ce même catalyseur conservé sans précautions particulières, ne montrent pas d'évolution de la spéciation du molybdène. Il se formerait donc une couche de passivation sur les nanoparticules de Mo soit durant la synthèse, soit lors de l'exposition initiale à l'air.

Après réaction catalytique, la concentration surfacique atomique en molybdène reste de l'ordre de 3 %. Le doublet Mo 3d (Figure V-9) est décomposé en seulement deux composantes, attribuées à des espèces de degré d'oxydation Mo<sup>5+</sup> et Mo<sup>6+</sup>. A noter que la réaction catalytique est effectuée en excès d'oxygène, ce qui favorise l'oxydation des nanoparticules de phase active à la surface du catalyseur.

Après réaction d'oxydation du méthanol jusque 483 K, le catalyseur préparé par pulvérisation magnétron présente un degré d'oxydation moyen équivalent à celui du catalyseur conventionnel mais ne présente pas la même réactivité catalytique.

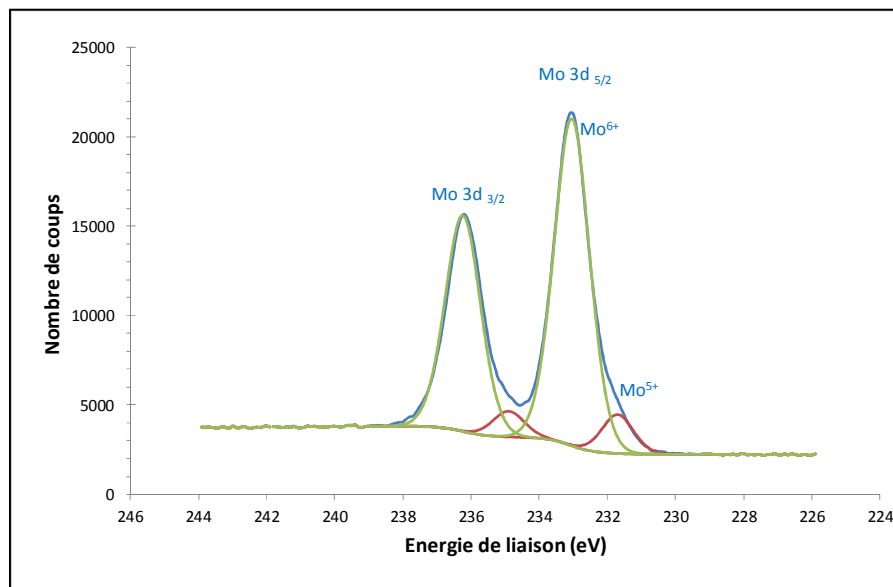


Figure V-9: Spectres XPS du doublet Mo 3d<sub>5/2-3/2</sub> du catalyseur MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (40 W, 90 min) après réaction catalytique

De plus, l'extrême surface de ces catalyseurs a été sondée par LEIS afin de déterminer l'origine de leurs différentes propriétés catalytiques.

La comparaison des spectres LEIS des catalyseurs MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (Figure V-10), préparés par pulvérisation magnétron et imprégnation, montre que pour une quantité de molybdène équivalente, le taux de recouvrement de phase active sur la surface du support varie. En effet, pour le catalyseur synthétisé par imprégnation, le pic de surface de Ti est peu intense et la hauteur du signal de sous-surface du molybdène est faible, indiquant que le molybdène se trouve majoritairement sur la première couche atomique. Le molybdène recouvre donc pratiquement la totalité du support en formant une monocouche [6].

