

# Thèse de doctorat

présentée à

L'Université Lille 1, Sciences et Technologies  
pour l'obtention du diplôme de doctorat

Discipline: Molécules et Matière Condensée

Unité de catalyse et chimie du solide (UCCS UMR 8181)

Par

Abdelali Zaki

ayant pour titre

**Développement de matériaux à porosité hiérarchisée  
pour le traitement catalytique de composés azotés  
dans l'eau**

Soutenue le 17 Novembre 2014 devant la commission d'examen composée de:

Mme. Florence Epron	Chargé de recherche CNRS	<b>Rapporteur</b>
Mme. Bénédicte Lebeau	Directeur de recherche CNRS	<b>Rapporteur</b>
M. Cuong Pham-Huu	Directeur de recherche CNRS	<b>Examineur</b>
M. Pascal Granger	Professeur	<b>Directeur de thèse</b>
M. Jean-Philippe Dacquin	Maître de conférences	<b>Co-encadrant</b>







## Résumé

L'objectif de cette étude est de rechercher les meilleures propriétés texturales de supports siliciques afin d'optimiser les performances catalytiques des solides Pt/SiO<sub>2</sub> pour l'hydrogénation catalytique des nitrites en phase aqueuse. Cette réaction constitue une étape clé dans le processus global d'élimination des nitrates dans l'eau en raison d'une toxicité supérieure des ions nitrites. Le contrôle de la sélectivité constitue notamment un verrou scientifique dans l'optimisation des propriétés du catalyseur en particulier pour éviter la formation de sous-produits tels que les ions ammonium. Au regard des travaux rapportés dans la littérature, l'importance de la porosité a été soulignée pour favoriser le transport de matière et en particulier éviter toute élévation de pH susceptible de favoriser la formation d'ions ammonium. En même temps, accroître l'accessibilité des sites de platine tout en maintenant un état de dispersion optimal permettrait également d'améliorer l'efficacité du catalyseur en conversion des nitrites. Pour atteindre cet objectif, des silices à porosité hiérarchisée sont élaborées à partir d'une méthode par double structuration permettant un contrôle des diamètres de pores à l'échelle macroporeuse et mésoporeuse. Les supports ont été ensuite imprégnés par un métal noble (platine) par voie humide, calcinés sous air, puis réduits sous hydrogène afin d'obtenir le caractère métallique du platine. Il a été montré que la combinaison d'un réseau macroporeux et mésoporeux bien structurés a permis d'une certaine façon de répondre à une partie des contraintes spécifiques de la réaction d'hydrogénation en augmentant les vitesses de diffusion des réactifs et produits tout en conservant une surface spécifique élevée favorable à la dispersion de la phase active.



## Sommaire

Sommaire .....	7
<b>Introduction générale</b> .....	13
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b> .....	19
I.1. Pollution de nitrates et nitrites .....	21
I.1.1. Sources et dangers de la pollution par les nitrates et les nitrites.....	21
I.1.2. Effets sanitaires .....	23
I.1.3 Réglementation actuelle.....	24
I.2. Technologies pour éliminer les nitrates en phase aqueuse .....	25
I.2.1 Voie physique .....	25
I.2.2. Voie biologique.....	26
I.2.3. Voie catalytique .....	26
I.3. Réduction de nitrates et nitrites par voie catalytique.....	28
I.3.1. Mécanisme de réaction .....	29
I.3.2. Facteurs influençant la réaction .....	32
I.3.2.1. Effet de CO <sub>2</sub> .....	33
I.3.2.2. Effet du traitement réducteur sous hydrogène .....	34
I.3.2.3. Effet de porosité.....	34
I.4. Synthèse de matériaux siliciques aux caractéristiques physico-chimiques contrôlées ..	37
I.4.1. Présentation du procédé sol-gel .....	37
I.4.1.1. Le procédé sol-gel .....	37
I.4.2. Les matériaux mésoporeux .....	41
I.4.3. Les matériaux macroporeux.....	49
I.4.6 Matériaux à porosité hiérarchisée .....	51
Références .....	57

<b>Chapitre II :Techniques expérimentales</b> .....	68
II.1. Diffraction de rayons X .....	70
II.2. La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).....	72
II.3. Microscopie Électronique.....	73
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	75
II.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET) .....	75
II.3.3. La Tomographie électronique.....	76
II.4. Diffusion dynamique de la lumière (DDL) .....	77
II.4.1. Principe de la technique.....	78
II.4.2 Analyse de distribution de taille .....	81
II.4.2.1. Méthode des cumulants .....	81
II.4.2.2. Méthode de distribution NNLS (non-negative least squares analysis).....	82
II.5. Analyses Thermiques (ATG/ATD) .....	82
II.6. Chimisorption d'hydrogène .....	83
II.7. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	84
II.8. Mesures de surface spécifique et de porosité par physisorption d'azote.....	86
II.8.1. Principe.....	86
II.8.2. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET .....	87
II.8.3. Interprétation générale des isothermes de physisorption.....	88
II.8.4. Courbe de distribution de la taille des pores calculée par la méthode BJH.....	89
II.9. La chromatographie ionique.....	90
<b>Chapitre III : Synthèse contrôlée de billes de polymère</b> .....	87
III.1. Introduction .....	89
III.2. Particules sphériques de taille supérieure à 100 nm.....	89
III.2.1. Polymérisation en émulsion sans agent émulsifiant.....	89

III.2.2. Description du montage expérimental.....	90
III.2.3. Protocole expérimental de synthèse des billes de polystyrène.....	91
III.2.4. Caractérisation des billes de polystyrène produite sans agent émulsifiant .....	92
III.2.4.1. Analyse par diffusion dynamique de la lumière (DDL).....	92
III.2.4.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	93
III.2.5. Influence du co-solvant sur la taille et la morphologie des particules .....	94
III.3. Particules sphériques de taille inférieures à 100nm .....	96
III.3.1. Polymérisation en émulsion avec surfactant .....	96
III.3.2. Etude des paramètres influençant la taille des billes.....	98
III.3.2.1. Effet de la température de réaction .....	98
III.3.2.2. Effet de la concentration du surfactant.....	101
III. 4. Etude du comportement thermique des billes .....	102
III.5 Conclusion.....	102
Références .....	104
<b>Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux siliciques à porosité hiérarchisée .....</b>	<b>107</b>
IV.1. Introduction.....	109
IV.2. Protocole de synthèse.....	110
IV.3. Choix de la température de calcination des silices à porosité hiérarchisée .....	111
IV.4. Influence du rapport massique Billes de Polymère:TEOS sur les propriétés physiques de la SBA-15 .....	113
IV.4.1. Caractérisation de la porosité .....	113
IV.4.1.1. Analyse de la macroporosité .....	113
IV.4.1.2. Analyse de la mésoporosité.....	115
IV.5. Optimisation du rapport Billes de polymère:TEOS .....	117
IV.6. Influence de la durée de vieillissement .....	122

Références .....	133
<b>Chapitre V : Performances catalytiques des catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub> à porosité hiérarchisée</b> .....	135
V.1. Introduction .....	137
V.2. Etude de la réduction catalytique des ions nitrite par l'hydrogène sur Pt/SiO <sub>2</sub> .....	139
V.2.1. Les Catalyseurs Pt/SiO <sub>2</sub> .....	139
V.2.1.1. Préparation des catalyseurs Pt/SiO <sub>2</sub> .....	139
V.2.1.2. Rappel des propriétés texturales des matériaux siliciques synthétisés.....	140
V.2.2. Propriétés des catalyseurs Pt/SiO <sub>2</sub> en réduction des nitrates en solution aqueuse par l'hydrogène.....	144
V.2.2.1. Optimisation des conditions opératoires de la réaction.....	145
V.2.2.1.1. Influence de la vitesse d'agitation : .....	145
V.2.2.1.2. Influence de la masse du catalyseur: .....	146
V.2.2.1.3. Influence de débit de gaz d'hydrogène et de l'introduction de CO <sub>2</sub> .....	147
V.2.2.2. Propriétés catalytiques des catalyseurs Pt supporté sur silice à porosité hiérarchisée.....	150
V.3. Evolution des propriétés physico-chimiques des catalyseurs Pt/SiO <sub>2</sub> au cours de la réduction des nitrites par l'hydrogène. ....	155
V.3.1. Evolution des propriétés texturales .....	155
V.3.1.1. Analyse structurale par diffraction de rayons X.....	155
V.3.1.2. Physisorption d'azote .....	156
V.3.1.3. Microscopie électronique en transmission .....	159
V.3.1.4. Caractérisation de surface par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX) .....	168
V.4. Conclusion.....	170
<b>VI. Discussion générale</b> .....	175

VI.1. Influence de la porosité sur la distribution des particules métalliques et leurs propriétés en réduction catalytique des nitrites .....	178
VI.2. Désactivation des catalyseurs Pt/SiO <sub>2</sub> .....	181
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>187</b>



# **Introduction générale**



Les nitrates sont une des principales causes de dégradation de la qualité des eaux souterraines et principalement des nappes phréatiques, plus vulnérables. Ils proviennent essentiellement de pollutions diffuses agricoles et ont causé la fermeture de nombreux captages d'eau potable depuis les années 1990. Malgré des teneurs stabilisés depuis 2004 au niveau national, cette évolution générale masque des disparités régionales. En effet, elles diminuent dans les nappes phréatiques de Bretagne où de très fortes teneurs persistent mais augmentent dans de nombreuses nappes du nord de l'Hexagone. L'élimination des nitrates et nitrites dans l'eau potable est donc primordial pour limiter leurs effets sur l'environnement et la santé humaine.<sup>1</sup> Actuellement, différents procédés pour leur traitement sont disponibles, tels que les procédés biologiques qui permettent de transformer les ions nitrate et nitrite en diazote grâce à l'action de bactéries « *dénitrifiantes* ». Toutefois, ce procédé ne s'applique pas à toutes les sources à traiter. Par exemple, il est proscrit dans le cas du traitement des eaux destinées à la consommation humaine en raison des risques bactériologiques encourus.<sup>2</sup> Les procédés physico-chimiques (osmose inverse, échange d'ions) sont efficaces pour stocker ces composés azotés mais ne permettent pas de les éliminer. Leur faible spécificité et les coûts induits dans leur mise en œuvre rendent ces technologies peu attrayantes. Le procédé catalytique peut être une alternative aux technologies existantes. Sa faisabilité peut limiter de façon significative les coûts induits par son développement à grande échelle. Au regard des avantages procurés par cette option, nous avons étudié la réduction des nitrites en orientant nos recherches plutôt vers l'optimisation des propriétés texturales et structurales du matériau catalytique.

Plusieurs travaux à l'échelle du laboratoire ont étudié les facteurs influençant l'élimination catalytique des ions nitrate et nitrite tels que la nature de support catalytique, le pourcentage et la nature du métal précieux imprégné sur le support, la méthode d'imprégnation mise en œuvre et la nature de l'agent réducteur utilisé pour la réduction catalytique. Le caractère triphasique de la réaction catalytique engendre des problèmes de limitations associées à la diffusion des réactifs et leur accès aux sites actifs dans la structure poreuse des supports utilisés. Quelques équipes de recherche<sup>3</sup> ont essayé d'améliorer l'efficacité des catalyseurs, par exemple, en diminuant la distance de diffusion au niveau du support catalytique pour favoriser l'exposition des sites actifs à l'hydrogène et s'affranchir des gradients de concentration en réactif et produit dans le milieu poreux. Cette méthodologie a permis notamment de diminuer la production des ions ammonium corrélativement à une augmentation de l'activité catalytique.

Ce travail avait donc pour objectif de mettre au point de nouveaux matériaux siliciques à porosité hiérarchisée valorisables comme supports de phases actives pour la réduction des nitrites en diazote par l'hydrogène en phase aqueuse. Deux volets ont été examinés, reliés à l'amélioration des vitesses de diffusion dans le réseau poreux de la silice et dans l'optique de moduler la distribution de la phase active en fonction des propriétés texturales du support. Concernant le premier point, nous avons opté pour de nouvelles méthodologies de la synthèse de façon à ouvrir la structure mésoporeuse des matériaux et y associer un réseau de macropores. Par la suite, les effets de la porosité et de l'organisation structurale sur l'activité catalytique ont été étudiés. Le mémoire est organisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre fait un état de l'art sur les différentes technologies mises en œuvre pour la réduction des teneurs en nitrites et nitrates dans l'eau. L'accent sera tout d'abord mis sur les procédés catalytiques qui se singularisent par leur flexibilité par rapport aux voies conventionnelles d'élimination des ions nitrate et nitrite via des procédés biologiques et physico-chimiques. Les méthodologies et mécanismes généraux de synthèse de matériaux poreux seront ensuite examinés dans une seconde partie.

Le second chapitre sera consacré à la description des protocoles expérimentaux et des différentes techniques d'analyse qui seront mises en œuvre pour la caractérisation des propriétés massiques et surfaciques des solides. Les schémas fonctionnels des dispositifs expérimentaux pour l'étude de la réaction catalytique y seront également détaillés.

Le troisième chapitre exposera la méthode adaptée pour la synthèse de billes de polymère par polymérisation en émulsion. Ces gabarits sont seront utilisées comme agent structurant pour générer des macropores dans le réseau poreux. L'influence de quelques paramètres opératoires lors de leur synthèse, tels que, la température et la concentration en surfactant sur leur taille et leur homogénéité sera présentée.

Le quatrième chapitre relatara la synthèse de matériaux siliciques par double structuration basée sur la technique sol-gel pour obtenir des silices à porosité hiérarchisée. Les paramètres opératoires seront optimisés de façon à aboutir à la meilleure organisation possible de la structure poreuse. Les paramètres étudiés seront principalement la taille des billes de polymère, le rapport entre l'agent structurant et l'agent texturant et la durée de vieillissement.

Dans le cinquième chapitre, les matériaux préparés en chapitre IV seront imprégnés avec une faible quantité de platine afin d'obtenir une bonne dispersion métallique (1% de platine en masse de catalyseur). Les propriétés catalytiques seront étudiées en réacteur fermé. Nous tenterons de relier les propriétés catalytiques aux propriétés physico-chimiques notamment celles caractérisant la phase active. Ceci nous amènera à discuter l'origine de la désactivation reliée aux propriétés initiales du solide et à la nature de l'interaction catalyseur/milieu réactionnel après une étude de l'effet d'organisation structurale sur l'activité catalytique.

Avant de conclure une discussion générale permettra de mettre en lignes la force de ce travail et de le mettre en perspective au regard des travaux menés sur le sujet.

### **Références :**

- 1.Constantinou, C. L., Costa, C. N. & Efstathiou, A. M. Catalytic removal of nitrates from waters. *Catal. Today* **151**, 190–194 (2010).
- 2.Lecloux, A. Chemical, biological and physical constrains in catalytic reduction processes for purification of drinking water. *Catal. Today* **53**, 23–34 (1999).
- 3.Franch, C., Lammertink, R. G. H. & Lefferts, L. Partially hydrophobized catalyst particles for aqueous nitrite hydrogenation. *Appl. Catal. B Environ.* **156-157**, 166–172 (2014).



## **Chapitre I : Etude bibliographique**



## I.1. Pollution de nitrates et nitrites

### I.1.1. Sources et dangers de la pollution par les nitrates et les nitrites

Les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) et les nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) sont des ions présents de façon naturelle dans l'environnement. Lorsque les concentrations de ces composés excèdent les besoins de la végétation, ceux-ci migrent facilement dans les nappes phréatiques à cause de leur grande solubilité. Ils sont le résultat d'une oxydation (nitrification) de l'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), présent dans l'eau et le sol et issu de la décomposition des déchets végétaux et animaux. L'ion ammonium est oxydé en nitrites par les bactéries de type nitrosomona, puis en nitrates par les bactéries du genre nitrobacter. Ces bactéries existent particulièrement dans les sols pollués contenant des composés azotés, les eaux usées et l'eau douce. Les réactions suivantes et la figure I.1 illustrent les réactions d'oxydation des ions ammonium en ions nitrite et nitrate.<sup>1</sup>

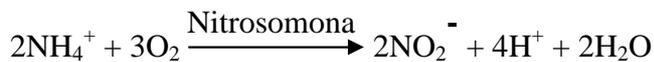


Figure .I. 1 : Cycle de l'azote dans la nature<sup>1</sup>

En France, la présence de nitrates et nitrites dans les eaux continentales provient majoritairement de l'agriculture (55%), suite à l'épandage de doses massives d'engrais azotés et de lisier (effluents d'élevage). Le reste est issu des rejets des collectivités locales (35 %) et de l'industrie

(10 %), les nitrates sont utilisés dans l'industrie chimique comme agents oxydants et agents de conservation, les nitrites sont beaucoup utilisés comme agents de conservation.

Cette pollution a débuté à la fin des années 1950 et n'a fait qu'augmenter jusqu'à aujourd'hui. Alors qu'en absence de contamination, la teneur en nitrates des eaux souterraines varie entre 0,1 et 1 milligramme par litre d'eau, elle dépasse souvent 50 milligrammes par litre pour une eau polluée. Cette concentration limite est retenue par l'Organisation Mondiale de la Santé pour définir une eau potable. L'essentiel de cette pollution est dû à la différence entre les apports en nitrates sous forme d'engrais et ce qui est consommé par les plantes. En France, Selon un rapport de l'institut français de l'environnement, la présence de nitrates est inégalement répartie sur l'ensemble du territoire. La France apparaît alors divisée en deux parties:

- Le quart-nord-ouest, avec une eau de qualité médiocre où le taux de nitrates est élevé.
- Les zones montagneuses, Massif central, Alpes et Pyrénées, les littoraux aquitains et méditerranéens, la Corse et une partie du Nord-Est de la France affichent des concentrations moyennes inférieures à 10 mg/L à l'exception des régions de culture intensive du Sud-ouest.<sup>2</sup>

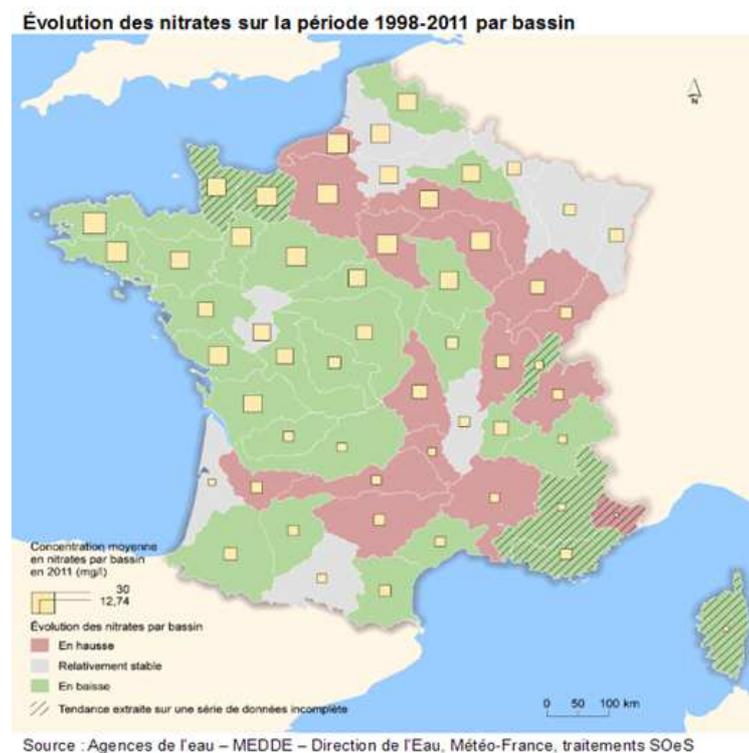


Figure I. 2 : Carte de la pollution de l'eau par les nitrates en France <sup>3</sup>

**Tableau 1 : Concentration moyenne en nitrates dans les cours d'eau en 2011<sup>2</sup>**

	Nb total de points de mesure		Concentration moyenne en nitrates dans les cours d'eau en 2011									
			Moins de 10 mg/l		Entre 10 et 25 mg/l		Entre 25 et 40 mg/l		Entre 40 et 50 mg/l		Plus de 50 mg/l	
	Nb	%	Nb	%	Nb	%	Nb	%	Nb	%	Nb	%
France métropolitaine	5095	100,0%	2383	46,8%	1924	37,8%	637	12,5%	100	2,0%	51	1,0%

La pollution par les nitrates et les nitrites est un problème complexe car ils constituent des nutriments pour les plantes, et sont aussi également consommés par les bactéries et champignons terrestres. Le reste qui n'est pas consommé par les plantes, est stocké sous forme de matières organiques et aussi peut être libéré par les eaux de ruissellement et d'infiltration.

La pollution actuelle des nappes souterraines provient de la production de nitrates par la matière organique morte des sols, c'est-à-dire des nitrates épandus les années précédentes et stockés. Un arrêt immédiat de la fertilisation du sol ne montre un effet qu'après plusieurs années. La pollution des eaux par les nitrates et nitrites présente un double risque car ils contribuent avec les phosphates, à modifier l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant des phénomènes d'eutrophisation.<sup>4,5</sup> Par ailleurs, les nitrates ingérés en trop grande quantité peuvent avoir des effets toxiques sur la santé humaine<sup>6</sup>.

### **I.1.2. Effets sanitaires**

La toxicité des nitrates résulte essentiellement de leur réduction en nitrites provoquant la formation de méthémoglobine dans l'organisme, d'une part, et de leur contribution possible à la synthèse endogène de composés de type nitrosamine, d'autre part, qui peut causer différentes maladies.

#### a. Maladie des bébés bleus :

Sous l'action des nitrites, l'hémoglobine se transforme en méthémoglobine qui bloque le transport de l'oxygène. Les tissus et les muqueuses se colorent alors en bleu, ce qui donne son nom à la « maladie bleue ». Ce sont surtout les fœtus et les nourrissons qui y sont sensibles pour plusieurs raisons:

◆ Le caractère acide de leur estomac qui contient une flore bactérienne favorisant la transformation de nitrates en nitrites.

- ◆ La déficience en enzyme qui transforme l'hémoglobine en méthémoglobine.<sup>7</sup>
- ◆ La transformation facile de l'hémoglobine fœtale en méthémoglobine.
- ◆ La consommation en eau, par rapport à leur poids, qui est plus importante que celle des adultes.

b. Cancer des intestins et de l'estomac

Dans l'estomac, les nitrites s'associent aux amines présentes dans la viande et le poisson pour donner des nitrosamines. Ces substances peuvent, à long terme, provoquer le cancer de l'estomac ou des intestins.