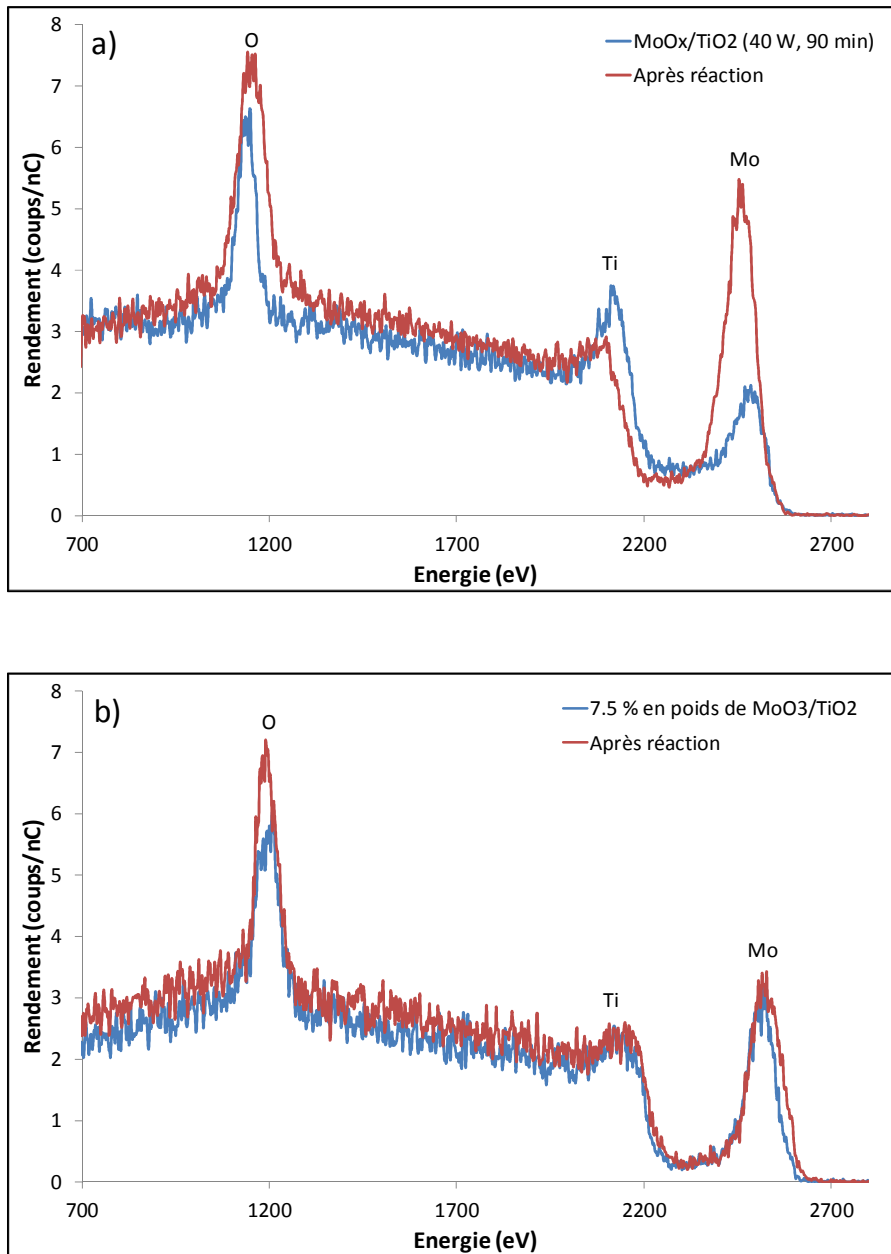


Figure V-10: Spectres LEIS ( $^4\text{He}^+$  @ 3 keV, dose ionique totale de  $1,0 \cdot 10^{14} / \text{cm}^2$ ) des catalyseurs  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  a) préparé par pulvérisation magnétron et b) préparé par imprégnation, avant (bleu) et après (rouge) réaction catalytique