### **I.1.3 Réglementation actuelle**

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et la commission européenne ont fixé entre 0 et 3,65 milligrammes de nitrates par kg la dose journalière admissible (DJA) pour l'homme. Pour un individu de 70 kg, cela correspond à 255 mg de nitrates par jour. A titre de comparaison, l'OMS estime entre 120 et 300 mg la dose journalière ingérée quotidiennement par un adulte Européen pour limiter les risques sanitaires de nitrates et nitrites.<sup>8,9</sup>

La norme européenne a fixé une concentration limite de nitrates à 50 mg/L en fonction des risques encourus par les catégories de population les plus vulnérables (nourrissons et femmes enceintes), sur la base des recommandations de l'OMS. La valeur guide maximale de l'OMS pour les teneurs en nitrate dans les eaux de consommation est également de 50 mg/L. En France, Un arrêté du 11 janvier 2007, adopté par le Ministre chargé de la santé publique fixe les concentrations maximales en nitrates dans l'eau alimentaire du robinet à 50 mg/L.<sup>10</sup> La valeur guide recommandée par l'Europe est de 25mg/L pour évaluer la qualité des eaux de surfaces des lacs ou rivière. Le tableau suivant résume les teneurs maximales des composés azotés nitrate, nitrites et ammonium présents dans l'eau potable selon les normes françaises

**Tableau 2 : Les normes admises en France en composés azotés dans l'eau potable<sup>10</sup>**

Composés azotés	Normes française (mg/L)
Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	0,1
Nitrites (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	0,5

Nitrates (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	50
--	----

## **I.2. Technologies pour éliminer les nitrates en phase aqueuse**

L'élimination des nitrates et nitrites dans l'eau potable est un traitement primordial pour protéger l'environnement et la santé humaine. Il existe trois voies permettant d'éliminer les nitrates : Les voies physique, biologique et catalytique.<sup>11,12</sup>

### **I.2.1 Voie physique**

#### ***a- Echange d'ions***

Le procédé par échange d'ions nécessite le passage de l'eau nitratée à travers une résine échangeuse d'anions.<sup>13</sup> Les contre-ions de ces groupements anioniques (ions chlorures ou bicarbonates) sont échangés aux ions nitrate en solution, jusqu'à saturation de la résine. La résine saturée est ensuite régénérée par passage d'une solution concentrée de chlorure de sodium ou de bicarbonate de sodium. Après rinçage avec l'eau propre, le lit est remis en service.<sup>14,15,16</sup>

Le procédé d'échange d'ions est limité par deux problèmes majeurs. Premièrement, il n'existe pas une résine d'une haute sélectivité pour les ions nitrate par rapport aux autres ions couramment présents dans l'eau. Deuxièmement, il est nécessaire de disposer d'un régénérant approprié de la résine, pour que l'élimination du régénérant ne devienne pas un problème en soi.<sup>17,18</sup>

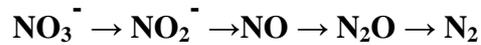
#### ***b- Osmose inverse :***

L'osmose inverse est une technologie membranaire largement appliquée dans la désalinisation des eaux, pour la production d'eau potable. Le traitement est réalisé dans un système où l'eau brute s'écoule le long de la membrane de l'osmose inverse, les membranes utilisées sont en acétate de cellulose, en polyamide et en composites. L'eau traitée avec une dilution des autres sels présents passent à travers la membrane, et le concentré de nitrates est retenu et évacué séparément.<sup>19,20</sup>

L'inconvénient de ce procédé est qu'il nécessite un prétraitement afin d'éviter la déposition des matériaux solubles, de la matière organique en suspension, des particules colloïdales et d'autres contaminants qui causent l'entassement et la détérioration de la membrane avec le temps.

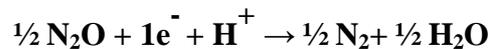
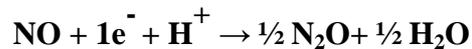
### I.2.2. Voie biologique

Le traitement biologique permet de convertir les ions nitrate et nitrite en azote par l'utilisation des bactéries « dénitrifiantes » selon la réaction décrite dans schéma I.1. La dénitrification biologique peut être effectuée par voie autotrophe et hétérotrophe.<sup>21,22</sup>



**Schéma I.1 : Les étapes de conversion de nitrates en gaz d'azote par traitement biologique.**

La dénitrification hétérotrophe nécessite un environnement riche en carbone organique et en électrons qui sont fournis par des sources de carbone solubles (le saccharose, le méthanol, l'éthanol) ou insolubles (huile végétale, des substrats organiques naturelles) dans lequel les bactéries spécifiques utilisent les ions nitrate ou nitrite comme accepteurs finaux d'électrons, ce qui entraîne la réduction de ces composés solubles dans l'eau en azote. Les réactions qui ont lieu dans cette réaction sont :



La dénitrification autotrophe, basée sur une source de carbone minéral (CO<sub>2</sub>), implique le soufre ou l'hydrogène comme donneurs d'électrons pour la chaîne métabolique des bactéries de genre Bacillus, Paracoccus et Pseudomonas qui permettent de convertir les nitrates et les nitrites.<sup>23</sup>

Le procédé biologique possède des inconvénients car il est coûteux, et ne permet ni le traitement de teneurs variables en nitrates, ni celui de traces. De plus, il est proscrit pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine, du fait des risques bactériologiques.

### I.2.3. Voie catalytique

La réduction catalytique de nitrates en azote en présence d'hydrogène comme agent réducteur est le procédé qui présente un minimum d'inconvénients.<sup>24</sup> Cette réaction s'effectue en milieu triphasique (gaz /liquide / catalyseur solide) et permet de convertir les ions nitrates et nitrites en azote ce qui répond à la question de respect d'environnement. C'est une méthode moins coûteuse comparée aux autres méthodes décrites précédemment, le tableau 3 donne une comparaison entre les différentes méthodes d'élimination de nitrates. Néanmoins, le caractère triphasique de la méthode par réduction catalytique engendre limitations liées à la diffusion des réactifs et l'accès

aux sites actifs des catalyseurs. Cependant le principal problème demeure le contrôle de la sélectivité de la réaction, qui doit impérativement éviter une hydrogénation successive vers la production des ions ammonium  $\text{NH}_4^+$ . En effet, ceux-ci présentent une toxicité supérieure à celle des nitrates. Cette grande sélectivité en azote, sans production d'ammonium est actuellement très difficile à obtenir sur des catalyseurs hétérogènes conventionnels. C'est la raison pour laquelle le développement de nouveaux matériaux catalytiques est requis, pour avoir des matériaux capables de réaliser la réaction de réduction avec une faible sélectivité en ammonium. Le développement et l'utilisation de nanomatériaux poreux structurés sont en pleine expansion pour les applications de traitement des eaux potables. La réduction catalytique et les différents catalyseurs utilisés seront détaillés dans les parties suivantes.

**Tableau 3 : Comparaison entre les différentes technologies d'élimination de nitrates dans l'eau potable.**<sup>15</sup>

caractéristiques	Technologie			
	Echange d'ions	Osmose inverse	Dénitrification biologique	Réduction catalytique
Devenir de nitrates	Adsorbés et concentrés	Concentrés dans les déchets	Transformés en $\text{N}_2$	Transformés en $\text{N}_2$
Déchets	Sels dissous	Sels dissous	Bactéries	Pas de déchets
Additifs chimiques	Chlorure de sodium	Acide sulfurique	L'éthanol et l'acide phosphorique	Hydrogène
Pourcentage de l'efficacité en eau pure	85-98%	75-80%	98%	98-100%
Consommation d'énergie	basse	Elevée	moyen	basse
Type d'opérations	Régénération périodique	continue	continue	continue

Sélectivité	faible	Faible	élevé	élevé
Coût indicatif (e/m <sup>2</sup> )	0.15-0.25	0.4-0.6	0.2-0.3	0.25-0.55

### **I.3. Réduction de nitrates et nitrites par voie catalytique**

La réduction catalytique nécessite l'apport d'un agent réducteur qui peut être l'hydrogène ou l'acide formique et un catalyseur métallique. Les métaux les plus souvent utilisés sont le palladium<sup>25,26</sup>, le platine<sup>27</sup> et le ruthénium<sup>28-29</sup>. Ces métaux sont capables de rompre la liaison entre deux atomes d'hydrogène par adsorption dissociative et sont de plus protégés contre la formation d'hydroxyde et d'oxydes métalliques dans l'eau. D'autre part, l'activité et la sélectivité envers la production d'azote dépendent essentiellement de la nature du métal, qui peut se présenter sous plusieurs formes monométalliques et bimétalliques.

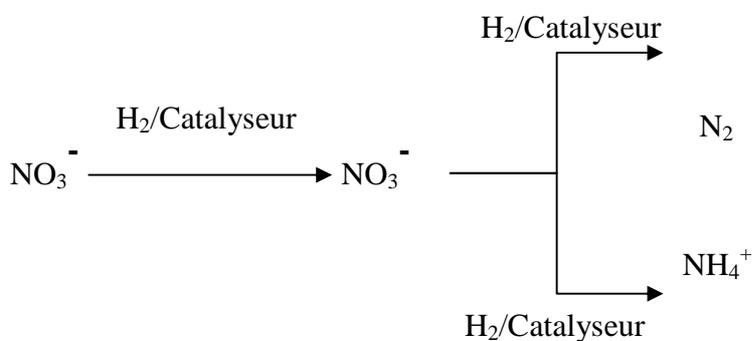
Les catalyseurs monométalliques (Pd, Pt)<sup>30</sup> se montrent actifs seulement pour la réduction des nitrites<sup>31</sup>. L'utilisation d'un métal noble se justifie par ses propriétés catalytiques d'hydrogénation. Par ailleurs, son activité vis-à-vis de la réduction des ions nitrate étant faible, il est alors nécessaire de faire appel à un second métal facilement oxydable (l'indium, le cuivre ou l'étain)<sup>32-35</sup> pour promouvoir la conversion des ions nitrate en nitrite.

Selon la sélectivité du catalyseur, différentes voies d'hydrogénation des nitrates en nitrites peuvent être rencontrées.<sup>30</sup>



### I.3.1. Mécanisme de réaction

En 1989, Vorlop et al<sup>36,37</sup> ont rapporté pour la première fois la réduction catalytique des nitrates en azote en utilisant des catalyseurs bimétalliques en présence d'un agent réducteur. L'hydrogénation des nitrates peut être décrite par deux réactions consécutives dans laquelle les ions nitrates sont réduits préalablement en nitrites sur un site bimétallique, puis les nitrites sont réduits sur un site monométallique soit en azote soit en ions ammonium dont la toxicité est supérieure au réactif de départ (schéma I.2).<sup>34</sup> Leur étude a conclu qu'après la transformation des nitrates en ions nitrite sur le site bimétallique, le composé intermédiaire ne peut réagir une seconde fois sur le site bimétallique (figure I.3), par conséquent le nitrite sera adsorbé sur le site monométallique puis réduit au produit final.



**Schéma I.2 : Voies de réduction de nitrites et nitrates proposé par Vorlop et al.**

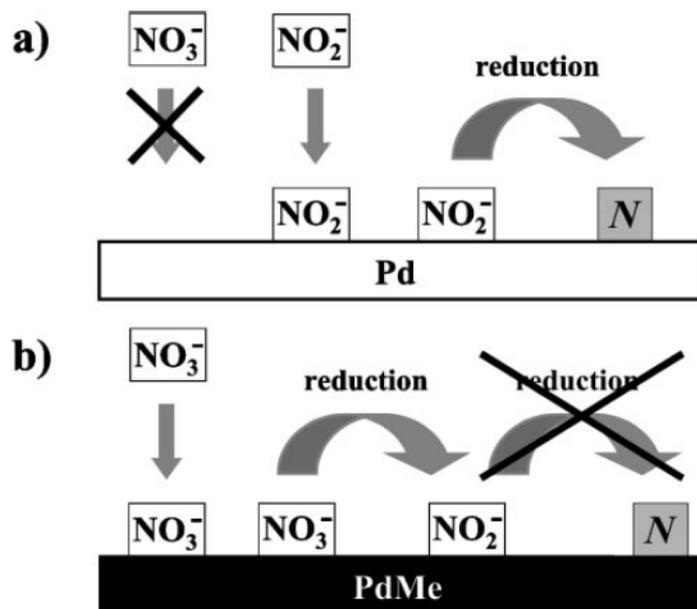


Figure .I. 3 : Mécanisme proposé par Vorlop et al. pour les réductions successives des nitrates en azote ou ammonium<sup>38</sup>

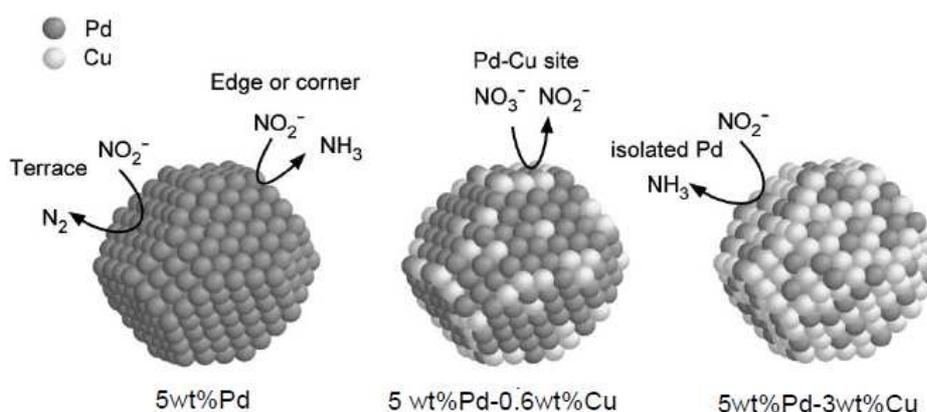
Cette réaction peut mener à différents produits intermédiaires (tableau.4).

Tableau 4 : Les produits intermédiaires de la réaction de réduction de nitrates.<sup>38</sup>

Nombre d'oxydation	Formule	Nom	Remarque
+5	$\text{NO}_3^-$	Nitrate	Substrat
+4	$\text{NO}_2$	Dioxyde d'azote	Intermédiaire possible
+3	$\text{NO}_2^-$	Nitrite	Intermédiaire
+2	$\text{NO}$	Oxyde nitrique	Intermédiaire probable
+1	$\text{N}_2\text{O}$	Oxyde nitreux	Intermédiaire
0	$\text{N}_2$	Azote	Produit
-1	$\text{NH}_2\text{OH}$	Hydroxyle d'amine	Produit à $\text{pH} < 4$
-2	$\text{N}_2\text{H}_2$	Hydrazine	-

A partir des travaux de Vorlop, de nombreuses équipes ont continué à étudier le mécanisme d'hydrogénation catalytique des nitrates et nitrites.

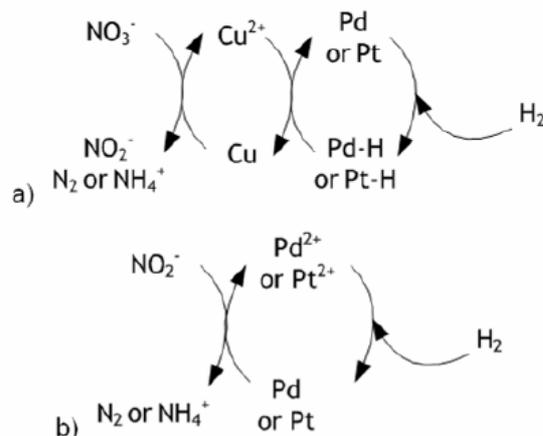
Une étude effectuée par Yoshinaga et al.<sup>39</sup> montre que la réduction des nitrites a un rôle important sur la sélectivité de la réduction des nitrates. Les ions nitrates sont activés sur les sites Pd-Cu pour former les ions nitrites, et par suite les ions nitrites sont réduits sur les sites de Pd. Ces auteurs ont suggéré que la réaction pouvait être sensible à la structure du catalyseur. En effet, les atomes de palladium de faible coordination dans les microcristallites présenteraient des activités intrinsèques très supérieures pour l'hydrogénation profonde de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> conduisant à la formation des ions ammonium. En revanche, la formation de diazote serait promue par des microcristallites de Pd constituées d'atomes de coordination plus élevée pour lesquels l'activité en hydrogénation serait plus faible. Lorsque des atomes de cuivre sont préférentiellement déposés sur les arêtes ou sommets de sites de Pd dans les catalyseurs Pd-Cu/C (figure I.4), la formation des ions ammonium diminue et permet d'augmenter la sélectivité de formation en diazote. Finalement, ces auteurs ont conclu que la sélectivité en N<sub>2</sub> est modifiée aux faibles concentrations en cuivre par le dépôt sélectif du cuivre sur les sites non sélectifs de Pd dont le nombre de coordination est plus faible en surface et aussi aux fortes teneurs en cuivre par l'isolement des sites palladium.



**Figure I. 4 Modèles de particules de Pd et Pd-Cu proposé par yoshinaga et al.<sup>39</sup>**

Un autre mécanisme de réduction des nitrates sur un catalyseur bimétallique a été proposé par Epron et al.<sup>40</sup>, avec une étape supplémentaire proposée par Barrabés et al.<sup>41</sup> pour la réduction des ions nitrite. En étudiant le système bimétallique Pt-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ses performances en termes

d'activité et de sélectivité pour une teneur métallique en platine de 1%, les auteurs rapportent que les nitrates sont réduits en nitrites par le métal promoteur (le cuivre). Le cuivre étant oxydé à l'issue de cette réaction, il se désactive entraînant une baisse du rendement du catalyseur. Le rôle du métal noble est d'activer l'hydrogène, ce qui réduit le métal promoteur. Ces travaux ont permis de mettre à jour que le métal noble seul ne présente aucune activité de réduction des nitrates, mais il est efficace pour la réduction des nitrites. Le rôle du cuivre en tant que deuxième métal est attribué à sa capacité d'interagir avec les ions nitrates contrairement au palladium.



**Figure I. 5 : Proposition de mécanisme de réduction des nitrates et nitrites.**

### **I.3.2. Facteurs influençant la réaction**

Plusieurs études ont montré que l'activité et la sélectivité en réduction catalytique des nitrates sont influencées par différents facteurs comme les conditions opératoires de la réaction, la méthode de préparation des catalyseurs, la méthode d'introduction du métal noble, le type de catalyseurs supportés et la nature du support. Il est rapporté que pour une concentration initiale en nitrate de 100 mg/L, une sélectivité pour l'azote de 82% a été trouvée en utilisant des catalyseurs supportés Pd-Cu et que cette valeur pourrait être encore augmentée en réalisant la réaction avec une concentration d'hydrogène inférieure.<sup>38</sup> La réduction des nitrates est perturbée par la présence d'autres ions dans l'eau, en raison de l'adsorption compétitive des ions sur les sites actifs métalliques<sup>42,43,44</sup> conduisant à la diminution de l'activité catalytique. Les espèces organiques dans les eaux souterraines sont responsables de la diminution des performances catalytiques et la désactivation irréversible du catalyseur. Les ions chlorures dans les eaux souterraines provoquent également la diminution de l'activité et de la sélectivité, mais les effets de  $\text{Cl}^-$  sont réversibles. Les ions et cations sulfates, y compris  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{K}^+$ , ont peu ou pas d'effet sur les performances catalytiques du catalyseur Cu-Pd/C. Pintar et al<sup>44</sup> indique que la dureté permanente de l'eau potable ne représente aucun effet inhibiteur sur de l'élimination de

nitrate ou sur la sélectivité de la réaction. D'autre part, il a été suggéré que la présence d'oxygène dans l'alimentation du gaz réducteur entraîne une remarquable amélioration de la sélectivité en azote durant le processus.

### 1.3.2.1. Effet de CO<sub>2</sub>

Prusse et al.<sup>37</sup> ont démontré que les catalyseurs utilisant les couples métalliques Pd-Sn et Pd-Au peuvent être beaucoup plus efficaces pour la réduction des nitrates que les catalyseurs Pd-Cu. Ils présentent un nouveau concept en introduisant l'acide formique comme agent réducteur à la place de l'hydrogène, qui est transformé *in situ* en H<sub>2</sub> et en CO<sub>2</sub> (Figure I.6).<sup>45</sup> Le principal avantage de l'acide formique par rapport à l'hydrogène est que les ions hydroxyde formés au cours de la réduction des nitrates sont neutralisés à la surface du catalyseur par CO<sub>2</sub> formé au cours de la décomposition de l'acide formique pour maintenir l'électroneutralité de la réaction. L'utilisation d'un mélange H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, où H<sub>2</sub> sert de réducteur et CO<sub>2</sub> de tampon, est utile dans une certaine mesure, mais il s'est avéré être beaucoup moins efficace par rapport à l'utilisation d'acide formique. Néanmoins, l'hydrogène est exclusivement utilisé comme agent réducteur dans toutes les études de laboratoire.