Quant au catalyseur préparé par pulvérisation magnétron, son analyse LEIS montre une répartition du molybdène à la surface de  $\text{TiO}_2$  différente. En effet, le pic de surface de Ti est intense, ce qui démontre que les entités d'oxyde de molybdène forment des îlots sur le support. Ce résultat est confirmé par l'analyse du pic de molybdène, qui est suivi d'une contribution de sous-surface nettement plus intense, signifiant que des atomes de molybdène se trouvent répartis dans les quelques couches atomiques inférieures. Le molybdène est donc présent sous forme d'agrégats qui ont une croissance en 3D. Comme la

poudre a été mise à l'air, on peut supposer que la surface de l'agrégat est constituée de molybdène de degrés +V et +VI tandis que son cœur présente des degrés d'oxydation plus faibles, qui favorise ainsi une croissance en 3D. La morphologie des agrégats évolue durant la réaction pour se rapprocher de celle du catalyseur conventionnel. En effet, après réaction catalytique, le taux de recouvrement en molybdène augmente puisqu'on observe une diminution importante de l'intensité du pic de surface de Ti. Les agrégats d'oxyde de molybdène tendent donc à mouiller le support au cours de la réaction d'oxydation du méthanol, mais sans être équivalent au catalyseur obtenu par imprégnation puisque les comportements catalytiques sont différents.

Les mesures de performances catalytiques ont été effectuées dans le réacteur spécifique plan. Afin de valider ces résultats, et vérifier qu'ils sont bien dus aux propriétés du catalyseur et non au design particulier du réacteur spécifique plan, les performances de ce catalyseur préparé par pulvérisation magnétron ont été évaluées dans un réacteur à lit fixe. Les mesures décrites ci-dessous ont été réalisées un an après la synthèse du catalyseur pour évaluer son évolution suite à son conditionnement sous air.

Les conditions expérimentales (mélange réactionnel, masse de catalyseur) sont identiques et telles que détaillées dans l'introduction de ce chapitre. Les Figures V-11 et V-12 présentent les performances catalytiques de  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  (40 W, 90 min) dans les réacteurs spécifique et à lit fixe, respectivement.

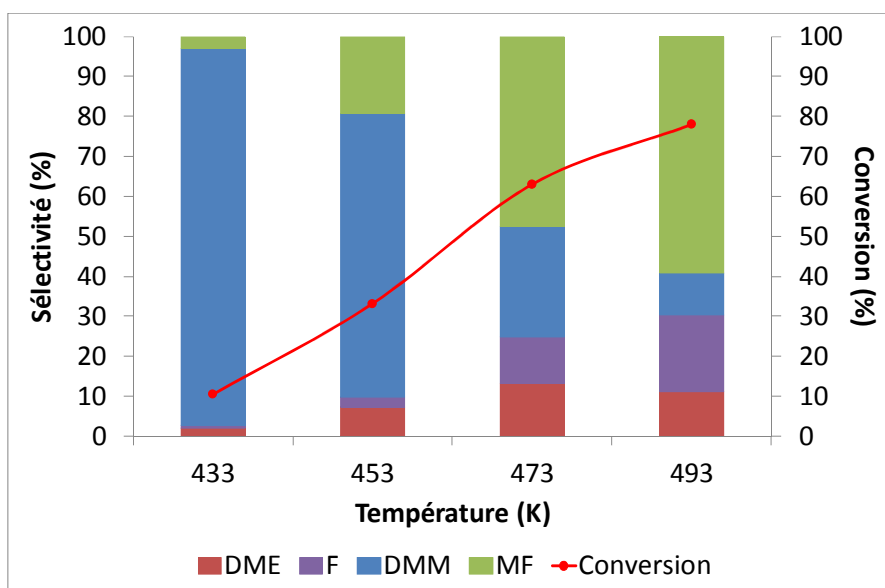


Figure V-11: Evolution du taux de conversion en méthanol et des sélectivités en fonction de la température de réaction d'oxydation du méthanol pour le catalyseur  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  (40 W, 90 min) dans le réacteur spécifique plan