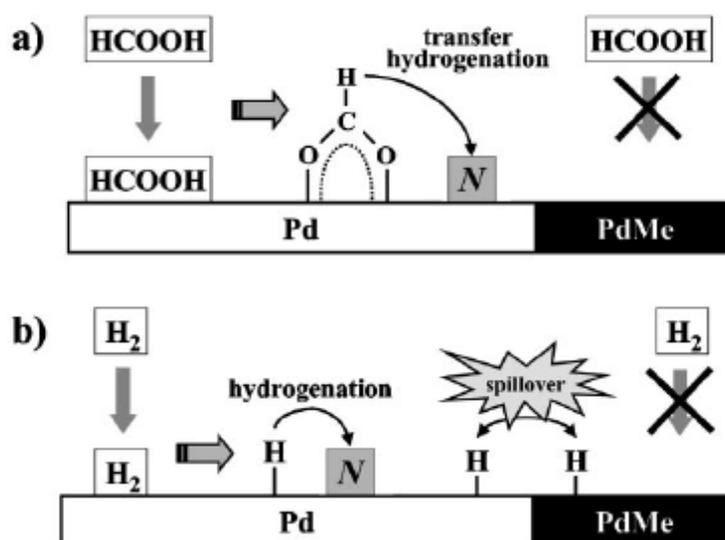


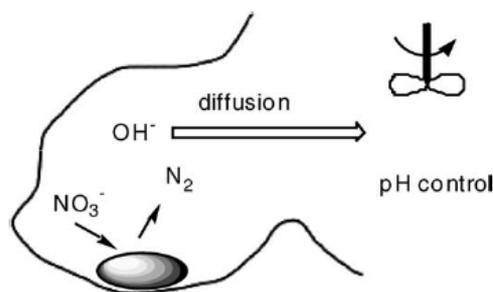
Figure I. 6 : Réactivité du catalyseur en présence de l'acide formique(a) et de l'hydrogène (b)

### 1.3.2.2. Effet du traitement réducteur sous hydrogène

Epron et al.<sup>27</sup> ont étudié l'influence des prétraitements de réduction, à température ambiante ou à 400 °C, dans un catalyseur de Pt-Cu bimétallique supporté sur alumine. Ils ont conclu que l'activité catalytique pour la réduction des nitrates dans l'eau dépend de la distribution Pt et Cu sur la surface du catalyseur, qui est fortement influencée par les conditions du prétraitement. Dans un autre ouvrage, Sà et al.<sup>47</sup> ont étudié l'influence de la température de réduction sur les performances des catalyseurs Pd-Cu supporté sur alumine, et ils ont également observé des changements significatifs dans l'activité catalytique. Gavagnin et al.<sup>48</sup> ont rapporté que ZrO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub> peuvent être utilisés comme supports pour Pd-Cu dans la réduction de nitrates et les activités et les sélectivités du catalyseur peuvent être améliorées en diminuant la température de réduction. Gao et al.<sup>49</sup> ont observé que les catalyseurs Pd-Cu supportés sur le dioxyde de titane et traités à haute température (600 °C) présentent une activité plus faible que les catalyseurs non traités thermiquement, probablement à cause de l'agrégation des espèces métalliques actives causés par le traitement à haute température. Il a également été rapporté que la méthode de préparation par réduction catalytique conduit à des catalyseurs plus actifs par rapport à celles qui résultent de méthodes classiques telles que la co-imprégnation ou l'imprégnation successive.<sup>40</sup>

### 1.3.2.3. Effet de porosité

Pendant la réaction catalytique, il y a une production d'ions OH<sup>-</sup> qui entraînent une augmentation conséquente du pH de la solution, inhibant la conversion des nitrates en azote. Les travaux d'Arino et al.<sup>30</sup> ont montré que le contrôle du pH est lié à la maîtrise des phénomènes de diffusion. Les ions hydroxydes produits doivent diffuser dans les pores du catalyseur vers la solution dans laquelle le pH est régulé. Plus les pores sont petits, plus la diffusion est difficile, les pores devenant saturés en ions hydroxydes ne permettent plus la production d'azote. Pour résoudre ce problème il est préférable d'utiliser des supports catalytiques avec une taille de pores plus larges.<sup>50</sup>



**Figure I. 7 : Problème de diffusion lié aux des ions hydroxyde dans la solution.**

Au regard du tableau V, de nombreux supports ont été étudiés pour la réaction d'hydrogénation des nitrates, comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>46,56,51,57,58</sup>,  $\text{ZrO}_2$ <sup>58</sup>, charbon actif<sup>59,39,25</sup>,  $\text{SnO}_2$ <sup>30,48</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>60,49</sup>,  $\text{CeO}_2$ <sup>61,62,63</sup> et  $\text{SiO}_2$ <sup>52</sup>. Due à la variété de leur nature chimique, qui peut influencer les propriétés des nanoparticules métalliques supportées, des facteurs tels que l'interaction métal-support et l'acido-basicité requiert une attention particulière et peuvent potentiellement cacher le rôle joué par les propriétés physiques du support. Dans notre cas, le choix du support de catalyseur s'est porté sur la silice. Son inertie chimique, par rapport aux supports réductibles peuvent se révéler bénéfiques pour étudier l'impact réel des propriétés physiques du support sur la réaction catalytique. L'augmentation de la surface spécifique du support silicique par l'introduction de porosité interne est bien connu et confère une augmentation de la dispersion de la phase active lorsque les particules métalliques sont déposés après la préparation du support.

**Tableau 5 Principaux catalyseurs utilisés pour l'élimination de nitrates en phase aqueuse.**

Réf	Catalyseur (wt%)	Masse utilisée (g)	C <sub>NO<sub>3</sub></sub> - (mg/L)	Conditions du test catalytique	Débit de gaz (mL/min)	Conversions
[39]	5%Pd-0.3%Cu/SiO <sub>2</sub> Pd-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pd-Cu/ZrO <sub>2</sub> Pd-Cu/carbone actif	1.00	200	En système continu V= 39mL/h T= 60°C pH= 5,3 durée= 6h	H <sub>2</sub> = 84	95.5% 45.7% 84.7% 97.1%
[37]	5%Pd-1.25%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%Pd-1.25%Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.00-2.00	100	Semi batch V= 500ml Agitation=500 tour/min T= 10°C pH=5	H <sub>2</sub> = 50mL/h	100%
[48]	4,9%Pd-1,5%Cu/ZrO <sub>2</sub> 5%Pd-1,5%Cu/SnO <sub>2</sub>	0.04	100	Semi batch V= 70mL T= 25°C	H <sub>2</sub> = 120mL/min H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 1/8	100%
[51]	4.4%Pd-1,21%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%Pd-1,21%Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	100	Semi batch V= 750mL T= 25°C Agitation=500 tour/min Durée= 4h	H <sub>2</sub> = 90mL/min CO <sub>2</sub> = 90mL/min	100%
[38]	5%Pd-1.25%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%Pd-1.25%In/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%Pd-1.25%Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.00-2.00	100	Semi batch V= 750mL T= 10°C Agitation=500 tour/min Durée= 4h	H <sub>2</sub> = 50mL/min 0.2M HCl	50%
[52]	5%Pd-1,5%Sn/SiO <sub>2</sub>	0.06	100	Semi batch V= 100mL T= 25°C Durée= 3h	H <sub>2</sub> = 250mL/min H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> =1	75%
[53]	0,9%Pd-0,32%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.00	100 360	Semi batch V= 200mL T= 25°C Agitation=700 tour/min	H <sub>2</sub> = 100mL/min H <sub>2</sub> 100% H <sub>2</sub> 70%- Air 30%	90%
[40]	Pt-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.80	100	Semi batch V= 100mL T= 10°C Agitation=500 tour/min Durée=	H <sub>2</sub> = 180mL/min	100%
[54]	15,96%Pd-4,02%Cu/TiO <sub>2</sub>	0.10	100	batch V= 100mL T= 30°C Durée= 30min	H <sub>2</sub> = 150mL/min	90%
[55]	1,5%Cu- 5,1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.85	90	Batch V=650mL Agitation=500tour/min	H <sub>2</sub> =500mL/min	80%

## **I.4. Synthèse de matériaux siliciques aux caractéristiques physico-chimiques contrôlées**

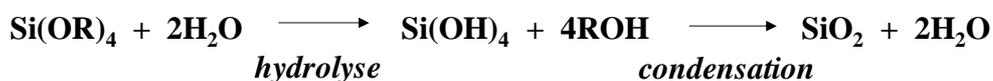
Cette partie a pour premier objectif de présenter, de manière succincte, les différents mécanismes réactionnels intervenant dans la polymérisation des alcoolates de silicium. Ensuite, nous nous intéresserons à la préparation de différentes classes de matériaux poreux basée sur le procédé sol-gel.

### **I.4.1. Présentation du procédé sol-gel**

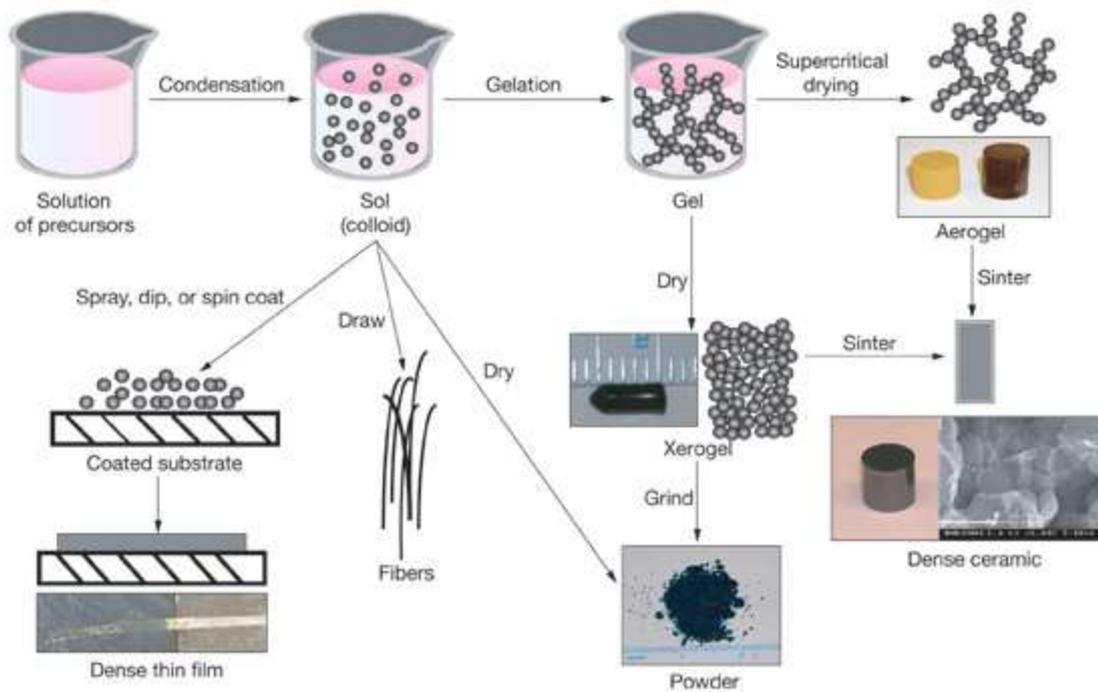
#### **I.4.1.1. Le procédé sol-gel**

##### **I.4.1.1.1 Définition**

Un procédé sol-gel désigne une polymérisation inorganique en solution. Le sol est une dispersion colloïdale (particules de diamètre inférieur à 1µm) pouvant être obtenue à partir de précurseurs moléculaires réactifs jouant le rôle de monomères. La synthèse d'un « sol » se fait généralement à température ambiante par hydrolyse/condensation dans une solution contenant des alcoolates de formule  $M(OR)_n$  où M est le silicium dans notre cas (Si) et R un groupement alkyle de formule brute  $C_nH_{2n+1}$ . Dans le sol obtenu, la réaction de condensation se poursuit jusqu'à la formation du « gel ». Le gel est obtenu lorsqu'il y a percolation : c'est à dire que le milieu inorganique occupe tout le volume du réacteur. Le gel se présente sous la forme d'un réseau inorganique tridimensionnelle dans lequel le solvant est emprisonné. Celui-ci peut être éliminé de différentes manières pour obtenir un objet solide poreux avec des parois généralement amorphes.



Le procédé sol-gel permet d'obtenir différents types de matériaux comme des monolithes, des films, des fibres et des poudres de taille uniforme (Figure I.8). Les matériaux préparés par voie sol-gel se caractérisent par une excellente homogénéité due à la grande dispersion des précurseurs en solution.<sup>64</sup>



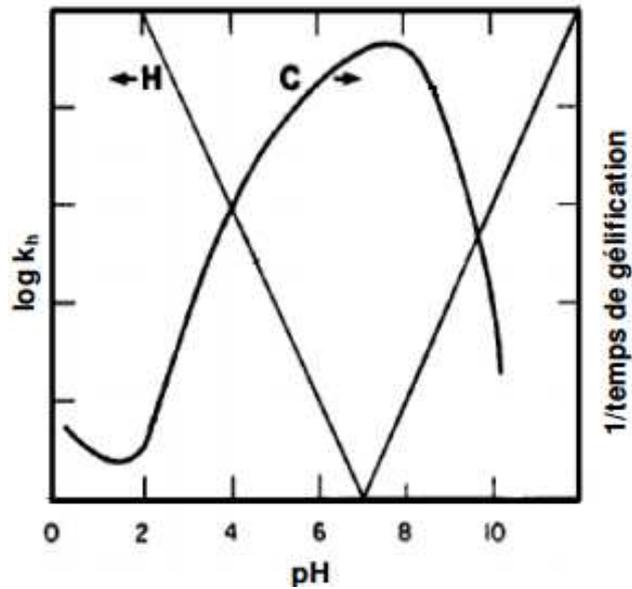
**Figure I.8 : Différents matériaux silicieux obtenus par voie sol-gel<sup>64</sup>**

#### I.4.1.1.2 Mécanismes d'hydrolyse-condensation des alcoxydes de silicium :

Plusieurs paramètres opératoires doivent être pris en compte pour contrôler la cinétique et la structure du matériau silicieux tels que :

- La température pour contrôler les vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation.
- La concentration de l'alcoolate qui gouverne également les cinétiques des processus mentionnés ci-dessus (rapport  $H_2O/[M(OR)_n]$ )
- Le pH (par rapport au point isoélectrique de l'oxyde) jouant sur la cinétique et donc la morphologie du matériau

Pour illustration, la figure I.9 montre l'effet du pH sur les vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes de silicium.



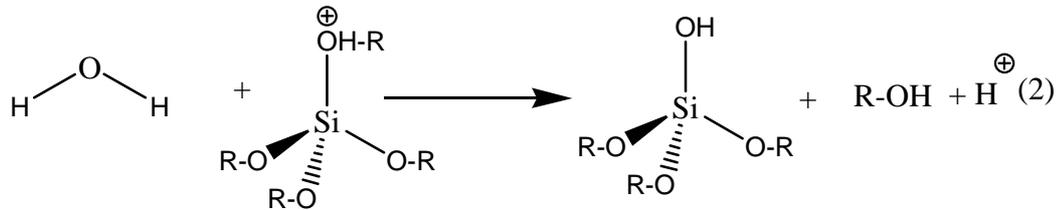
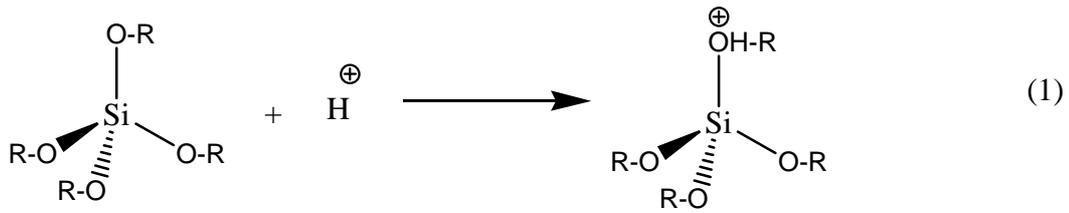
**Figure I.9 Impact du pH sur les vitesses relatives d'hydrolyse (H) et de condensation (C) des alcoxides de silicium<sup>65</sup>**

La catalyse acido-basique est particulièrement utilisée pour les alcoolates de silicium. En effet, à cause de leur faible réactivité chimique en solution, la catalyse acido-basique permet d'une part d'activer les réactions d'hydrolyse et de condensation mais également de modifier la structure du réseau polymérique. Ces aspects sont brièvement présentés ici à travers les mécanismes d'hydrolyse-condensation des alcoolates de silicium en milieu acide et basique.

### **Hydrolyse :**

*-En milieu acide*

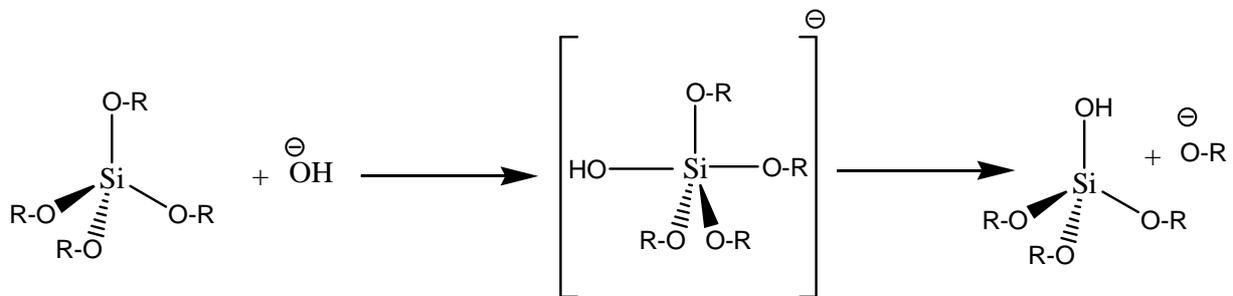
Le précurseur alcoolate subit facilement une protonation par réaction avec  $H^+$  selon la réaction (1) (figure I.10), ce qui résulte en la formation d'un groupe alcool partant. Une attaque nucléophile de l'eau sur le silicium va libérer cet alcool et restituer le proton  $H^+$  selon la réaction (2).



**Figure I.10 : Mécanisme d'hydrolyse en milieu acide.**

*En milieu basique :*

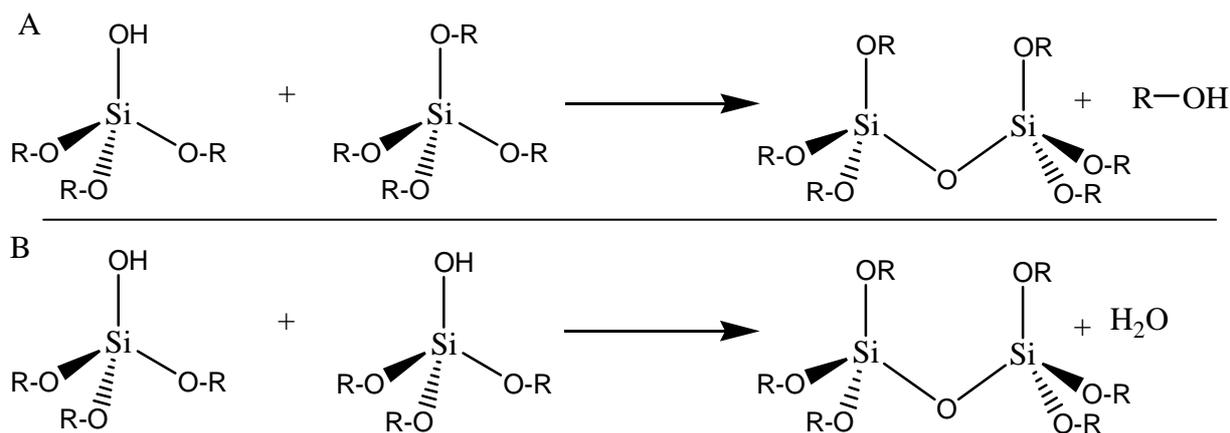
Dans ces conditions, l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile et accélère la première étape réactionnelle en raison de sa plus grande réactivité (figure I.11). Suite à cette réaction, un intermédiaire réactionnel pentacoordiné est formé où l'atome central de silicium est porteur d'une charge négative (Réaction de type SN2). Pour des raisons stériques, le groupement alcoolate va partir avec une charge négative.



**Figure I.11 : Mécanisme d'hydrolyse en milieu basique**

### Condensation :

Deux réactions (l'alcoxolation (Fig.I.12.A) et l'oxolation (Fig.I.12.B)) entrent en concurrence dans cette étape menant à la formation d'un gel. L'alcoxolation se produit par la réaction entre deux alcoxydes métalliques (dont un partiellement hydrolysé) menant au départ de la molécule d'alcool et la formation d'un pont siloxane alors que l'oxolation met en jeu deux alcoxydes hydrolysés menant au départ d'une molécule d'eau.



**Figure I.12 Mécanisme de condensation (A) alcoxylation, (B) oxolation**

*-En milieu acide*

Comme pour l'hydrolyse, les conditions acides favorisent une protonation des groupements terminaux qui seront les plus réactifs, ce qui va mener à la formation d'un polymère à chaînes linéaires ( $\text{pH} < 2$ ).

*-En milieu basique*

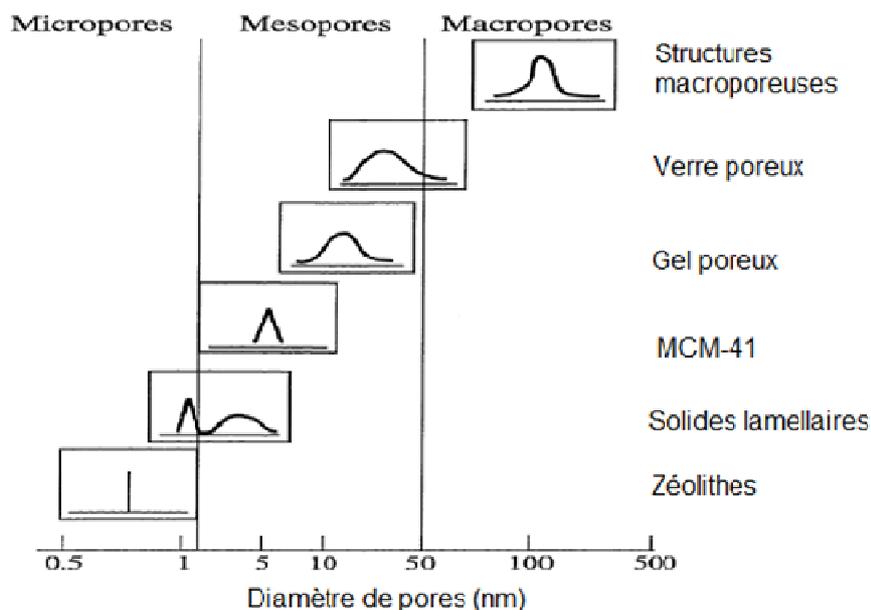
Dans ce cas, comme pour l'hydrolyse en milieu basique, c'est le silicium (position central du monomère) qui sera le plus réactif vis-à-vis de l'agent nucléophile  $\text{HO}^-$ , ce qui engendrera la formation d'un polymère à chaînes ramifiés ( $\text{pH} > 7$ ).

La texture du gel final peut ainsi varier de façon significative en fonction du mode de croissance choisi pour le réseau inorganique. Le type de séchage influence également les caractéristiques physiques du solide final.

## **I.4.2. Les matériaux mésoporeux**

### I.4.2.1. Définition et principes

Selon l'organisation internationale de chimie pure et appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC), les matériaux poreux sont classés en trois catégories (figure I.13)



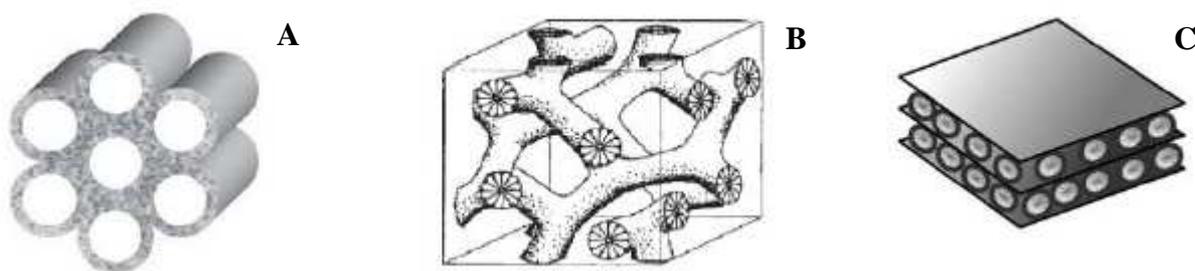
**Figure I.13 : Classement IUPAC des matériaux poreux** <sup>66</sup>

Les matériaux possédant un diamètre de pore inférieur à 2 nm sont appelés microporeux. Les zéolithes cristallines sont les représentants les plus typiques de cette classe de composés. Les matériaux mésoporeux ont des pores allant de 2 à 50 nm. Ils contiennent des pores disposés de façon ordonnée ou non avec une paroi amorphe ou cristalline. Au-delà de 50 nm, on retrouve le domaine caractéristique des matériaux macroporeux. La surface spécifique faible des matériaux macroporeux atténue de manière significative la dispersion de la phase active, alors que la faible taille des pores microporeux peut limiter le transport de matière pendant la réaction catalytique<sup>67</sup>. Nous nous sommes donc préalablement intéressés au développement de matériaux siliciques purement mésoporeux comme solution afin de minimiser ces limitations.