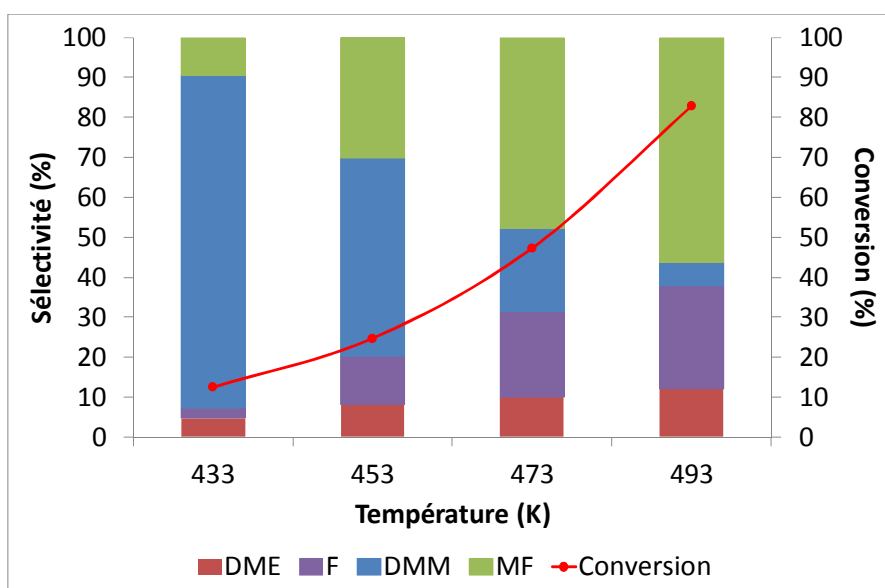


Figure V-12: Evolution du taux de conversion en méthanol et des sélectivités en fonction de la température de réaction d'oxydation du méthanol pour le catalyseur  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  (40 W, 90 min) dans un réacteur à lit fixe

De très fortes similitudes apparaissent entre les taux de conversion et les sélectivités de ces deux réactions d'oxydation du méthanol réalisées dans deux réacteurs différents. Seuls les résultats obtenus dans le réacteur spécifique seront décrits.

A basse température (433 K), le taux de conversion est de l'ordre de 10 % pour atteindre une valeur de 80 % à 493 K. Même si le taux de conversion est nettement plus faible à 433 K que

pour le catalyseur frais (de l'ordre de 60 % à 423 K, cf. Figure V-7), les sélectivités restent similaires, avec notamment une très faible sélectivité en DME. La nature des agrégats d'oxyde de molybdène n'est donc pas affectée par un contact prolongé avec un milieu présentant des traces d'eau, ce qui montre que la structure 3D est stable. Elle est sans doute protégée par la couche de  $\text{Mo}^{6+}$  en surface. L'augmentation de la température de réaction permet de retrouver une activité et des sélectivités proches de celles du catalyseur frais. Ce résultat était attendu puisque le degré d'oxydation moyen du catalyseur augmente à plus haute température sous mélange réactionnel.

## V. Conclusion

Les études catalytiques effectuées sur les trois systèmes aboutissent à des résultats très différents et mettent en avant l'influence du mode de préparation.

De manière attendue, les systèmes plans ne présentent pas d'activité à faible température. En effet, ceci est dû à la très faible surface spécifique développée par ces solides. Le catalyseur plan est un système modèle qui permet d'améliorer les données spectroscopiques, principalement dans le cas des techniques ToF-SIMS et XPS. Dans le premier cas, la faible rugosité du système permet d'améliorer la résolution massique des analyses et d'obtenir des profils en profondeur de concentrations. Dans le deuxième cas, la faible épaisseur de la couche isolante limite les effets de charge. Cependant, ces systèmes restent peu exploitables en application catalytique et demanderaient de modifier le bâti catalytique en introduisant une boucle de recirculation pour obtenir des signaux mesurables et reproductibles.