Il y a une vingtaine d'années, des chercheurs américains<sup>68</sup> de la compagnie « Mobil Oil » proposèrent d'étendre l'accès aux pores à de plus grandes molécules (au-delà de 1,5 nm) en synthétisant des matériaux siliciques ordonnés présentant de plus grands pores que les zéolithes et un meilleur contrôle structural que les xérogels. Dans ces matériaux, les diamètres de pores peuvent s'étendre de 2 à 10 nm mais contrairement aux zéolithes, les murs de ces matériaux mésoporeux sont amorphes.<sup>69</sup> Cette nouvelle famille a permis le développement important de matériaux à porosité contrôlée dont les membres les plus connus à l'époque sont :

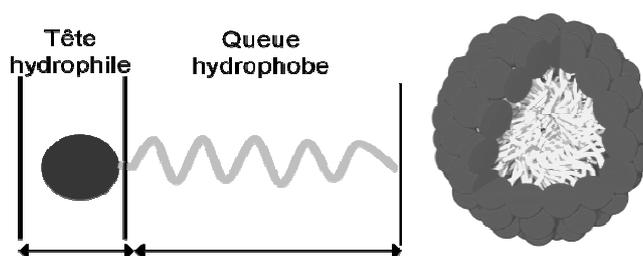
- la MCM-41 : structure hexagonale (porosité unidimensionnelle).<sup>70</sup>
- la MCM-48 : structure cubique (porosité tridimensionnelle).<sup>70</sup>

- la MCM-50 : structure lamellaire (dimensionnalité non connue).<sup>70</sup>



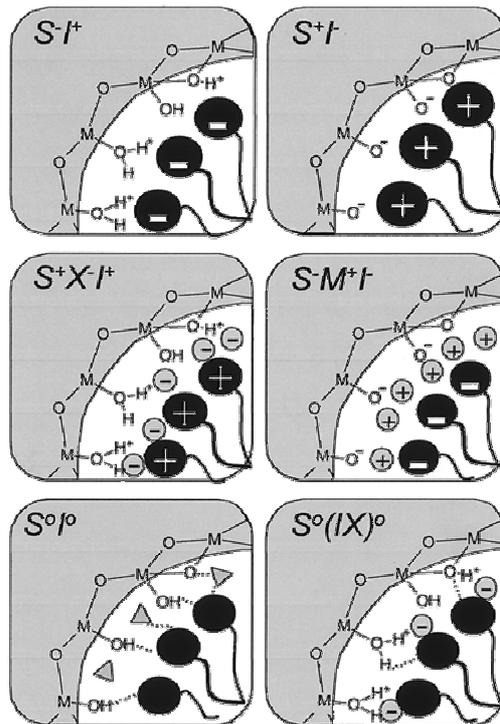
**Figure I. 14 Exemples de structures mésoporeuses des matériaux de la famille M41S ; (A) MCM-41, (B) MCM-48 et (C) MCM-50**

L'innovation dans la mise en œuvre de ces travaux réside dans l'utilisation de molécules tensioactives qui vont jouer le rôle d'agent structurant car sans tensioactif, il n'y a pas de formation de structure organisée.<sup>71,72</sup> Les agents tensioactifs sont des molécules organiques possédant une tête hydrophile et une queue hydrophobe composée d'une chaîne alkyle (Figure I.15).



**Figure I. 15 : Composition d'un tensioactif et assemblage micellaire sphérique.**

D'un point de vue général, la formation de la mésophase dépend fortement de l'interaction entre le précurseur inorganique « I » et la tête polaire d'un tensioactif « S ». La figure I.16 montre différents schémas représentant une interface organique-inorganique dans diverses conditions de synthèse, où, « S » désigne l'agent tensio-actif (surfactant), « I » l'espèce inorganique, « X » l'ion halogénure, OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> les agents minéralisateurs et M les cations alcalins. Le positif (+), négatif (-) et les neutres (0) représentent des symboles qui indiquent la présence de cations, anions et molécules neutres.<sup>73</sup>



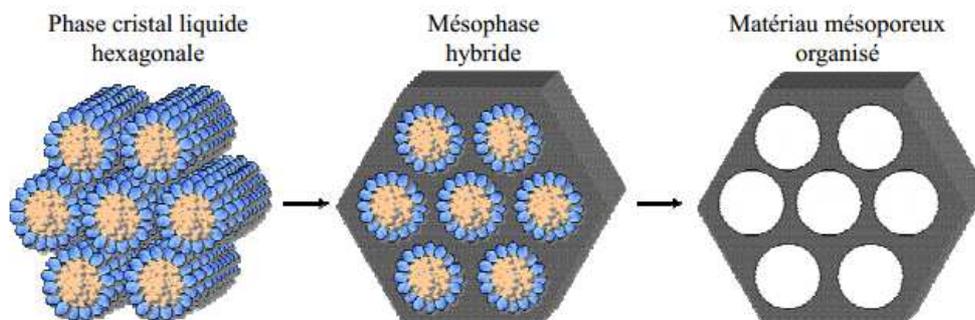
**Figure .I. 16 : Représentation schématique de différentes interactions entre les espèces siliciques et le surfactant**<sup>73</sup>

Selon les conditions de pH fixées par rapport au point isoélectrique de l'oxyde, les espèces inorganiques peuvent donc être stabilisées sous une forme cationique, anionique ou neutre. Dans le système le plus élémentaire, comme dans le cas de la synthèse de la MCM-41 ordonnée réalisée en milieu basique, l'organisation du matériau dépend de l'interaction directe S<sup>+</sup>I<sup>-</sup> entre les espèces silicates anioniques et l'agent tensioactif chargé positivement (CTAB). Dans d'autres cas, des ions intermédiaires pourraient être nécessaires pour amener la charge correspondant à l'intérieur du système. Ceci peut être obtenu par l'addition de groupements acides ou alcalins.

I.4.2.2. Mécanismes de formation de silices mésoporeuses organisées à partir de tensioactifs ioniques.

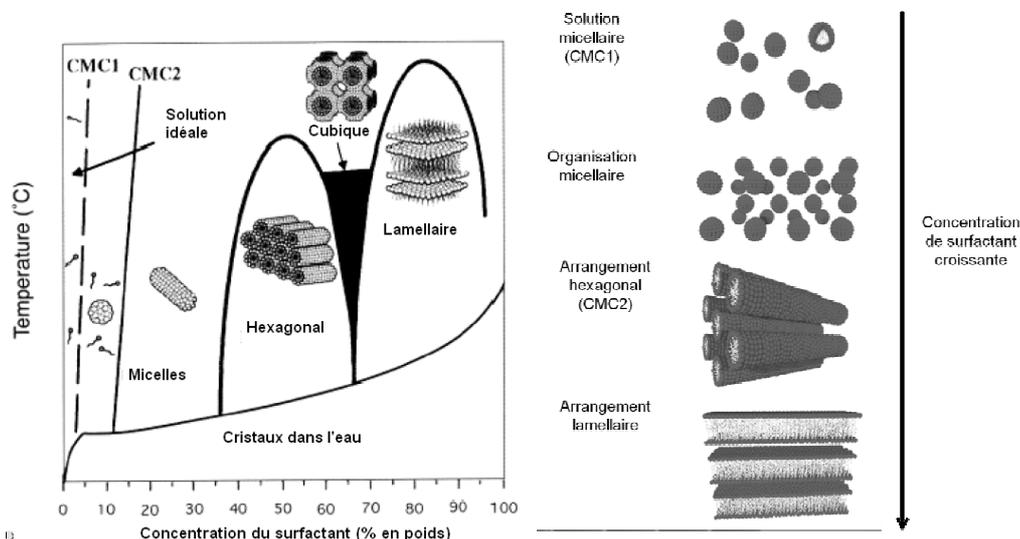
L'équipe de Beck<sup>66,67</sup>, à l'origine des premières descriptions détaillées de ces nouveaux matériaux, a proposé un mécanisme de formation appelé Liquid Crystal Templating (LCT). Leur proposition de mécanisme repose sur le fait que la structure du matériau final ressemble beaucoup à celle des mésophases connues du tensioactif seul en solution, aussi bien par sa géométrie (hexagonale, cubique ou lamellaire) que la taille des pores obtenus, directement liée aux caractéristiques géométriques du tensioactif utilisé. Dans le mécanisme LCT (figure.I.17), la solution de départ contiendrait donc une phase cristal liquide hexagonale préexistante, sur

laquelle les espèces silicates viendraient se déposer par interaction électrostatique directe ( $S^{+}I$ ) avec la tête polaire du tensioactif. Ce mécanisme peut également être mis en parallèle avec les processus de biominéralisation où la nucléation et la croissance de la phase inorganique se font sur un support organique.



**Figure I. 17 : Représentation schématique du mécanisme de formation LCT** <sup>74</sup>

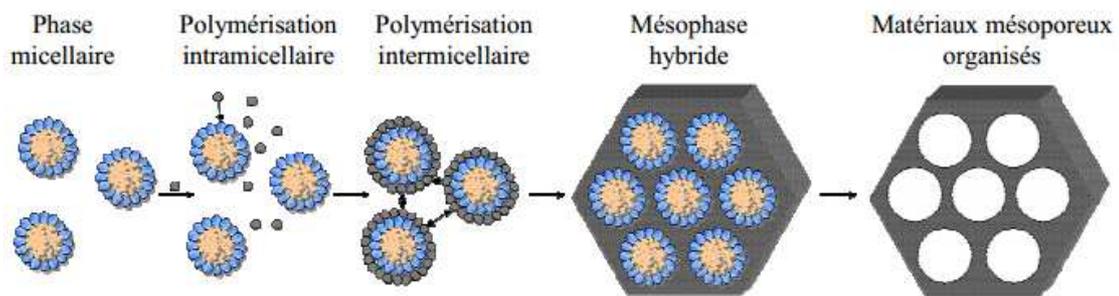
De manière surprenante, il a été démontré un peu plus tard que la combinaison du CTAB et des espèces silicates ne mène à la formation d'une mésophase hexagonale que pour des concentrations micellaires bien inférieures à la concentration nécessaire à la formation de la phase cristalline liquide hexagonale. (Figure I.18).



**Figure I. 18 : Diagramme de phase obtenu pour le bromure de cetyltriméthylammonium en solution aqueuse** <sup>75</sup>

Par la suite une seconde voie est alors proposée puis validée par les travaux de Chen et al.<sup>76</sup> Il s'agit du mécanisme d'assemblage coopératif (CTM) qui consiste en un mécanisme concerté où les espèces silicates induisent la formation de la mésophase hexagonale à partir d'une solution de micelles cylindriques initialement isolées (figure I.19). Parmi les nombreuses

études dédiées à la formation de la MCM-41, il est aujourd'hui admis que ce mécanisme coopératif se déroule en deux étapes<sup>77</sup>. Dans l'étape initiale, les interactions entre les petits oligomères de silice et le surfactant dirigent la formation de micelles hybrides organique-inorganique et/ou d'agrégats. Puis, dans une seconde étape, la condensation du précurseur inorganique est réalisée au niveau de la surface externe des micelles. La mésophase ordonnée est obtenue après une condensation intermicellaire. Finalement, le matériau n'étant pas encore tout à fait stabilisé, on procède à une étape de vieillissement en augmentant la température afin de permettre la condensation ultime des espèces précurseur de la silice. Cependant, il existe encore quelques divergences dans la littérature concernant les étapes initiales de formation de cette silice. Plusieurs études s'intéressent alors à la formation de ces matériaux organisés en utilisant des outils spectroscopiques et la microscopie électronique<sup>78,79,80,72</sup>.

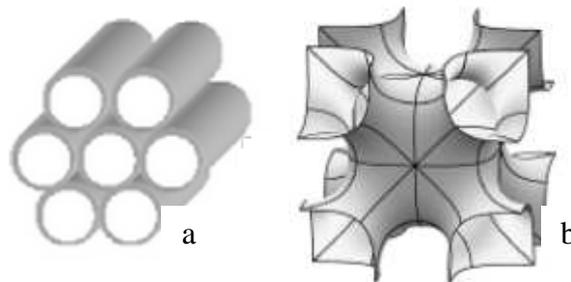


**Figure I.19 : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM<sup>74</sup>**

I.4.2.2. Mécanismes de formation de silices mésoporeuses organisées à partir de tensioactifs non-ioniques.

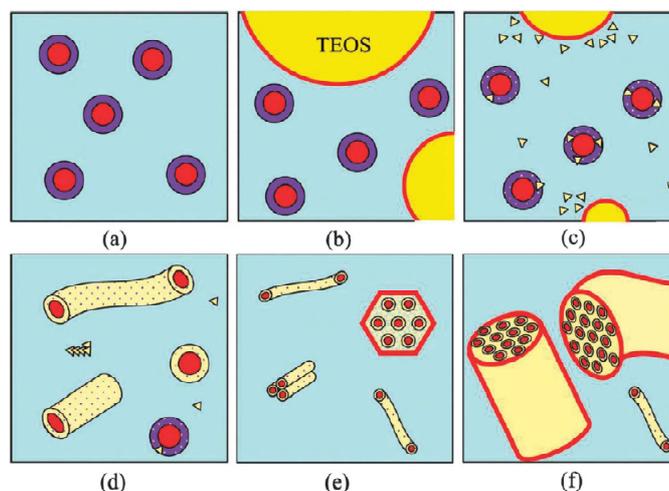
Une seconde avancée majeure a été l'utilisation de molécules tensioactives neutres qui a permis la découverte d'une nouvelle classe de matériaux. C'est le groupe de Pinnavaia qui a été le premier à utiliser cette approche,<sup>81,82,83</sup> et plusieurs types de silices mésoporeuses (HMS, MSU) ont pu être synthétisés, avec cependant des structures plus désordonnées comparées à la famille de matériaux M41S. L'avancée la plus significative dans l'utilisation des surfactants polymériques non ioniques a été réalisée par les groupes de Stucky et Chmelka<sup>84</sup> avec la découverte des copolymères amphiphiles à blocs ayant pour formule  $(POE)_n(POP)_m(POE)_n$  avec  $OE=(CH_2CH_2O)$  et  $OP=(CH_2CH(CH_3)O)$  pour  $0 \leq n \leq 120$  et  $0 \leq m \leq 70$ . Ceux-ci peuvent diriger une grande variété de structures poreuses avec la formation de mésopores très larges en présence d'agent gonflant (compris entre 5 et 30 nm). Aujourd'hui, parmi toute la variété de matériaux disponibles à partir de surfactants non ioniques<sup>85</sup>, l'un des matériaux les plus remarquables demeure la SBA-15 qui concentre beaucoup d'attention, notamment de la part de la communauté des matériaux et de la catalyse au regard de leurs propriétés avantageuses comme

le contrôle du système poreux et la grande surface spécifique. En outre, Zhao et al<sup>86</sup> ont synthétisé de nouveaux matériaux siliciques de types SBA-n en utilisant des copolymères à blocs en milieu acide. Plus particulièrement, l'utilisation des copolymères amphiphiles à blocs ayant comme formule  $(\text{POE})_n(\text{POP})_m(\text{POE})_n$  avec  $\text{POE} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$  et  $\text{POP} = (\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{O})$  ( $0 \leq n \leq 120$  et  $0 \leq m \leq 70$ ), permet d'obtenir la phase SBA-15 de structure 2D-hexagonale (P6mm) à partir du Pluronic P123 de formule  $(\text{POE})_{20}(\text{POP})_{70}(\text{POE})_{20}$  et la phase SBA-16 de structure 3D-cubique (Im3m) à partir de Pluronic F127 de formule  $(\text{POE})_{106}(\text{POP})_{70}(\text{POE})_{106}$  (Figure I.20).<sup>87</sup>



**Figure I.20 :** Exemples de structures mésoporeuses des matériaux de la famille SBA-n (a) SBA-15, (b) SBA-16<sup>88</sup>

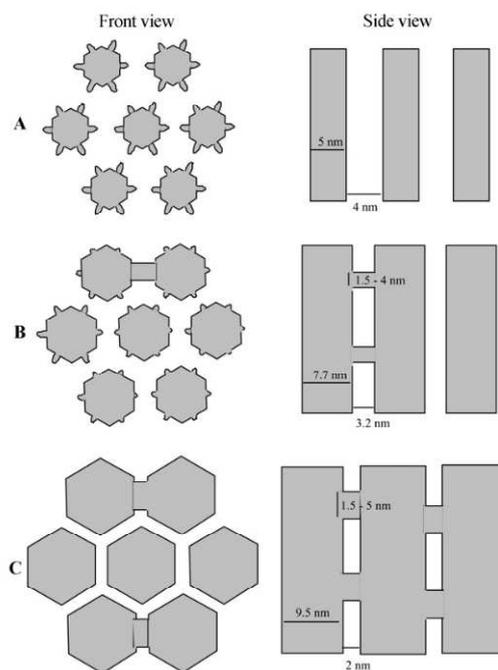
Récemment, une compréhension plus aboutie du mécanisme de formation des matériaux mésoporeux de type SBA-15 a été rendue possible notamment par les techniques SAXS (Small-Angle X-ray Scattering) et SANS (Small-angle neutron scattering)<sup>77,89</sup>. Ces techniques ont permis d'observer la structure micellaire de même que l'évolution de la mésophase hybride ordonnée pendant la synthèse du matériau. Un exemple de mécanisme de formation proposé à partir de ces techniques est présenté dans la figure I.21.



**Fig. I.21.** Mécanisme de formation de la SBA-15 obtenus à partir de la technique SAXS. (a) Solution contenant le pluronic P123 sous la forme de micelles sphériques. (b) Addition du précurseur silicique (TEOS). (c) Etape d'hydrolyse et début de la condensation. (d) Transformation

## **des micelles hybrides (e) Nucléation de la phase hexagonal 2-D. (f) Croissance de la phase hexagonale 2-D<sup>90</sup>**

Le mécanisme, s'apparentant au mécanisme CTM observé pour la MCM-41, est divisé en trois étapes principales. Pendant l'hydrolyse du précurseur silicique (ici TEOS), pas de modification n'est engendré sur les micelles sphériques initialement présentes. Puis, les espèces silicates réactives se condensent et quelques oligomères commencent à interagir avec les groupements hydrophiles localisés à la surface des micelles (Figure I.21.c). Après une condensation plus avancée de la silice, un réarrangement des micelles sphériques est alors proposé pour produire des assemblages micellaires sous la forme de bâtonnets (d). A partir d'une certaine quantité d'oligomères présents au sein des couches des micelles hybrides, la précipitation de la mésophase hexagonale 2-D est observée (e). A l'intérieur de cette mésophase, la condensation de la silice se poursuit et la formation progressive du solide est observée (f). Ces études permettent de mieux appréhender la formation du matériau dont les propriétés physico-chimiques (morphologie, porosité...) dépendent de nombreux paramètres de synthèse tels que la température utilisée, la nature et concentration des acides, le rapport P123/TEOS, la vitesse d'agitation...<sup>87,91,92,93,94</sup>. En fonction du réglage choisi, ces matériaux peuvent atteindre jusqu'à 1000 m<sup>2</sup>/g, des pores de diamètre uniforme entre 5 et 15 nm possédant une distribution étroite en taille de pores et une stabilité hydrothermale obtenue grâce à des parois plus épaisses que celles obtenues pour la MCM-41<sup>95</sup>. Cependant, si on calcule la surface spécifique suivant le modèle poreux hexagonal de la SBA-15, on obtient une valeur bien en deçà des valeurs obtenues classiquement (200-300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> contre 600-900 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). De telles différences ont été expliquées dans différents travaux<sup>91,96,97,98</sup> par la présence supplémentaire d'une microporosité mais également d'une mésoporosité secondaire dont la coexistence dans le matériau dépend principalement de la température du vieillissement hydrothermale. (figure I.22)



**Figure I.22 : Schéma d'un motif hexagonal de la SBA-15 préparé à partir d'un traitement hydrothermal (A) entre 35 et 60°C (B) à 100°C (C) à 130°C.<sup>91</sup>**

Comme illustré figure I.22, le système poreux de la SBA-15 dépend étroitement de la température du traitement hydrothermal. Pour les basses températures (Fig.I.22.A), la structure mésoporeuse comprend des murs remplis de micropores qui sont le résultat de l'empreinte laissée dans la charpente silicique par l'oxyde de polyéthylène formant une couronne autour de chaque micelle. Lorsque la température de vieillissement atteint 100°C, on observe la coexistence de micropores et de petits mésopores (1,5 à 4 nm) qui forment chacun une jonction entre deux mésopores adjacents (Figure.I.21). Enfin à 130°C, la microporosité disparaît de la charpente silicique au profit de la multiplication des jonctions mésoporeuses entre les mésopores structuraux de la SBA-15. L'absence de microporosité est justifiée par la diminution de la force d'interaction entre le surfactant et les espèces silicates mais aussi la densification de la silice à l'intérieur des murs causée par l'augmentation de la température. La poursuite de ces études et plus principalement celles traitant des changements texturaux ou morphologiques contrôlés est importante au regard des nombreuses applications dans les domaines de la catalyse comme support catalytique.

### **I.4.3. Les matériaux macroporeux**

De nombreuses techniques ont été mises au point pour l'obtention de ce type de porosité.