Les résultats obtenus pour le catalyseur synthétisé par imprégnation à humidité naissante sont équivalents à ceux décrits dans la littérature. Cela confirme que le comportement du réacteur spécifique, réalisé pour étudier les systèmes plans, est, dans le cas des poudres, similaire à celui d'un réacteur à lit fixe de type piston. Les mesures catalytiques sont donc bien effectuées en régime chimique et directement comparables aux performances décrites dans la littérature et à celles effectuées dans d'autres réacteurs au laboratoire.



Le dépôt de la phase active par pulvérisation magnétron permet de synthétiser des catalyseurs ayant des propriétés inédites. Comme cela était attendu, le degré d'oxydation moyen du Mo est plus faible que celui obtenu par synthèse par imprégnation. Cependant, la différence de réactivité n'est pas due uniquement à cet effet puisque même quand le degré d'oxydation est de +VI, les résultats catalytiques sont différents de ceux des poudres classiques. La différence de morphologie des particules d'oxyde de molybdène jouera donc un rôle dans l'évolution de la sélectivité.

Cette première étude démontre donc l'importance du mode de synthèse des catalyseurs sur leurs propriétés. Le mode de synthèse par pulvérisation magnétron est une voie prometteuse pour modifier la morphologie et le degré d'oxydation de la phase active. De plus, la quantité de phase active déposée n'est pas limitée par la solubilité de l'espèce précurseur. Il faut cependant noter que cette synthèse doit encore être optimisée afin de contrôler la quantité de phase active déposée grâce aux paramètres de dépôts sur poudre (puissance, temps de dépôt et système d'agitation).

## Références

- 1 J. M. Tatibouët 1997, *Appl. Catal. A*, **148**, p 213
- 2 D. S. Kim, Y. Kurusu, I. E. Wachs, F. D. Hardcastle, K. Segawa 1989, *J. Catal.* **120**, p 325
- 3 D. S. Kim, K. Segawa, T. Soeya, I. E. Wachs 1992, *J. Catal.* **136**, p 539
- 4 H. Hu, I. E. Wachs 1995, *J. Phys. Chem.* **99**, p 10911
- 5 H. Hu, I. E. Wachs 1995, *J. Phys. Chem.* **99**, p 10897
- 6 A. Tougeri, E. Berrier, A.-S. Mamede, C. La Fontaine, V. Briois, Y. Joly, E. Payen, J.-F. Paul, S. Cristol 2013, *Angew. Chem. Int. Ed.*, p 6440-6444
- 7 H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, H. Nie 2014, *Fuel* **116**, p 168-174
- 8 F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar, J. L. G. Fierro 2003, *J. Catal.* **217**, p 30
- 9 H. H. Brongersma, M. Draxler, M. De Ridder, P. Bauer 2007, *Surface Science Reports* **62**, p 63-109
- 10 P. Mizsey, E. Newson, T. B. Truong, P. Hottinger 2001, *Applied Catalysis A: General* **213**, p 233-237
- 11 H. Hu, I. E. Wachs 1995, *J. Phys. Chem.* **99**, p 10911-10922
- 12 K. Hamraoui, S. Cristol, E. Payen, J. F. Paul 2009, *Journal of Molecular Structure* vol. **903**, p 73-82
- 13 X. Noirfalise, F. Renaux, D. Cossement, N. Sebaihi, R. Lazzaroni, R. Snyders 2012, *Surface Science* **606**, p 1680-1684



## CONCLUSION GENERALE

---



## Conclusion générale

Ce projet de recherche a un double objectif : l'étude de l'influence de différents modes de synthèse sur la nature de la phase active de catalyseurs à base de molybdène et l'étude de la synergie des méthodes d'analyse pour comprendre les modes de croissances de la phase active d'un catalyseur. Pour les synthèses, nous avons opté pour une approche catalyseur modèle préparé par spin-coating, imitant le mode de préparation conventionnelle par imprégnation, et une nouvelle méthode par voie physique, la pulvérisation magnétron, permettant de s'affranchir des limitations imposées par le milieu aqueux. Notre but a été de préciser la nature des espèces  $\text{MoO}_x$  dispersées à la surface du support par l'application du couplage de plusieurs spectroscopies de surface XPS/LEIS/ToF-SIMS. Enfin, les performances catalytiques des différents systèmes ont été évaluées pour la réaction d'oxydation sélective du méthanol.

Pour le système conventionnel  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ , il a été mis en évidence que la nature des espèces à base de molybdène formées à la surface du support varie en fonction de la teneur en  $\text{MoO}_3$  : monomère de  $\text{MoO}_x$  à faible teneur (1% en poids) et polymérique à plus forte teneur en molybdène (7.5 % en poids). En effet, il est possible de discriminer entre les entités monomériques isolées et les espèces polymériques par spectroscopie Raman, en analysant la position du mode de vibration de la liaison  $\text{Mo}=\text{O}$  terminal. Ces résultats ont été corrélés à ceux obtenus par analyse ToF-SIMS. En effet, il a été possible d'établir une méthodologie à partir de l'application de cette technique d'analyse de surface pour la caractérisation de catalyseurs hétérogènes sous forme de poudre. La distribution en intensité des fragments monomériques et polymériques contenant Mo et la détection de fragments contenant Ti et inter-éléments contenant Mo et Ti ont permis l'observation de différences marquées permettant de distinguer les deux catalyseurs en fonction de la teneur en  $\text{MoO}_3$ . Enfin, l'analyse LEIS aboutit à la détermination de l'épaisseur des dépôts de phases actives à la surfaces des poudres et/ou des substrats plans. Une étude spectroscopique, combinant données XPS et LEIS, a été menée pour obtenir une meilleure compréhension des modes de croissance et/ou de la morphologie des dépôts à base de Mo obtenus par spin-coating à partir d'une solution d'HMA+CIT. L'utilisation de modèles morphologiques et le couplage des résultats spectroscopiques XPS et LEIS ont permis de

déterminer les épaisseurs des dépôts  $\text{MoO}_x$  (films et/ou agrégats) en fonction de la concentration en Mo. Le résultat le plus marquant est l'intégration du taux de recouvrement surfacique estimée par LEIS dans le calcul d'épaisseur des îlots de  $\text{MoO}_x$  à partir de l'intensité du signal XPS, permettant ainsi de valider simultanément les résultats obtenus par ces deux spectroscopies de surface.

Enfin, les performances catalytiques des différents systèmes catalytiques ont été évaluées pour la réaction d'oxydation ménagée du méthanol. De manière attendue, les systèmes modèles sur plaque de silicium ne présentent pas d'activité à faible température, en raison de la très faible surface spécifique développée par ces systèmes plans. Pour le catalyseur préparé par imprégnation, les résultats obtenus sont équivalents à ceux décrits dans la littérature. A basse température (433 K), il se forme principalement du DMM et du DME qui sont des produits de condensation attendus à faible taux de conversion (10-15 %). Par contre, le dépôt de la phase active par pulvérisation magnétron a permis de synthétiser des catalyseurs ayant des propriétés catalytiques inédites : à 423 K un rendement en DMM de 54 % contre seulement 5 % sur le catalyseur conventionnel. La différence de réactivité s'explique d'une part, par l'obtention d'un degré d'oxydation moyen du Mo plus faible par synthèse par pulvérisation magnétron que celui obtenu par synthèse par imprégnation et d'autre part, par une différence de morphologie des particules d'oxyde de molybdène qui influencerait sur l'évolution de la sélectivité. Cette première étude confirme donc l'importance du mode de synthèse des catalyseurs sur leurs propriétés physico-chimiques et catalytiques. Le mode de synthèse par pulvérisation magnétron est une voie prometteuse pour modifier la morphologie et le degré d'oxydation de la phase active. De plus, la quantité de phase active déposée n'est pas limitée par la solubilité de l'espèce précurseur. Il faut cependant noter que cette synthèse n'est pas encore totalement reproductible et que le contrôle des paramètres de dépôts sur poudre doit être amélioré (puissance, temps de dépôt et système d'agitation...).