Parmi ces méthodes, certaines se servent d'interphases, à l'exemple des mousses, et d'autres utilisent une empreinte qui après élimination permet la libération de la porosité. Parmi les différentes techniques étudiées pour la formation des macropores, des billes de polymères<sup>86</sup>, des mousses de polymère<sup>100</sup>, du gel d'amidon<sup>101</sup>, des émulsions<sup>102</sup>, des bulles<sup>103</sup> ou des micelles<sup>104</sup> sont ajoutés pendant la synthèse du matériau. Plus particulièrement, la technique par infiltration utilisant des billes de polymère<sup>105</sup> permet de former un réseau macroporeux silicique possédant une taille de macropores bien défini et uniforme dans une gamme de taille comprise généralement entre 200 et 800 nm. Sédimentées à partir d'une solution colloïdale, puis séchées, ces billes forment des empilements réguliers de sphères sous le nom de cristaux colloïdaux. Lorsqu'ils sont imprégnés par une solution de précurseur, une matrice hybride se forme dans la zone interstitielle<sup>106</sup>. Les travaux rapportée par Holland et coll<sup>106,107</sup> décrivent la technique de synthèse pour obtenir des structures siliciques tridimensionnelles organisées (3-DOM). La synthèse consiste à compacter les billes de polymère et après les déposer en couche de quelques millimètres sur un papier filtre dans un entonnoir Büchner sous aspiration (figure I.23,24). Ensuite, une solution d'alcoxyde métallique diluée dans l'éthanol est déposée goutte-à-goutte sur l'ensemble des billes. La synthèse s'effectue avec un rapport massique (alcoxyde : billes) compris entre 1,4 et 3. Le composite formé à partir des billes recouvertes par le précurseur est séché sous vide pour éliminer l'excès de liquide. La calcination sous air à 575°C permet d'obtenir un réseau poreux tridimensionnel organisé dont la taille des macropores est similaire à la taille des billes de polymère.

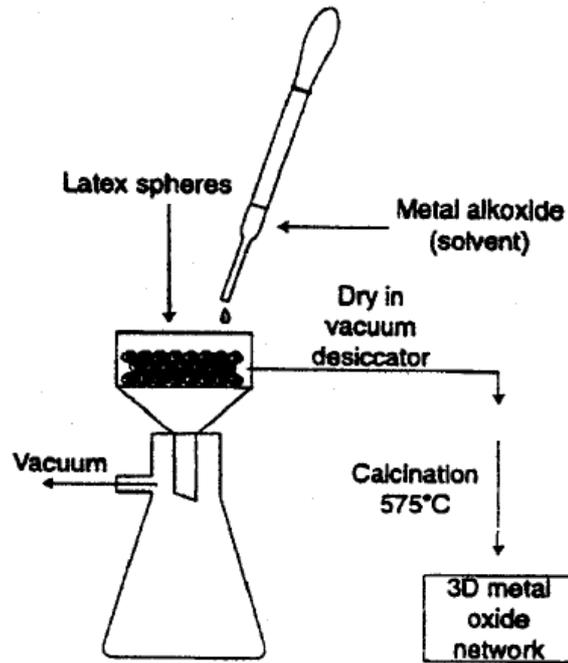


Figure .I.23 : Schéma de synthèse des matériaux macroporeux par filtration<sup>107</sup>

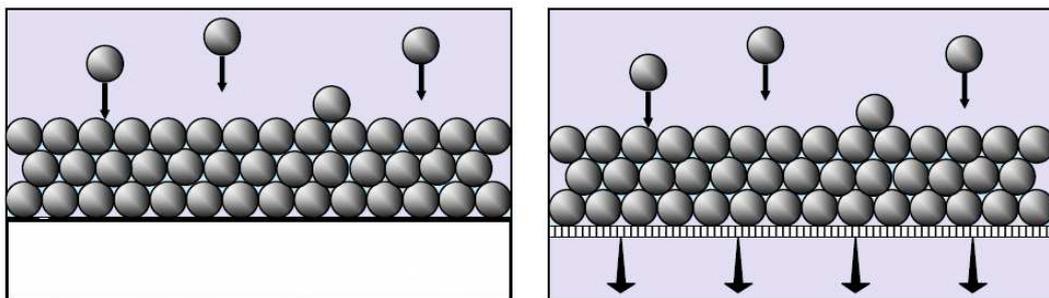
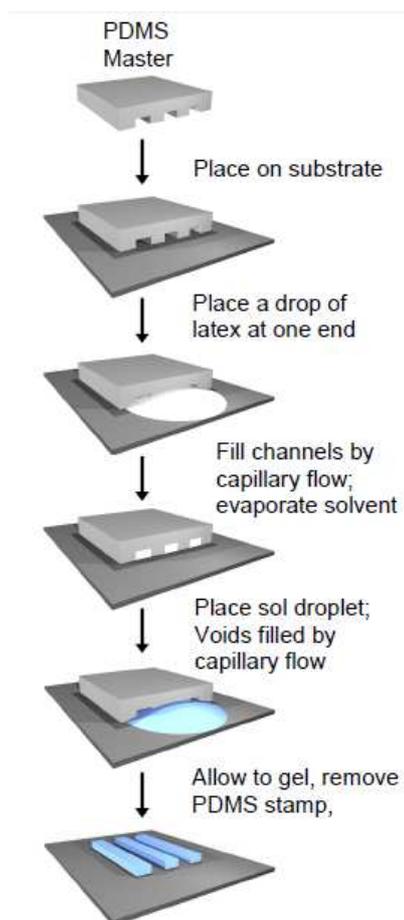


Figure .I. 24 : Schéma de sédimentation les billes de polymère.

#### I.4.6 Matériaux à porosité hiérarchisée

Récemment, des progrès importants sur la morphologie et la structure poreuse des solides inorganiques ont mené à la préparation de nombreuses compositions de matériaux à double porosité bien contrôlée entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$ . Ces matériaux présentant une hiérarchisation poreuse représentent un intérêt majeur lorsque des problèmes liés à la diffusion des réactifs ou aux effets de confinement sont en jeu. Pour préparer ce type de matériaux, des assemblages supramoléculaires ou des agrégats moléculaires auto-assemblés sont généralement utilisés comme agent de structuration pour former les mésostructures alors que des objets ou substances de grande taille (centaines de nanomètres à quelques micromètres tels que les cristaux colloïdaux, les mousses de polymère, la cellulose, les émulsions<sup>108</sup>) dirigent la formation de la structure macroporeuse obtenue après extraction/décomposition. Les agents structurants les plus

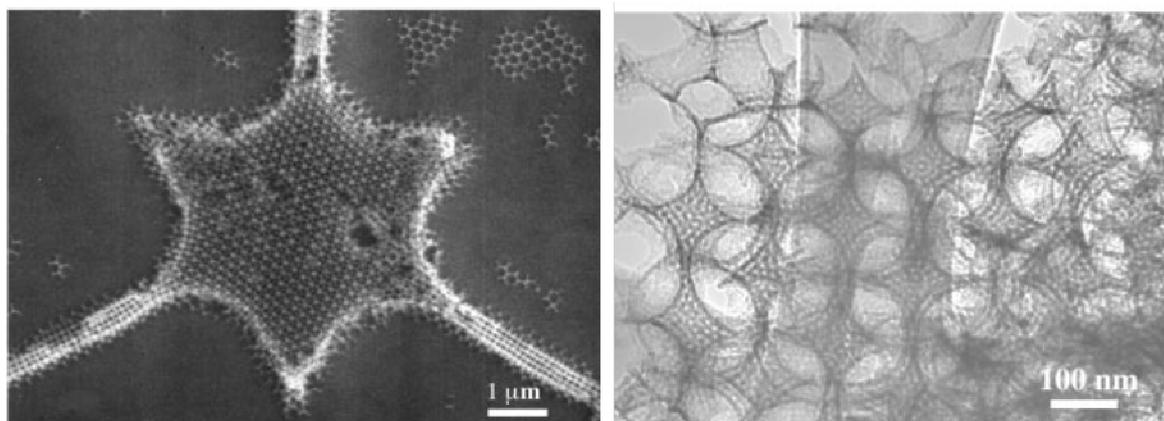
décrits en littérature<sup>109,110</sup> sont les billes de polymère. Celles-ci permettent de créer un réseau de macropores organisés possédant une taille de plusieurs centaines de nanomètres à l'intérieur d'une charpente silicique. Cette synthèse par double structuration a été rapportée la première fois en 1998 par Yang et al<sup>86</sup>. Ils ont développé une procédure simple permettant de préparer des structures hiérarchisées ordonnées en combinant le micro-moulage, un gabarit organique (les billes de polymère), et un assemblage coopératif entre des espèces inorganiques hydrolysés (alcoolates de silicium) et des copolymères à bloc amphiphiles.



**Figure I.25: Schéma de synthèse des matériaux à porosité hiérarchisée obtenu par une technique de micro-moulage<sup>86</sup>**

La figure I.25. décrit brièvement les différentes étapes pour fabriquer des silices à double porosité. La gélification de la solution hybride (bille-surfactant-silice) a été réalisée dans l'espace confiné laissé par un moule de polymère. Le précurseur hybride est ensuite calciné à 400°C pendant 5 heures afin de libérer les différentes porosités. Les matériaux obtenus à partir de ce procédé montrent un grand ordre structural pour chaque échelle de porosité libérée après traitement thermique (dans leur cas, 10, 100 et 1000 nm). L'application de ces matériaux reste

toutefois assez limitée pour la catalyse hétérogène à cause des difficultés rencontrées pour accroître l'échelle de synthèse limitée à quelques mg.

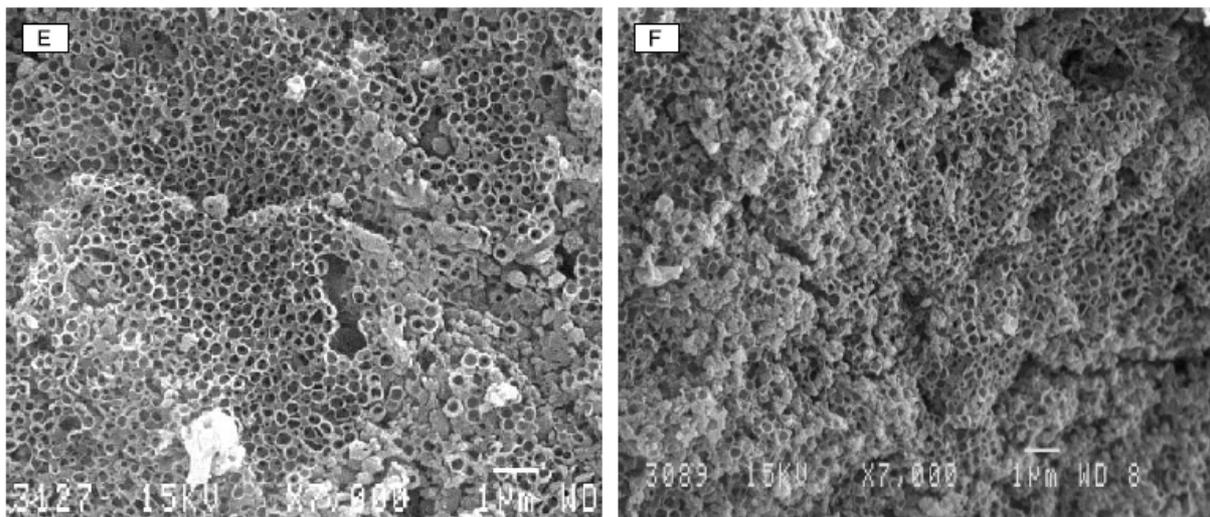


**Figure I.26 : Clichés MET des matériaux poreux obtenus par Yang et coll** <sup>86</sup>

En s'inspirant de ces travaux pionniers, d'autres synthèses rapportées dans la littérature<sup>106,111,112</sup> ont pour objectif d'obtenir des solides à porosité multiple. L'équipe de Stein<sup>106,113,114</sup> ont décrit une synthèse de matériaux siliciques à porosité hiérarchisée qui consiste en premier lieu à compacter d'une façon régulière les billes de polymère, ensuite l'agent tensioactif présent en tant que solution micellaire avec le précurseur inorganique est infiltré dans le vide laissé entre les sphères de polymère, ceci est suivi par une condensation et une cristallisation du précurseur autour des billes. Enfin, le surfactant et les billes de polymère sont éliminés par calcination ou par extraction pour obtenir une structure macro-mésoporeuse organisée tridimensionnelle. Les parois des macropores sont alors constituées de mésopores. Les matériaux à porosité hiérarchisée peuvent être également préparés avec différentes compositions telles que l'oxyde de titane, la silice, l'oxyde de niobium et l'alumine.

Vaudreuil et al<sup>115</sup> ont rapporté une synthèse de la MCM-48 macrostructurée en utilisant la technique de sédimentation-agrégation. Dans cette étude, l'organisation micellaire est réalisée dans le réseau interstitiel des sphères de polystyrène pour générer des parois mésoporeuses. Le surfactant utilisé dans cette étude est un mélange de chlorure/hydroxyde de cétyltriméthylammonium (CTMA-Cl ou CTMA-OH) obtenu à partir du CTMA-Cl initialement employé pour la formation des mésopores dans la charpente de la MCM-48. Vaudreuil et al. ont plus particulièrement comparé l'organisation structurale obtenue en fonction de l'ordre d'ajout des billes de polystyrène (200-800 nm) par rapport au précurseur de la silice (TEOS). Ils ont observé une meilleure dispersion des macropores lorsque les billes sont ajoutées avant le TEOS.

Plusieurs explications sont soulevées à partir de cette observation. La différence d'organisation structurale peut être tout d'abord reliée à la viscosité de la solution lorsque les billes sont ajoutées. En effet, lorsque les billes de polystyrène sont mélangées dans la solution contenant le surfactant, une bonne dispersion est obtenue avant ajout du précurseur de la silice (Figure I.27). Ensuite, les interactions mises en jeu pendant l'imprégnation des billes de polystyrène (hydrophobes) et le gel jouent également un rôle dans la dispersion macroporeuse obtenue. Lorsque les billes sont imprégnées par la solution avant introduction de la silice, leur surface est supposée recouverte par le surfactant amphiphile. Par conséquent, les billes deviennent alors plus hydrophiles et sont facilement incorporés de manière homogène dans le gel formé. De manière contrastée, lorsque le TEOS est introduit avant les billes, l'hydrolyse du TEOS et son auto-assemblage coopératif avec le surfactant est réalisé en quelques minutes, impliquant une démixtion. Ce dernier phénomène est dû à la présence fortement diminuée de surfactant libre pour interagir avec les billes de polystyrène.



**Figure I.27 : Clichés MEB montrent la dispersion des macropores quand le précurseur métallique est ajouté après l'ajout des billes (E) et la dispersion hétérogène des macropores (F)**

En 2005, Ihm et al.<sup>116</sup> ont développé une technique similaire à la technique de sédimentation-agrégation de Vaudreuil et al. pour générer une MCM-41 macrostructurée. La méthode repose sur l'ajout des billes de polystyrène (200-350 nm) et de silicate de sodium dans une solution aqueuse de CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium). La sédimentation a lieu pendant le traitement hydrothermal du mélange à 100°C pendant 12h. Les clichés MEB des solides poreux de la figure I.28 après calcination montrent un réseau macroporeux interconnecté par des fenêtres également poreuses.

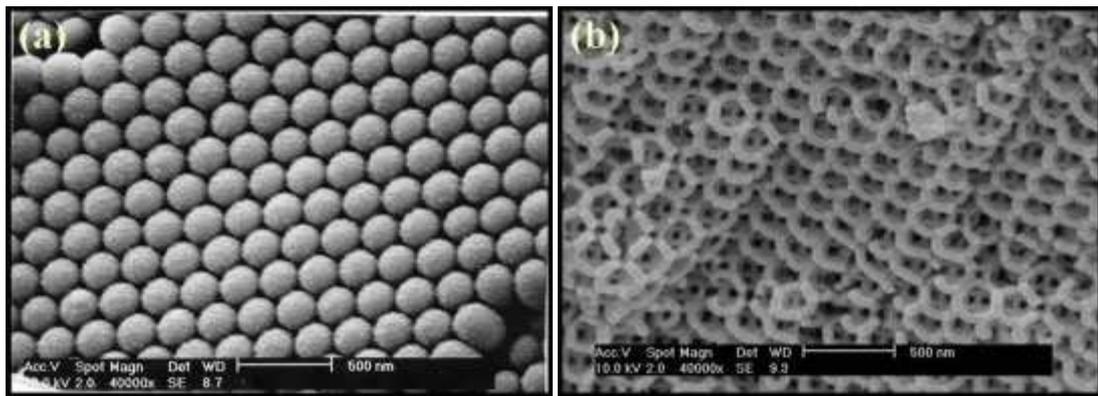


Figure I.28 : Clichés MEB des billes de polymères et d'une silice à porosité hiérarchisée préparées par Ihm et coll<sup>116</sup>

La même équipe de recherche<sup>117</sup> a étudié l'effet de la taille des billes de polystyrène (800 à 110 nm) sur la morphologie des matériaux poreux. L'utilisation de billes de plus faible taille que 280 nm n'a pas permis de générer une structure poreuse tridimensionnelle contrairement aux billes possédant un diamètre plus élevé (800nm) (figure I.29). Ihm et al<sup>117</sup> ont conclu que la taille de billes de polystyrène joue un rôle important en formation de la macrostructure des solides dérivés de la MCM-41. Pour les billes de polystyrène possédant un diamètre inférieur à 200 nm, l'infiltration du précurseur métallique devient difficile à cause du plus petit espace interstitiel généré par les billes utilisées. Ceci mène à un effondrement de la macrostructure (Figure I.29). Par contre, en utilisant des billes de polystyrène possédant un diamètre supérieur à 200 nm, la macrostructure est obtenue avec une augmentation de l'épaisseur des murs en fonction de la taille des billes. Ils ont conclu aussi que l'augmentation de la taille des billes de polystyrène utilisées (> 600 nm) permettait plus difficilement l'obtention une structure interconnectée mais favorisait une structure sous forme d'anneaux isolés.

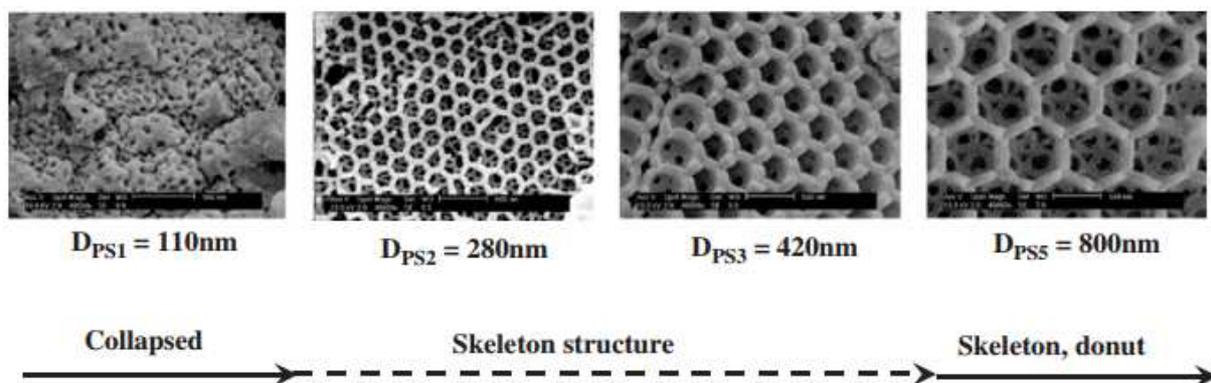


Figure I.29 : Les différentes morphologies des silices poreuses en fonction de la taille des billes de polystyrène<sup>117</sup>

Dans notre projet, nous souhaitons adapter la technique de sédimentation-agrégation combinant la présence de deux agents structurants pour préparer des supports dérivés de la SBA-15 à double porosité contrôlée. Pour valoriser ces matériaux, nous avons sélectionné la réaction de réduction des nitrates en phase aqueuse présentée précédemment. L'intérêt de ces matériaux réside dans la maximisation du transport des réactifs et des produits pendant la réaction catalytique en phase liquide où les phénomènes diffusionnels sont limitants. Pour cela, la structure poreuse doit par conséquent être accessible, ce qui suppose des tailles de pores adaptées à l'application catalytique considérée, afin que les réactifs et produits puissent diffuser rapidement. D'autre part, la modulation en taille de la distribution de la phase active (particules métalliques nanométriques) et leur localisation au sein de ces architectures poreuses doivent être également contrôlées de manière à maximiser l'efficacité du catalyseur. Cette étude sera détaillée au chapitre IV.

## Références

1. Steele, K. F. & Brye, K. R. in *Water Encyclopedia* (John Wiley & Sons, Inc., 2005). at <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/047147844X.pc401/abstract>>
2. <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/2000/0/contamination-cours-deau-nitrates.html>.
3. <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/2000/0/evolution-contamination-cours-deau-macropolluants.html>.
4. Domagalski, J. *et al.* Eutrophication study at the Panjiakou-Daheiting Reservoir system, northern Hebei Province, People's Republic of China: Chlorophyll-a model and sources of phosphorus and nitrogen. *Agric. Water Manag.* **94**, 43–53 (2007).
5. Camargo, J. A. & Alonso, Á. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. *Environ. Int.* **32**, 831–849 (2006).
6. Alonso, Á. & Camargo, J. A. Nitrate causes deleterious effects on the behaviour and reproduction of the aquatic snail *Potamopyrgus antipodarum* (Hydrobiidae, Mollusca). *Environ. Sci. Pollut. Res.* **20**, 5388–5396 (2013).
7. Fan, A. M., Willhite, C. C. & Book, S. A. Evaluation of the nitrate drinking water standard with reference to infant methemoglobinemia and potential reproductive toxicity. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **7**, 135–148 (1987).
8. <http://www.fao.org/docrep/003/t0234e/t0234e06.htm>.
9. <http://ipts.jrc.ec.europa.eu/home/report/french/articles/vol19/HEA1F196.htm>.
10. Fac-similé JO du 06/02/2007, texte 17 | Legifrance. at <[http://www.legifrance.gouv.fr/jopdf/common/jo\\_pdf.jsp?numJO=0&dateJO=20070206&numTexte=17&pageDebut=02180&pageFin=02187](http://www.legifrance.gouv.fr/jopdf/common/jo_pdf.jsp?numJO=0&dateJO=20070206&numTexte=17&pageDebut=02180&pageFin=02187)>
11. Daub, K., Wunder, V. K. & Dittmeyer, R. CVD preparation of catalytic membranes for reduction of nitrates in water. *Catal. Today* **67**, 257–272 (2001).
12. Till, B. A., Weathers, L. J. & Alvarez, P. J. J. Fe(0)-Supported Autotrophic Denitrification. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 634–639 (1998).

13. Öztürk, N. & Bektaş, T. E. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *J. Hazard. Mater.* **112**, 155–162 (2004).
14. Archana, Sharma, S. K. & Sobti, R. C. Nitrate Removal from Ground Water: A Review. *E-J. Chem.* **9**, 1667–1675 (2012).
15. Centi, G. & Perathoner, S. Remediation of water contamination using catalytic technologies. *Appl. Catal. B Environ.* **41**, 15–29 (2003).
16. Keränen, A., Leiviskä, T., Gao, B.-Y., Hormi, O. & Tanskanen, J. Preparation of novel anion exchangers from pine sawdust and bark, spruce bark, birch bark and peat for the removal of nitrate. *Chem. Eng. Sci.* **98**, 59–68 (2013).
17. Samatya, S., Kabay, N., Yüksel, Ü., Arda, M. & Yüksel, M. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *React. Funct. Polym.* **66**, 1206–1214 (2006).
18. Van der Hoek, J. P. & Klapwijk, A. Nitrate removal from ground water. *Water Res.* **21**, 989–997 (1987).
19. Ahn, J.-H., Choo, K.-H. & Park, H.-S. Reverse osmosis membrane treatment of acidic etchant wastewater: Effect of neutralization and polyelectrolyte coating on nitrate removal. *J. Membr. Sci.* **310**, 296–302 (2008).
20. Schoeman, J. J. & Steyn, A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination* **155**, 15–26 (2003).
21. Kapoor, A. & Viraraghavan, T. Nitrate Removal From Drinking Water—Review. *J. Environ. Eng.* **123**, 371–380 (1997).
22. Lecloux, A. Chemical, biological and physical constraints in catalytic reduction processes for purification of drinking water. *Catal. Today* **53**, 23–34 (1999).
23. Yang, X.-P., Wang, S.-M., Zhang, D.-W. & Zhou, L.-X. Isolation and nitrogen removal characteristics of an aerobic heterotrophic nitrifying–denitrifying bacterium, *Bacillus subtilis* A1. *Bioresour. Technol.* **102**, 854–862 (2011).
24. Reddy, K. Nitrate removal from groundwater using catalytic reduction. *Water Res.* **34**, 995–1001 (2000).

25. Al Bahri, M., Calvo, L., Gilarranz, M. A., Rodriguez, J. J. & Epron, F. Activated carbon supported metal catalysts for reduction of nitrate in water with high selectivity towards N<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* **138–139**, 141–148 (2013).
26. Deganello, F., Liotta, L. F., Macaluso, A., Venezia, A. M. & Deganello, G. Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd–Cu catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **24**, 265–273 (2000).
27. Epron, F., Gauthard, F. & Barbier, J. Influence of oxidizing and reducing treatments on the metal–metal interactions and on the activity for nitrate reduction of a Pt–Cu bimetallic catalyst. *Appl. Catal. Gen.* **237**, 253–261 (2002).
28. Sá, J. & Vinek, H. Catalytic hydrogenation of nitrates in water over a bimetallic catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **57**, 247–256 (2005).
29. Barbier, J., Marsollier, F. & Duprez, D. Reduction of nitrates by dihydrogen in CeO<sub>2</sub> and Rh/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **90**, 11–23 (1992).
30. D’Arino, M., Pinna, F. & Strukul, G. Nitrate and nitrite hydrogenation with Pd and Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts: the effect of the support porosity and the role of carbon dioxide in the control of selectivity. *Appl. Catal. B Environ.* **53**, 161–168 (2004).
31. Ilinitch, O. . *et al.* Catalytic reduction of nitrate and nitrite ions by hydrogen: investigation of the reaction mechanism over Pd and Pd–Cu catalysts. *J. Mol. Catal. Chem.* **158**, 237–249 (2000).
32. Pintar, A., Batista, J., Levec, J. & Kajiuchi, T. Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions. *Appl. Catal. B Environ.* **11**, 81–98 (1996).
33. Berndt, H., Mönnich, I., Lücke, B. & Menzel, M. Tin promoted palladium catalysts for nitrate removal from drinking water. *Appl. Catal. B Environ.* **30**, 111–122 (2001).
34. Strukul, G., Pinna, F., Marella, M., Meregalli, L. & Tomaselli, M. Sol-gel palladium catalysts for nitrate and nitrite removal from drinking water. *Catal. Today* **27**, 209–214 (1996).
35. Hähnlein, M. *et al.* in *Studies in Surface Science and Catalysis* **118**, 99–107 (Elsevier, 1998).

36. Hörold, S., Vorlop, K.-D., Tacke, T. & Sell, M. Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water. *Catal. Today* **17**, 21–30 (1993).
37. Prüsse, U., Hähnlein, M., Daum, J. & Vorlop, K.-D. Improving the catalytic nitrate reduction. *Catal. Today* **55**, 79–90 (2000).
38. Prüsse, U. & Vorlop, K.-D. Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction. *J. Mol. Catal. Chem.* **173**, 313–328 (2001).
39. Yoshinaga, Y., Akita, T., Mikami, I. & Okuhara, T. Hydrogenation of Nitrate in Water to Nitrogen over Pd–Cu Supported on Active Carbon. *J. Catal.* **207**, 37–45 (2002).
40. Epron, F., Gauthard, F., Pinéda, C. & Barbier, J. Catalytic Reduction of Nitrate and Nitrite on Pt–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Aqueous Solution: Role of the Interaction between Copper and Platinum in the Reaction. *J. Catal.* **198**, 309–318 (2001).
41. Barrabés, N. & Sá, J. Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives. *Appl. Catal. B Environ.* **104**, 1–5 (2011).
42. Wang, Y., Qu, J. & Liu, H. Effect of liquid property on adsorption and catalytic reduction of nitrate over hydrotalcite-supported Pd–Cu catalyst. *J. Mol. Catal. Chem.* **272**, 31–37 (2007).
43. Chaplin, B. P., Roundy, E., Guy, K. A., Shapley, J. R. & Werth, C. J. Effects of Natural Water Ions and Humic Acid on Catalytic Nitrate Reduction Kinetics Using an Alumina Supported Pd–Cu Catalyst. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 3075–3081 (2006).
44. Pintar, A., Štinc, M. & Levec, J. Hardness and Salt Effects on Catalytic Hydrogenation of Aqueous Nitrate Solutions. *J. Catal.* **174**, 72–87 (1998).
45. De Vooy, A. C. A., van Santen, R. A. & van Veen, J. A. R. Electrocatalytic reduction of NO<sub>3</sub><sup>–</sup> on palladium/copper electrodes. *J. Mol. Catal. Chem.* **154**, 203–215 (2000).
46. Sá, J., Gross, S. & Vinek, H. Effect of the reducing step on the properties of Pd–Cu bimetallic catalysts used for denitration. *Appl. Catal. Gen.* **294**, 226–234 (2005).
47. Gavagnin, R., Biasetto, L., Pinna, F. & Strukul, G. Nitrate removal in drinking waters: the effect of tin oxides in the catalytic hydrogenation of nitrate by Pd/SnO<sub>2</sub> catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **38**, 91–99 (2002).

48. Gao, W. *et al.* Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water. *Appl. Catal. B Environ.* **46**, 341–351 (2003).
49. Sá, J., Montero, J., Duncan, E. & Anderson, J. A. Bi modified Pd/SnO<sub>2</sub> catalysts for water denitration. *Appl. Catal. B Environ.* **73**, 98–105 (2007).
50. Sá, J. *et al.* Water Denitration over a Pd–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Catal. Lett.* **105**, 209–217 (2005).
51. Garron, A., Lázár, K. & Epron, F. Effect of the support on tin distribution in Pd–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd–Sn/SiO<sub>2</sub> catalysts for application in water denitration. *Appl. Catal. B Environ.* **59**, 57–69 (2005).
52. Constantinou, C. L., Costa, C. N. & Efstathiou, A. M. The Remarkable Effect of Oxygen on the N<sub>2</sub> Selectivity of Water Catalytic Denitrification by Hydrogen. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 950–956 (2007).
53. Zhang, F. *et al.* Size-Dependent Hydrogenation Selectivity of Nitrate on Pd–Cu/TiO<sub>2</sub> Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **112**, 7665–7671 (2008).
54. Palomares, A. E., Prato, J. G., Márquez, F. & Corma, A. Denitrification of natural water on supported Pd/Cu catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **41**, 3–13 (2003).
55. Matatov-Meytal, U. & Sheintuch, M. Activated carbon cloth-supported Pd–Cu catalyst: Application for continuous water denitrification. *Catal. Today* **102–103**, 121–127 (2005).
56. Palomares, A. E., Franch, C. & Corma, A. Nitrates removal from polluted aquifers using (Sn or Cu)/Pd catalysts in a continuous reactor. *Catal. Today* **149**, 348–351 (2010).
57. Ebbesen, S. D., Mojet, B. L. & Lefferts, L. In situ ATR-IR study of nitrite hydrogenation over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* **256**, 15–23 (2008).
58. Strukul, G. *et al.* Use of palladium based catalysts in the hydrogenation of nitrates in drinking water: from powders to membranes. *Catal. Today* **55**, 139–149 (2000).
59. Lemaigen, L., Tong, C., Begon, V., Burch, R. & Chadwick, D. Catalytic denitrification of water with palladium-based catalysts supported on activated carbons. *Catal. Today* **75**, 43–48 (2002).

60. Sá, J. *et al.* Can TiO<sub>2</sub> promote the reduction of nitrates in water? *J. Catal.* **234**, 282–291 (2005).
61. Epron, F., Gauthard, F. & Barbier, J. Catalytic Reduction of Nitrate in Water on a Monometallic Pd/CeO<sub>2</sub> Catalyst. *J. Catal.* **206**, 363–367 (2002).
62. Devadas, A., Vasudevan, S. & Epron, F. Nitrate reduction in water: Influence of the addition of a second metal on the performances of the Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst. *J. Hazard. Mater.* **185**, 1412–1417 (2011).
63. Barrabés, N., Dafinov, A., Medina, F. & Sueiras, J. E. Catalytic reduction of nitrates using Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts in a continuous reactor. *Catal. Today* **149**, 341–347 (2010).
64. <https://str.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>
65. Brinker, C. J. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. (Academic Press, 1990).
66. Soler-Illia, G. J. de A. A., Sanchez, C., Lebeau, B. & Patarin, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chem. Rev.* **102**, 4093–4138 (2002).
67. Wan, Y. and D. Zhao, *Chemical Reviews*, 2007. **107**: p. 28219, Corma, A., *Topics in Catalysis*, 1997. **4**: p. 249
68. Beck, J. S. *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834–10843 (1992).
69. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. & Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710–712 (1992).
70. Kresge, C. T. & Roth, W. J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3663–3670 (2013).
71. Galarneau, A., Cambon, H., Di Renzo, F. & Fajula, F. True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature. *Langmuir* **17**, 8328–8335 (2001).

72. Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.* **97**, 2373–2420 (1997).
73. Soler-Illia, G. J. de A. A., Sanchez, C., Lebeau, B. & Patarin, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chem. Rev.* **102**, 4093–4138 (2002).
74. Kévin Zimny, Thèse de doctorat " Cristaux liquides, empreinte pour la préparation de matériaux mésoporeux organisés : application à la synthèse d'oxyde de titane nanocristallin", Université Henri Poincaré, Nancy, 2010.
75. Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger, A. & Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **11**, 579–585 (1999).
76. Chen, C.-Y., Burkett, S. L., Li, H.-X. & Davis, M. E. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. *Microporous Mater.* **2**, 27–34 (1993).
77. Blin, J. L. & Impéror-Clerc, M. Mechanism of self-assembly in the synthesis of silica mesoporous materials: in situ studies by X-ray and neutron scattering. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 4071 (2013).
78. Frasc, J., Lebeau, B., Soulard, M., Patarin, J. & Zana, R. In Situ Investigations on Cetyltrimethylammonium Surfactant/Silicate Systems, Precursors of Organized Mesoporous MCM-41-Type Siliceous Materials. *Langmuir* **16**, 9049–9057 (2000).
79. Lindén, M., Schunk, S. A. & Schüth, F. In Situ X-Ray Diffraction Study of the Initial Stages of Formation of MCM-41 in a Tubular Reactor. *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 821–823 (1998).
80. Glinka, C. J. *et al.* Small angle neutron scattering study of the structure and formation of MCM-41 mesoporous molecular sieves. *J. Porous Mater.* **3**, 93–98 (1996).
81. Tanev, P. T. & Pinnavaia, T. J. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves. *Science* **267**, 865–867 (1995).
82. Tanev, P. T., Liang, Y. & Pinnavaia, T. J. Assembly of Mesoporous Lamellar Silicas with Hierarchical Particle Architectures. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 8616–8624 (1997).

83. Bagshaw, S. A. & Pinnavaia, T. J. Mesoporous Alumina Molecular Sieves. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1102–1105 (1996).
84. Zhao, D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50&nbsp;to 300&nbsp;Angstrom Pores. *Science* **279**, 548–552 (1998).
85. Wan, Y. & Zhao. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chem. Rev.* **107**, 2821–2860 (2007).
86. Yang, P. *et al.* Hierarchically Ordered Oxides. *Science* **282**, 2244–2246 (1998).
87. Benamor, T., Vidal, L., Lebeau, B. & Marichal, C. Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica. *Microporous Mesoporous Mater.* **153**, 100–114 (2012).
88. Hyde, S. T. Swelling and Structure. Analysis of the Topology and Geometry of Lamellar and Sponge Lyotropic Mesophases. *Langmuir* **13**, 842–851 (1997).
89. Khodakov, A. Y., Zholobenko, V. L., Imp rator-Clerc, M. & Durand, D. Characterization of the Initial Stages of SBA-15 Synthesis by in Situ Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering. *J. Phys. Chem. B* **109**, 22780–22790 (2005).
90. Manet, S. *et al.* Kinetics of the Formation of 2D-Hexagonal Silica Nanostructured Materials by Nonionic Block Copolymer Templating in Solution. *J. Phys. Chem. B* **115**, 11330–11344 (2011).
91. Galarneau, A. *et al.* Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New J. Chem.* **27**, 73–79 (2003).
92. Choi, M., Heo, W., Kleitz, F. & Ryoo, R. Facile synthesis of high quality mesoporous SBA-15 with enhanced control of the porous network connectivity and wall thickness. *Electronic Chem. Commun.* 1340 (2003). doi:10.1039/b303696k
93. Lee, H. I. *et al.* Morphology-selective synthesis of mesoporous SBA-15 particles over micrometer, submicrometer and nanometer scales. *J. Mater. Chem.* **20**, 8483 (2010).

94. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6024–6036 (1998).
95. Taguchi, A. & Schüth, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials* **77**, 1–45 (2005)
96. Ravikovitch, P. I. & Neimark, A. V. Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method. *J. Phys. Chem. B* **105**, 6817–6823 (2001).
97. Fan, J. *et al.* Mesotunnels on the Silica Wall of Ordered SBA-15 to Generate Three-Dimensional Large-Pore Mesoporous Networks. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 12113–12114 (2001).
98. Liu, J., Zhang, X., Han, Y. & Xiao, F.-S. Direct Observation of Nanorange Ordered Microporosity within Mesoporous Molecular Sieves. *Chem. Mater.* **14**, 2536–2540 (2002).
99. Galarneau, A., Nader, M., Guenneau, F., DiRenzo, F. & Gedeon, A. Understanding the Stability in Water of Mesoporous SBA-15 and MCM-41. *J. Phys. Chem. C* **111**, 8268–8277 (2007).
100. Maekawa, H., Esquena, J., Bishop, S., Solans, C. & Chmelka, B. F. Meso/macroporous inorganic oxide monoliths from polymer foams. *Adv. Mater.* **15**, 591–596 (2003).
101. Zhang, B., Davis, S. A. & Mann, S. Starch gel templating of spongelike macroporous silicalite monoliths and mesoporous films. *Chem. Mater.* **14**, 1369–1375 (2002).
102. Carn, F. *et al.* Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates. *J. Mater. Chem.* **14**, 1370–1376 (2004).
103. Carn, F. *et al.* Rational design of macrocellular silica scaffolds obtained by a tunable sol-gel foaming process. *Adv. Mater.* **16**, 140–144 (2004).
104. Antonelli, D. M. Synthesis of macro-mesoporous niobium oxide molecular sieves by a ligand-assisted vesicle templating strategy. *Microporous Mesoporous Mater.* **33**, 209–214 (1999).
105. Vaudreuil, S., Bousmina, M., Kaliaguine, S. & Bonneviot, L. Synthesis of Macrostructured Silica by Sedimentation–Aggregation. *Adv. Mater.* **13**, 1310–1312 (2001).

106. Holland, B. T., Blanford, C. F., Do, T. & Stein, A. Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites. *Chem. Mater.* **11**, 795–805 (1999).
107. Holland, B. T., Blanford, C. F. & Stein, A. Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids. *Science* **281**, 538–540 (1998).
108. Yuan, Z.-Y. & Su, B.-L. Insights into hierarchically meso–macroporous structured materials. *J. Mater. Chem.* **16**, 663–677 (2006).
109. Sen, T., Tiddy, G. J. T., Casci, J. L. & Anderson, M. W. One-Pot Synthesis of Hierarchically Ordered Porous-Silica Materials with Three Orders of Length Scale. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4649–4653 (2003).
110. Sen, T., Tiddy, G. J. T., Casci, J. L. & Anderson, M. W. Synthesis and Characterization of Hierarchically Ordered Porous Silica Materials. *Chem. Mater.* **16**, 2044–2054 (2004).
111. Antonietti, M., Berton, B., Göltner, C. & Hentze, H.-P. Synthesis of Mesoporous Silica with Large Pores and Bimodal Pore Size Distribution by Templating of Polymer Latices. *Adv. Mater.* **10**, 154–159 (1998).
112. Lebeau, B. *et al.* Synthesis of hierarchically ordered dye-functionalised mesoporous silica with macroporous architecture by dual templating. *J. Mater. Chem.* **10**, 2105–2108 (2000).
113. Stein, A. Advances in Microporous and Mesoporous Solids—Highlights of Recent Progress. *Adv. Mater.* **15**, 763–775 (2003).
114. Petkovich, N. D. & Stein, A. Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3721–3739 (2013).
115. Danumah, C. *et al.* Synthesis of macrostructured MCM-48 molecular sieves. *Microporous Mesoporous Mater.* **44–45**, 241–247 (2001).
116. Oh, C.-G., Baek, Y. & Ihm, S.-K. Synthesis of Skeletal-Structured Biporous Silicate Powders through Microcolloidal Crystal Templating. *Adv. Mater.* **17**, 270–273 (2005).
117. Yun, J. S., Seong, M.-Y. & Ihm, S.-K. The synthesis of MCM-41 with different macropore morphologies: Residual volume- and skeletal-structure. *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 1129–1132 (2008).



## **Chapitre II : Techniques expérimentales**



## II.1. Diffraction de rayons X

Cette technique non destructive pour l'échantillon est basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné

La diffraction de rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre « D8 Advance » de la marque Bruker AXS possédant une anticathode en cuivre (raie  $K\alpha$ ,  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) maintenue sous tension de 50 kV et une intensité de 40mA. Les mesures ont été conduites en géométrie Bragg-Brentano. Typiquement l'échantillon pulvérulent est broyé manuellement au mortier puis déposé sur un porte échantillon plan en verre creusé. Après avoir positionné le porte échantillon dans le passeur, un balayage point par point avec un pas de  $0,02^\circ/s$  est effectué soit sur un domaine angulaire compris entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) permettant d'observer la présence de phase cristalline soit sur un domaine angulaire restreint aux bas angles (entre  $0,5^\circ$  et  $6^\circ$ ) pour observer l'arrangement poreux du composé.

Principe de la loi de Bragg

La loi de Bragg établit que l'on peut relier une distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence du faisceau, selon l'équation suivante:

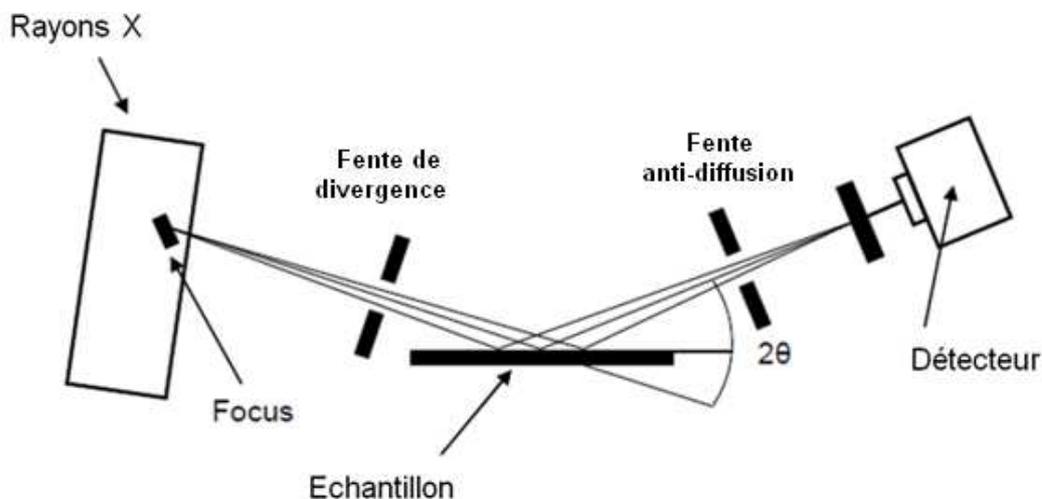
$$2 d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \lambda$$

Où  $d$ : la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller ( $hkl$ )

$n$ : l'ordre de diffraction

$\lambda$ : la longueur d'onde du faisceau entrant

$\theta$ : l'angle d'incidence



**Figure II.1 : Montage de diffraction de rayons X en géométrie Bragg-Brentano**

Bien que possédant généralement une charpente minérale amorphe, les matériaux mésostructurés peuvent donner des raies de diffraction aux bas angles ( $2\theta < 5^\circ$ ). La périodicité de la structure poreuse du solide mésostructuré peut être ainsi estimée à partir du nombre de raies de diffraction obtenus

Par exemple, les matériaux siliciques mésoporeux de type SBA-15 sont des matériaux amorphes mais l'arrangement hexagonal des mésopores permet d'observer des pics de diffraction correspondant aux familles des plans (100), (110) et (200) (figure II.2). L'intensité et la largeur des pics caractérisent la taille des domaines poreux organisés. Ci-après est représenté dans la figure II.3 un arrangement hexagonal des pores d'un solide mésostructuré.

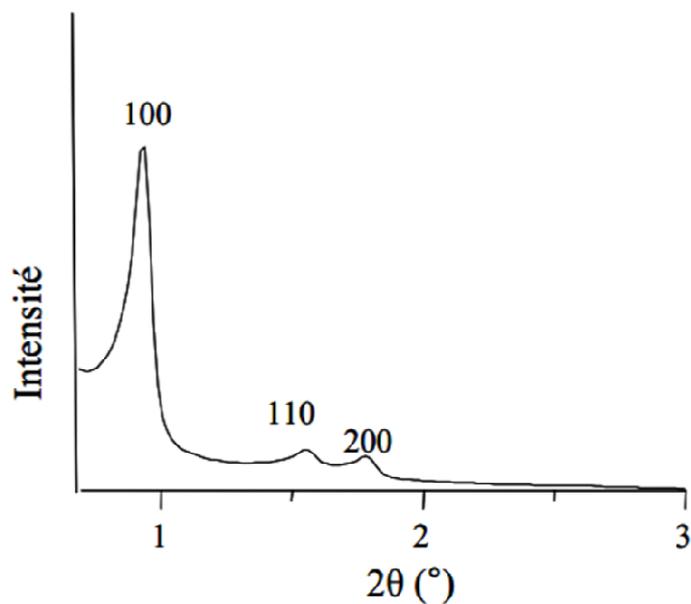


Figure II.2 : Diffractogramme de la silice SBA-15 présentant les plans (100) ; (110) et (200)

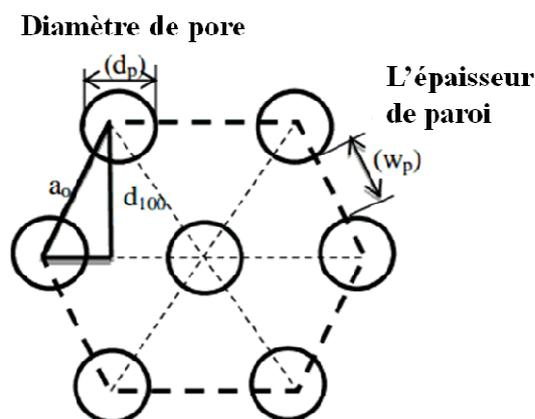
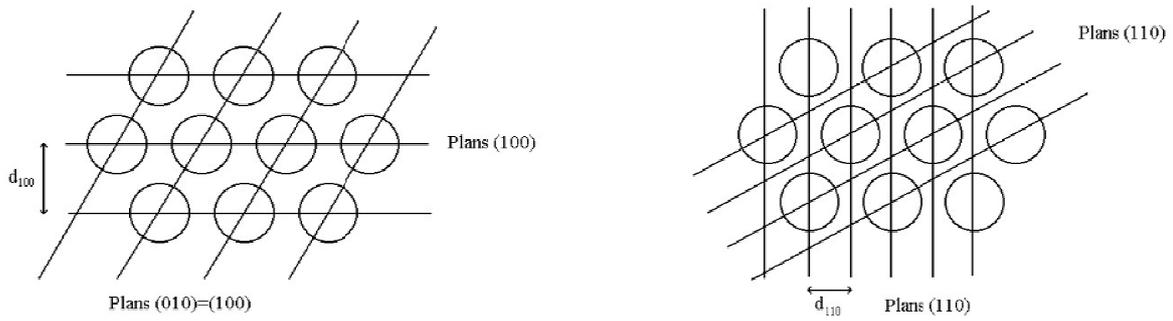


Figure II.3 : Schéma d'arrangement des pores.



**Figure II.4 : Schéma d'arrangement hexagonal de mésopores.**

A partir du profil de raies de diffraction aux bas angles pour un solide possédant un réseau poreux hexagonal, il est donc possible d'obtenir l'espacement entre deux plans à partir de la relation de Bragg. On peut également déduire le paramètre de maille et l'épaisseur de la paroi minérale à partir des expressions suivantes :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}a^2 \cdot (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

La distance réticulaire pour la famille de plan (100) devient :

$$d_{100} = \frac{a \cdot \sqrt{3}}{2} \quad \text{D'où} \quad a = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}}$$

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire de la famille de plan (hkl) dans un système hexagonal

Il est possible de calculer l'épaisseur des mésopores ( $W_p$ ) à partir de la formule de Bragg par la relation :

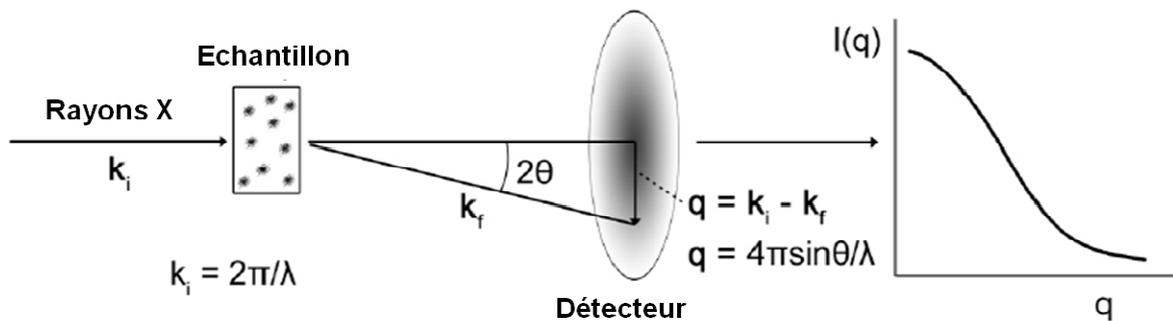
$$W_p = a_{\text{hex}} - d_p = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} - d_p$$

La Figure II.4 schématise l'arrangement des pores et permet de rendre compte de la relation entre la distance inter-réticulaire (100) et le paramètre de maille (a).

## **II.2. La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)**

La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS – Small Angle X-Ray Scattering) est une technique non-destructive, généralement utilisée pour étudier les paramètres structuraux de milieu poreux, notamment pour déterminer l'arrangement géométrique des pores. Cette technique s'applique aux systèmes présentant un arrangement périodique dont la périodicité est

supérieure à plusieurs nanomètres.<sup>1</sup> L'expérience est basée sur l'irradiation de l'échantillon par une onde se propageant dans la direction du vecteur d'onde  $k_i$ . L'échantillon irradié émet un rayonnement diffusé dans toutes les directions de l'espace. Une direction particulière d'observation, celle dans laquelle un détecteur est placé, par exemple, est figurée par le vecteur unitaire  $K_f$  qui forme un angle  $\theta$  avec la direction incidente (figure II.5).



**Figure II.5 : Schéma d'analyse par diffusion de rayons X aux petits angles**

La grandeur  $q$  note la différence  $k_i - k_f$  et est appelée le vecteur d'onde de diffusion, décrit la distribution spatio-temporelle des hétérogénéités au sein du milieu diffusant et l'intégrale porte sur le volume d'échantillon irradié par le rayonnement incident.

Les analyses ont été exécutées en utilisant un système de génération de rayons X de type Genix microsource (Xenocs, France). La radiation  $K_\alpha$  du cuivre a été sélectionné ( $\lambda = 0,154$  nm) et centrée à l'aide de miroirs FOX2D. En fonction du milieu poreux étudié, la distance échantillon-détecteur peut varier entre 0,5 et 2m. Le Béhénate d'argent ( $\text{AgC}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$ ) est utilisé comme matériau de référence pour déterminer précisément la distance entre l'échantillon et le détecteur. Les diagrammes de diffusion 2D ont été enregistrés sur une caméra CCD commercialisée par Photonic Science. Après corrections des déformations géométriques et d'intensité du détecteur, les profils d'intensité  $I = f(q)$  ont été traités en utilisant le logiciel Fit2D. Le fitting des intensités diffusées  $I = f(q)$  a été réalisé à partir du logiciel Irena. Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec le docteur G. Stoclet du laboratoire « Unité Matériaux et Transformations » à Villeneuve d'Ascq.

### **II.3. Microscopie Électronique**

Les techniques de microscopie électronique sont des méthodes de caractérisation directe des matériaux mésoporeux et macroporeux à la différence des techniques de caractérisation qui nécessitent une exploitation des données. La morphologie des particules de silice mésoporeuse est obtenue par microscopie électronique à balayage alors que la microscopie électronique en

transmission permet une observation en volume du matériau. Ce qui suit est une introduction à la microscopie électronique en mettant l'accent sur ces deux techniques.

- ***Introduction :***

En général, un rayonnement caractérisé par une longueur d'onde ne peut pas être utilisé pour analyser une structure plus petite que sa propre longueur d'onde. Ceci représente une limitation dû à la fois aux performances des microscopes électroniques et aux propriétés de la lumière. Par exemple le microscope optique a une limite de résolution fixée par la longueur d'onde de la lumière visible variant entre 400 à 700 nm. D'autre part, un faisceau d'électrons peut être considéré comme un rayonnement présentant une longueur d'onde allant de 0,01 à 0,001 nm. En réalité, la résolution d'un microscope électronique est beaucoup plus faible car les aberrations d'une lentille électronique sont plus difficiles à corriger que celles d'une lentille en verre. En pratique, la résolution maximale de la plupart des microscopes électroniques modernes est d'environ 0,2 nm, ce qui correspond approximativement à la distance séparant les atomes dans un solide cristallin.

Afin de comprendre les techniques de microscopie électronique, il est important de comprendre la nature des interactions entre un faisceau d'électrons et les atomes constitutifs d'un échantillon. Ces interactions résumées par la figure II 6 peuvent être classées de la manière suivante :

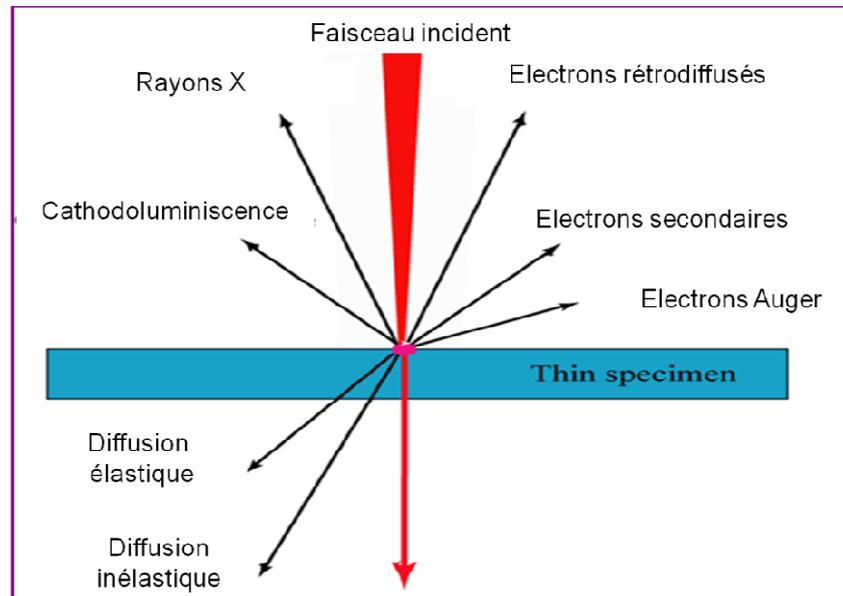
- ***La diffusion élastique :***

La diffusion élastique n'engendre pas d'échange d'énergie. Le processus est le résultat d'interactions entre les électrons primaires et à la fois le noyau et les électrons autour de l'échantillon. La force de la diffusion par n'importe quel atome particulier est fortement dépendante de son nombre atomique.

- ***La diffusion inélastique:***

La diffusion inélastique est un terme très général concernant tout le processus qui amène les électrons primaires à perdre une quantité d'énergie mesurable. Il existe plusieurs processus qui peuvent causer la perte d'énergie des électrons primaires lors de l'interaction avec les particules d'un solide, les quatre plus fréquemment observées sont la diffusion des phonons, la diffusion de plasmons, l'excitation des électrons de valence et l'excitation des électrons situés sur les couches internes d'un atome. La diffusion inélastique est finalement responsable de l'arrêt d'un électron par un solide. L'énergie cinétique d'un électron primaire va être transférée sous forme de chaleur

et restituée sous forme d'une émission de rayons X, d'une radiation lumineuse ou d'électrons secondaires (figure II-6).



**Figure II.6 : Les effets secondaires issus de l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon<sup>2</sup>**

### **II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la topographie du matériau. Cette technique fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon étudié. Elle consiste principalement à détecter des électrons secondaires qui émergent d'une surface conductrice sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires. Son balayage sur la surface observée permet ainsi d'obtenir des images.

Le contraste de l'image traduit le relief de l'échantillon. Ces électrons secondaires permettent ainsi la reconstruction d'une image agrandie de la surface. L'appareil utilisé dans cette étude est un microscope Hitachi SU-70, SEM-FEG muni d'un canon à effet de champ, en appliquant une tension d'accélération des électrons de 7 kV. L'échantillon est préparé en déposant la poudre sur un support en aluminium recouvert d'une fine couche de graphite dont la surface est adhésive. Une pulvérisation cathodique d'une couche de carbone d'une dizaine de nanomètre d'épaisseur est ensuite réalisée, permettant de rendre conducteur l'échantillon analysé.

### **II.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET)**

La microscopie électronique en transmission est une technique qui permet d'obtenir des informations sur la taille et la forme de particules composant l'échantillon à partir du faisceau d'électrons transmis. Pour les matériaux poreux, elle permet d'observer l'arrangement local des

pores du matériau. L'image obtenue par microscopie électronique en transmission provient des interactions se produisant lors du passage d'un faisceau d'électrons accélérés par une forte tension à travers l'échantillon. Selon la densité et l'épaisseur du matériau, l'intensité des électrons transmise au travers de l'échantillon varie, produisant ainsi la variation de contraste observée sur l'image.

Le microscope utilisé est un TECNAI FEI caractérisé par une tension d'accélération des électrons de 200 kV, un grossissement maximal de 750000x et une résolution maximale de 0,19 nm. Le matériau à analyser est mis en suspension dans l'éthanol puis mis au bain ultrasons pendant 10 minutes. Après dispersion, quelques gouttes de suspension sont déposées sur une grille de cuivre recouverte de polymère.

La microscopie électronique en transmission se caractérise par :

- Une très bonne résolution (atomique).
- de large gamme de grandissement (2000 à 1.5M).
- L'origine du contraste : contraste de diffraction.
- La préparation des objets longue et complexe (épaisseur<300nm).
- Un analyse non destructive.
- L'étude sur de petits volumes (quelques  $\mu\text{m}^2 \times \text{épaisseur}$ ).

### **II.3.3. La Tomographie électronique**

La tomographie électronique fournit des informations des structures complexes en trois dimensions de l'espace. Cette technique permet d'obtenir des informations volumiques sur des échantillons, de la structure interne et de l'organisation à l'échelle du nanomètre pour bien comprendre et optimiser les comportements et fonctionnalités des matériaux étudiés. La tomographie peut être appliquée pour les échantillons amorphes et cristallins. En ce qui concerne ses premières applications dans le domaine des matériaux, son point fort était le fait qu'elle a permis d'accéder aux paramètres difficiles à obtenir par d'autres techniques comme la distribution des pores, volume des pores, distribution des connectivités pour les matériaux poreux.

La tomographie électronique consiste à reconstruire des structures en trois dimensions à partir d'une ou de plusieurs séries de projections en deux dimensions. Son atout essentiel est la

capacité de retrouver la troisième dimension de l'objet, donc de récupérer des informations qui sont perdues en microscopie conventionnelle 2D. Cette technique possède une meilleure résolution allant jusqu'en dessous du nanomètre pour les échantillons suffisamment minces et contrastés. La reconstruction du volume de l'objet est réalisée à partir d'une série de projections en deux dimensions de cet objet. Comme la profondeur de champ en microscopie est assez grande et l'échantillon mince, la mise au point (le focus) s'effectue en première approximation sur toute l'épaisseur de l'échantillon. L'image obtenue est donc une projection de l'échantillon dans un plan perpendiculaire à la direction d'observation. En inclinant l'échantillon à l'aide du goniomètre du microscope à différents angles d'inclinaison précis (appelés « angles de tilt ») et en réajustant à chaque reprise la mise au point de la projection, on obtient une série de projections de ce même échantillon. Cette série va permettre ensuite de remonter à une reconstruction 3D de l'objet à l'aide de différents algorithmes capables de passer d'un ensemble de projection à une représentation volumique.<sup>3</sup> La résolution finale dans le volume reconstruit dépend essentiellement du nombre des projections acquises et de l'angle maximal de tilt, mais également des caractéristiques de l'objet. Finalement l'analyse du volume consiste à visualiser et extraire les parties à analyser et calculer les paramètres d'intérêt.

#### **II.4. Diffusion dynamique de la lumière (DDL)**

La diffusion dynamique de la lumière (DDL) est une technique utilisée pour déterminer le diamètre hydrodynamique de colloïdes en suspension dans un solvant (nanoparticules métalliques, polymères, protéines) à partir de la mesure de leur mouvement brownien. Celui-ci est défini par un coefficient de diffusion translationnel (D) mesuré par la DDL et relié au diamètre hydrodynamique de la particule grâce à l'équation de Stokes-Einstein suivante :

$$d(H) = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D}$$

Où

d(H) : Diamètre hydrodynamique.

D : Coefficient de diffusion translationnel.

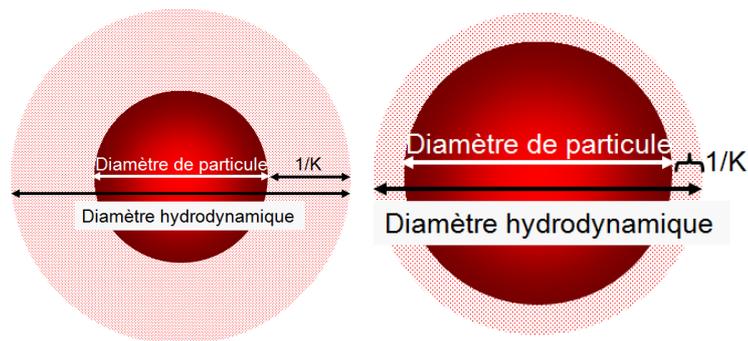
k : Constante de Boltzmann.

T : Température.

η : Viscosité.

Pour pouvoir mesurer le mouvement brownien de particules provenant des fluctuations d'intensité de la lumière diffusée, il est nécessaire de travailler avec une température fixe (afin de mesurer la viscosité) et stable (afin de limiter les phénomènes de convection).

Le diamètre hydrodynamique par l'équation de Stokes-Einstein est assimilé à celui d'une sphère qui possède le même coefficient de diffusion translationnel que la particule. Le diamètre hydrodynamique comprend le diamètre de la particule et une couche de solvation dépendante de la force ionique du milieu et d'une éventuelle fonctionnalisation de surface de la particule.

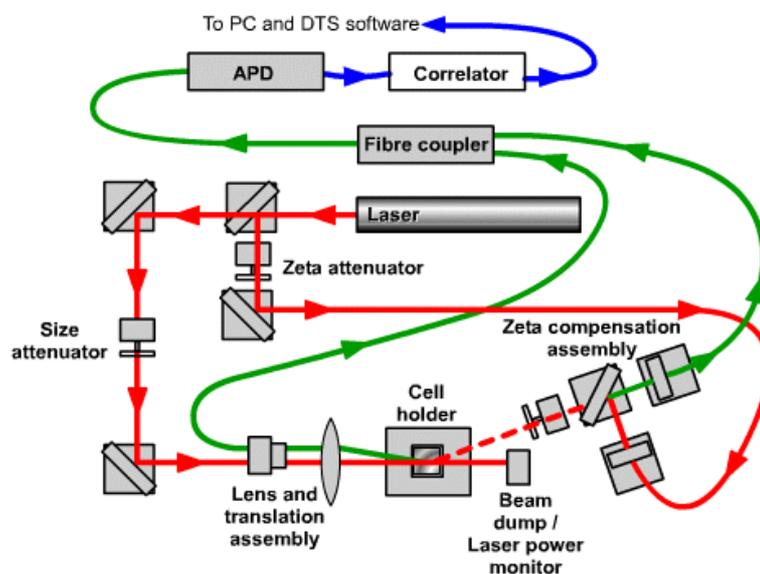


**Figure II.7 : Représentation schématique du diamètre hydrodynamique d'une particule en suspension** <sup>4</sup>

Où  $1/K$  : La longueur de Debye.

#### II.4.1. Principe de la technique

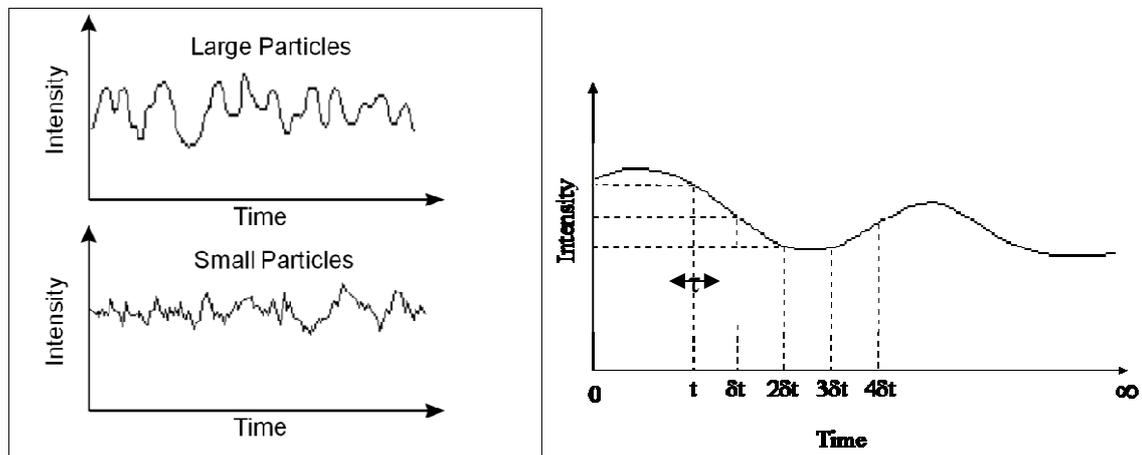
L'appareillage utilisé est un granulomètre laser Nano ZS commercialisé par Malvern (la figure II.8) ci-dessous illustre une vue d'ensemble du dispositif optique de diffusion dynamique de la lumière (DDL).



**Figure II.8 : Montage d'un appareil de diffusion dynamique de la lumière**

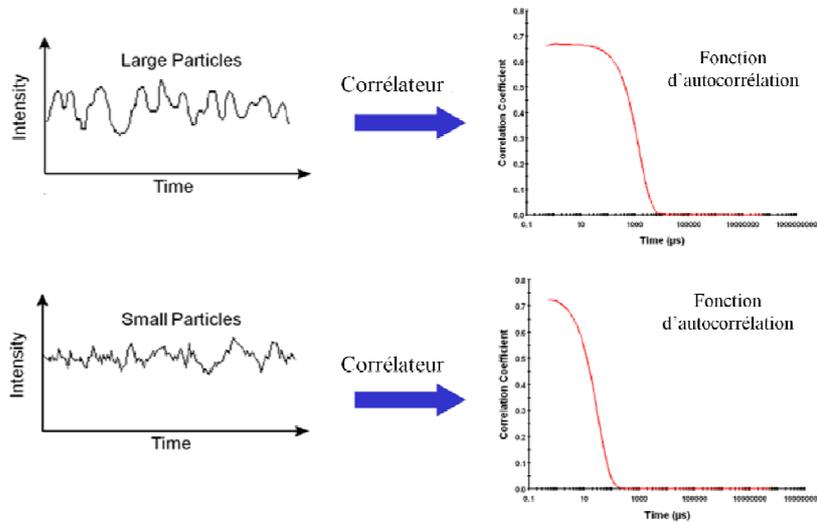
Le principe de la méthode consiste à éclairer l'échantillon qui se situe dans la cellule par une lumière émise par laser. Le signal lumineux diffusé est collecté sur l'un des deux détecteurs soit à angle droit ( $90^\circ$ ), soit à un angle en rétrodiffusion ( $173^\circ$ ) utilisé dans notre cas. La poudre est dispersée dans l'eau distillée et mise à ultrasons pour éliminer les agrégats présents dans la solution.

Pendant l'analyse, les fluctuations d'intensité de la lumière diffusée provenant du mouvement brownien des particules sont mesurées. Le signal obtenu présente des variations aléatoires du fait de la position aléatoire des particules. D'une manière qualitative, il est possible de distinguer la taille des particules à partir des fluctuations d'intensité (figure II.9). Plus les particules sont grosses, plus les fluctuations sont importantes.



**Figure II.9 : Signal d'un échantillon de nanoparticules à l'échelle de temps de la microseconde**

Pour quantifier les mesures, le signal est interprété sous forme d'une fonction d'autocorrélation. Les données entrantes sont traitées en temps réel par un dispositif de traitement du signal numérique appelé corrélateur. On en extrait la fonction d'autocorrélation.



**Figure II.10 : Fonction d'autocorrélation issue d'une expérience de diffusion dynamique de la lumière.**

La décroissance de cette fonction permet de déduire la taille des particules. Plus la décroissance est rapide et plus la taille des particules est faible.

La fonction d'autocorrélation  $G(\tau)$  est une fonction décroissante exponentielle de forme suivante:

$$G(\tau) = A[1 + B \cdot \exp(-2 \cdot \Gamma \cdot \tau)]$$

Où

A : la ligne de base de la fonction.

B : l'ordonnée à l'origine de la fonction

$\Gamma$  : Le coefficient de diffusion est obtenu par la relation  $\Gamma = D \cdot q^2$ , où  $q$  représente le vecteur de diffusion donné par l'équation

$$q = (4\pi n / \lambda) \cdot \sin(\theta/2).$$

$n$  : l'indice de réfraction du liquide.

$\lambda$  : la longueur d'onde de la lumière.

$\theta$  : l'angle de diffusion.

Pour les solutions polydisperses la fonction de corrélation prend la formule suivante :

$$G(t) = A[1 + B \cdot g(\tau)^2]$$

Où  $g(\tau)$  : La somme des courbes de décroissance de la fonction de corrélation.

## II.4.2 Analyse de distribution de taille

### II.4.2.1. Méthode de Cumulant :

Cette méthode permet d'obtenir la taille moyenne des particules « Z-average ». Cette valeur représente la taille moyenne harmonique pondérée en intensité à partir du coefficient de diffusion. La décroissance exponentielle est remplacée par l'équation suivante:

$$\ln(G(\tau)) = a + b\tau + C\tau^2$$

Où : a= Z-average (figure II.11)

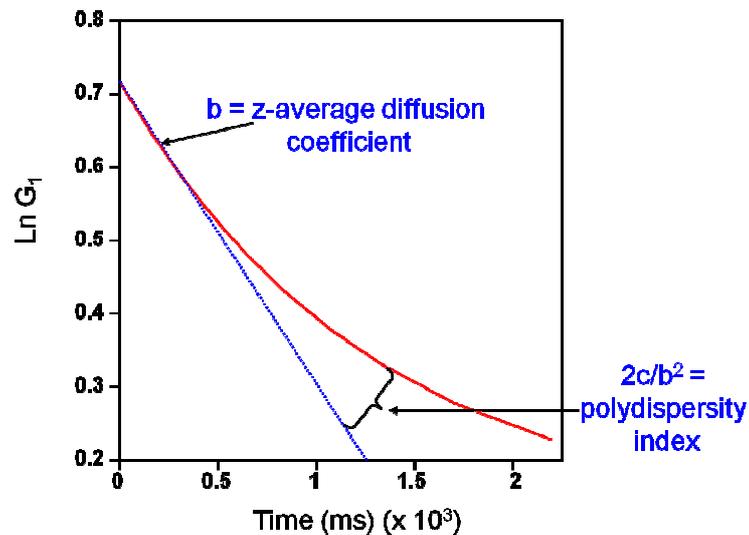


Figure II.11 : Courbe de fonction d'autocorrélation par la méthode de cumulants

On peut déduire aussi l'indice de polydispersité (PDI) qui décrit l'étendu de la dispersion. Le tableau suivant résume les différents domaines de l'indice PDI.

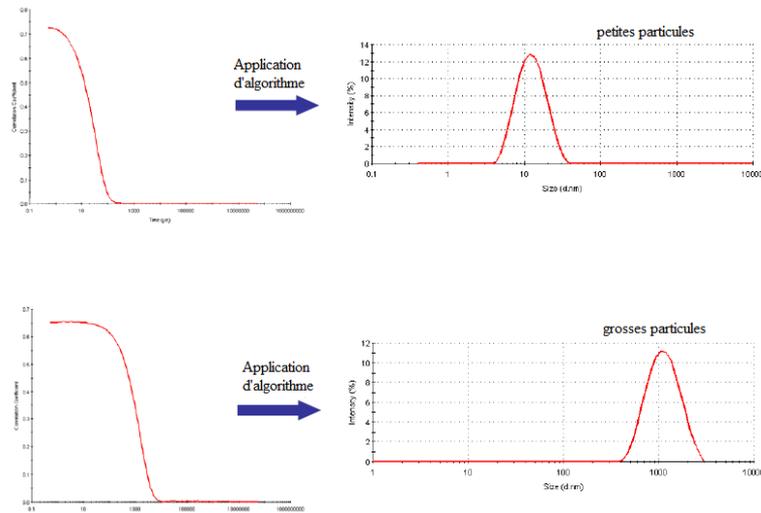
Tableau II.1 Domaine de dispersion des particules en fonction de l'inde de polydispersité (PDI)

Domaine de l'indice PDI	Description
0-0,05	Distribution monodisperse des particules
0,05-0,08	Peu monodisperse
0,08-0,7	Moyennement polydispersé
>0,7	Très dispersé

Néanmoins, la méthode des cumulants s'adresse principalement à des particules possédant une monodispersité élevée contrairement à la méthode NNLS présentée succinctement ci-dessous.

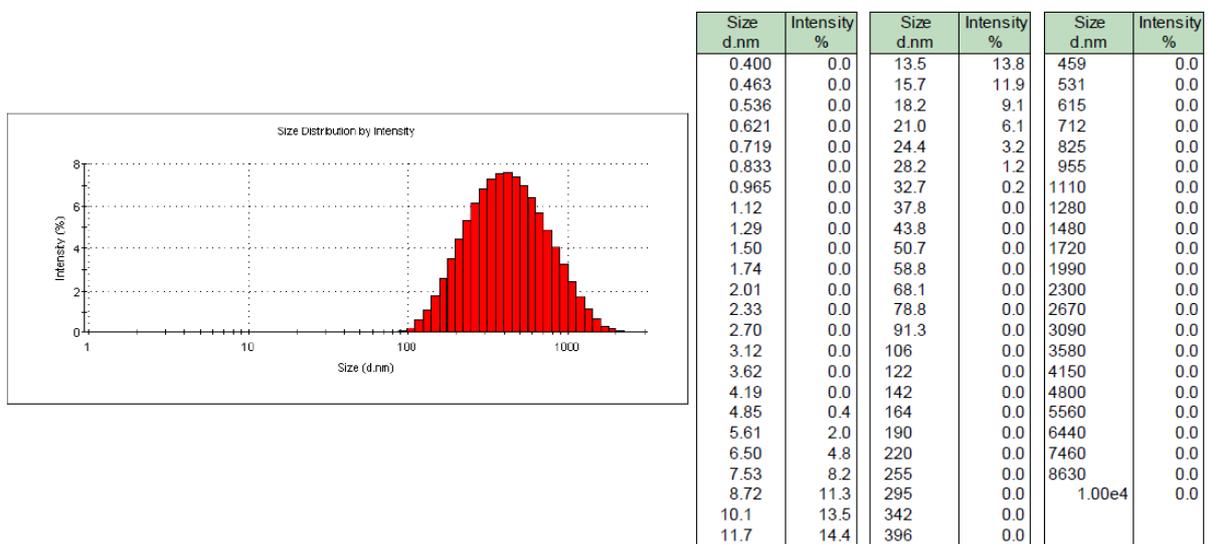
### II.4.2.2. Méthode de distribution NNLS (non-negative least squares analysis)

Cette méthode consiste à extraire des données de distribution de taille par diffusion dynamique de la lumière à l'aide d'un algorithme qui transforme la fonction d'autocorrélation en courbe de distribution des particules. Cette courbe peut être tracée en fonction de l'intensité, du volume ou du nombre.



**Figure II.12 : Courbe de distribution de taille par la méthode NNLS**

Par suite, on peut obtenir un tableau de distribution de taille.



**Figure II.13 : Tableau de distribution de taille.**

### II.5. Analyse Thermogravimétrique (ATG/ATD)

L'analyse thermique permet d'examiner deux propriétés physiques. L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure les variations de masse subies par un solide en fonction de la température et de la nature du gaz utilisé et l'analyse thermique différentielle (ATD)

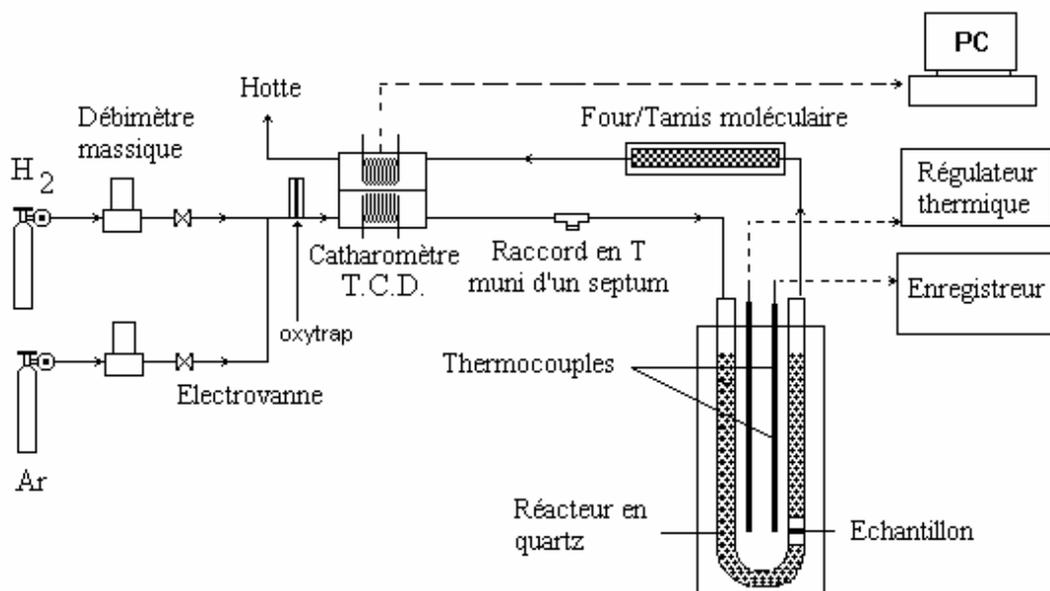
représente l'échange de chaleur. L'ATG et l'ATD sont toujours couplées afin d'effectuer les deux analyses sur un même échantillon.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil SDT 2960 commercialisé par TA instrument. L'échantillon, dont la masse initiale est connue, est placé dans un creuset en alumine, un deuxième creuset restant vide sert de référence pour l'analyse gravimétrique et thermique différentielle. Un système de thermocouples permet de contrôler et mesurer la température pendant l'analyse. Les données sont traitées par le logiciel Universal Analysis.

Environ 20 mg de l'échantillon sont déposés dans un creuset en alumine ayant un volume de 100 $\mu$ l. Les analyses ont été effectuées sous air. L'échantillon subit une montée en température de 25 à 700°C avec un débit de chauffe de 5 °C/min.

## II.6. Chimisorption d'hydrogène

L'accessibilité métallique des catalyseurs mesurée par chimisorption d'hydrogène est une méthode couramment utilisée pour déterminer la dispersion de la phase métallique sur les catalyseurs.<sup>5</sup>



**Figure II.14 : Montage de l'analyse de chimisorption d'hydrogène**

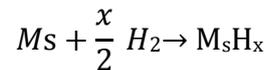
### *Conditions opératoires :*

Les catalyseurs (~100 mg) sont tout d'abord réduits in-situ à 450°C sous flux d'hydrogène (30 mL/min) pendant une heure. Après une heure de dégazage sous argon (30 mL/min) à 400°C, le

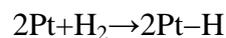
catalyseur est refroidi soit à la température ambiante. La mesure de chimisorption d'hydrogène est réalisée par injection de pulses d'hydrogène jusqu'à saturation.

### ***Calcul de la dispersion métallique :***

La chimisorption d'hydrogène ( $H_2$ ) sur les métaux de surface ( $M_s$ ) a lieu selon l'équation:



Pour le calcul de la dispersion métallique de Pt, nous avons considéré qu'un atome adsorbe un atome d'hydrogène ce qui donne une stoechiométrie d'adsorption égale à 1 selon la réaction:



Où : Pt-H représente un atome de platine de la surface du catalyseur.

La dispersion de métal se présente par le rapport entre la quantité de métal en surface accessible au gaz/ quantité de métal contenue dans l'échantillon.

### **II.7. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)**

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy) permet d'accéder aux informations qui concernent la composition chimique et la concentration relative des différents constituants de l'échantillon dans les premières couches superficielles (5-50 Å), elle donne aussi des informations sur le degré d'oxydation des éléments analysés excepté l'hydrogène.

Le principe de technique d'analyse consiste à bombarder l'échantillon par un rayonnement électromagnétique d'énergie  $h\nu$  du domaine des rayons X (1 à 2 keV). Les photons absorbés par les atomes donnent lieu à une émission d'électrons, appelés photoélectrons. Ces photoélectrons provenant des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments sont analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié. L'énergie cinétique ( $E_c$ ) mesurée est directement reliée à l'énergie de liaison ( $E_L$ ) des électrons sur les différentes orbitales atomiques par la relation fondamentale de conservation de l'énergie (équation ci-dessous), ce qui permet de remonter à la nature des éléments.

$$h\nu = E_c + E_L + \phi_e$$

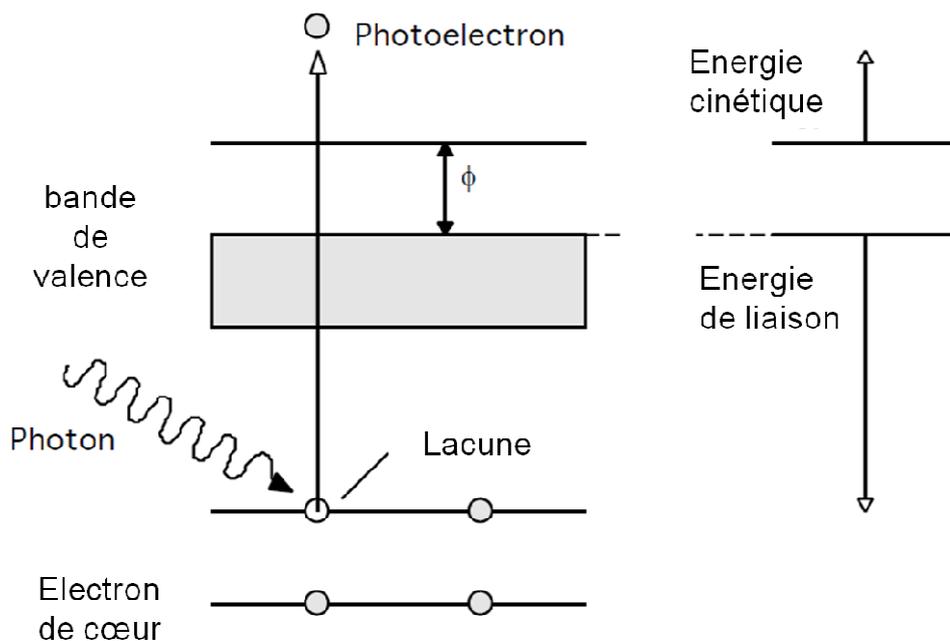
Où  $\phi_e$  est le potentiel d'extraction nécessaire aux électrons pour être éjectés dans le vide (en général 4-6 eV).

Il peut exister une différence entre le potentiel d'extraction de l'échantillon  $\phi_e$  et celui de l'analyseur  $\phi_a$ , ce qui entraîne une légère variation entre l'énergie cinétique mesurée par l'analyseur ( $E_c'$ ) et celle du photoélectron éjecté ( $E_c$ ). La relation se transforme alors en

$$h\nu = E_c + E_L + \phi_a$$

Où  $\phi_a$  est une constante de l'appareillage appelée fonction de travail du spectromètre.

Même si les photons incidents ont un pouvoir de pénétration de l'ordre de 1 à 10  $\mu\text{m}$ , la profondeur d'analyse, liée au libre parcours moyen des photoélectrons, est limitée à quelques dizaines d'angströms. La gamme d'énergie cinétique variant de 400 à 1400 eV permet d'étudier les électrons des niveaux de cœur des composés. Lors de l'analyse d'échantillons faiblement ou non conducteurs, l'éjection de photoélectron induits à la surface l'apparition de charges positives, qui diminuent l'énergie cinétique apparente des photoélectrons.



**Figure II.15 : Schéma de principe de la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX)<sup>6</sup>**

Le spectromètre utilisé est un Kratos Analytical Axis Ultra<sup>DLD</sup>. Une source non monochromatique avec la raie  $K\alpha$  de l'aluminium à 1486.6 eV est utilisée pour l'excitation. La compensation de charge était appliquée pour neutraliser l'effet de charge produit durant l'analyse. L'énergie de liaison du carbone C 1s du carbone de contamination (285,0 eV) était utilisée comme référence interne. La pression est de  $10^{-10}$  Torr dans la chambre d'analyse. Les

décompositions spectrales ainsi que la quantification des échantillons ont été réalisées grâce au logiciel CasaXPS.

## **II.8. Mesures de surface spécifique et de porosité par physisorption d'azote**

### **II.8.1. Principe**

La mesure de la surface spécifique est importante pour la caractérisation de poudres ou de solides massifs, car sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un matériau. La physisorption est possible à la surface d'un solide car les atomes de surfaces possèdent un excès d'énergie dû à leur coordination frustrée par manque de voisins. Ainsi ces atomes de surface sont plus réactifs et peuvent attirer un gaz, une vapeur ou des liquides.

Les analyses sont réalisées par manométrie d'adsorption d'azote sur un appareil Tristar II 3020 commercialisé par Micromeritics. L'appareil comprend une station de dégazage sous vide et une chambre d'analyse. Cette dernière comprend un réservoir de volume étalonné, servant de doseur, deux jauges de pression et trois cellules d'adsorption qui contiennent chacune un adsorbant. Les mesures des quantités adsorbées procèdent comme suit :

- La pression du gaz adsorbable ( $N_2$ ) est introduite dans le réservoir puis mesurée : soit  $P_1$  cette pression.
- Le gaz est ensuite introduit dans la cellule d'adsorption contenant la poudre à  $-196^\circ C$ . lorsque la pression ne revarie plus, celle-ci est mesurée : soit  $P_2$  cette pression d'équilibre.
- La quantité de gaz adsorbée peut être calculée à partir des valeurs  $P_1$  et  $P_2$  à condition de connaître la température et le volume mort dans lequel se trouve le gaz qui est considéré parfait.
- Par introduction successive de quantités connues d'azote, cette méthode permet de tracer l'isotherme d'adsorption de l'échantillon.

### ***Préparation des échantillons :***

Avant de réaliser une analyse texturale, il est important d'estimer la quantité d'adsorbant à utiliser. Ceci dépend à la fois de la sensibilité de l'appareil de mesure et des propriétés texturales de l'adsorbant. Dans notre étude, une surface totale de  $50 \text{ m}^2$  est suffisante pour réaliser l'isotherme d'adsorption. La surface de l'échantillon étudiée doit également être débarrassée de tout contaminant adsorbé. Les échantillons ont donc subi préalablement un dégazage sous vide ( $0,5 \text{ mbar}$ ) à  $200^\circ C$  pendant trois heures.

### II.8.2. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

La théorie BET (Brunauer, Emmelt, teller)<sup>7</sup> est basée sur la théorie d'adsorption développée par Irving Langmuir<sup>8</sup>. Le point commun entre les deux théories est fondé sur l'équilibre établi entre les molécules en phase gaz. Les espèces correspondantes adsorbées à la surface sont énergétiquement identiques et qu'ils n'existent pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Cependant, là où la théorie de Langmuir est limitée à l'adsorption monocouche, la théorie B.E.T prend en compte l'adsorption multicouche à travers un équilibre dynamique entre la couche inférieure et la couche supérieure. Autrement dit, les molécules adsorbées au sein d'une couche peuvent potentiellement constituer de nouveaux sites d'adsorption pour la génération d'une nouvelle couche. Par conséquent, nous pouvons considérer un grand nombre de couches adsorbées qui conduisent à la notion statistique de couche monomoléculaire. De manière pratique, l'équation B.E.T est appropriée dans la gamme de pression relative ( $P/P_0$ ) comprise entre 0,05 et 0,35 (en fonction du type d'isotherme d'adsorbant rencontré).<sup>9</sup> Cet intervalle aux faibles valeurs de pression relative représente la partie linéaire de la courbe B.E.T d'équation :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_0 \cdot C} + \frac{C - 1}{V_0 \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

V : Le volume de gaz adsorbé à la pression relative  $P/P_0$ .