## **Etude de l'influence de différents modes de synthèse sur la nature de la phase active de catalyseurs à base de molybdène : Caractérisation par couplage de spectroscopies XPS/LEIS/ToF-SIMS**

**Résumé:** L'optimisation des formulations catalytiques existantes passe par une meilleure compréhension, à l'échelle moléculaire et atomique, de la structure et de la nature des espèces actives à toutes les étapes de la synthèse, en fonction de la nature du support, pour ensuite d'expliquer leurs performances catalytiques. Afin d'obtenir les informations sur les propriétés physico-chimiques du catalyseur, les techniques spectroscopiques représentent des méthodes efficaces pour caractériser finement la nature de la phase active. Plus particulièrement les techniques d'analyse de surface, opérant sous ultra haut vide (UHV), telles que les spectroscopies électronique (XPS) et ioniques (LEIS, ToF-SIMS), permettent de ne sonder que l'extrême surface des matériaux, là où la réaction catalytique a lieu. Ce projet de recherche a un double objectif : l'étude de l'influence de différents modes de synthèse sur la nature de la phase active de catalyseurs à base de molybdène et l'étude de la synergie des techniques d'analyse pour comprendre les modes de croissance de la phase active d'un catalyseur hétérogène. Pour les synthèses, nous avons opté pour une approche catalyseur modèle préparé par spin-coating, imitant le mode de préparation conventionnelle par imprégnation, et une nouvelle méthode par voie physique, la pulvérisation magnétron, permettant de s'affranchir des limitations imposées par le milieu aqueux. Notre but a été de préciser la nature des espèces  $\text{MoO}_x$  dispersées à la surface du support par l'application du couplage de plusieurs spectroscopies d'analyse de surface XPS/LEIS/ToF-SIMS. Enfin, les performances catalytiques des différents systèmes ont été évaluées pour la réaction d'oxydation sélective du méthanol.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet CATARR INTERREG IV (Materia Nova, Université de Mons et Université Lille1).

**Mots-clés :** Catalyseurs à base de Mo, Catalyseurs modèles, Analyses de surface, Oxydation ménagée du méthanol, Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, Spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés, Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol

### **Study of the influence of the different preparation methods on the active phase nature of Mo-based catalysts: Combined XPS/LEIS/ToF-SIMS spectroscopies characterization**

**Abstract:** The optimization of existing catalytic formulations requires a better understanding, at the molecular and atomic level, of the structure and of the nature of the active species at all stages of the synthesis depending on the nature of the substrate, then to explain their catalytic performance. To obtain information on the physicochemical properties of the catalyst, spectroscopic techniques are appropriate and effective methods in order to characterize the nature of the active phase. Particularly surface analysis techniques, operating under ultra high vacuum (UHV), such as electronic (XPS) and ionic (LEIS, ToF-SIMS) spectroscopies used to probe the outermost surface of materials, where the catalytic reaction takes place. This research project has two objectives: the study of the influence of different preparation methods on the active phase nature of Mo-based catalysts and the study of the synergy of the surface analysis techniques to understand the growth patterns of the active phase of a heterogeneous catalyst. For synthesis, we opted for a model catalyst prepared by spin-coating, imitating the conventional preparation by impregnation and a new physical one by magnetron sputtering, to overcome the limitations from the aqueous environment. Our goal was to determine the nature of  $\text{MoO}_x$  species dispersed on the surface of the substrate by applying a combined XPS/LEIS/ToF-SIMS spectroscopic surface analysis. Finally, the catalytic performances of the different catalytic systems have been evaluated for the selective oxidation of methanol.

This work has been performed within INTERREG IV CATARR network (Materia Nova, Mons University and Lille1 University).

**Keywords:** Mo-based catalysts, Model catalysts, Surface analysis, Oxidation of the methanol, X-Ray photoelectron spectroscopy, Low Energy Ion Scattering spectroscopy, Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry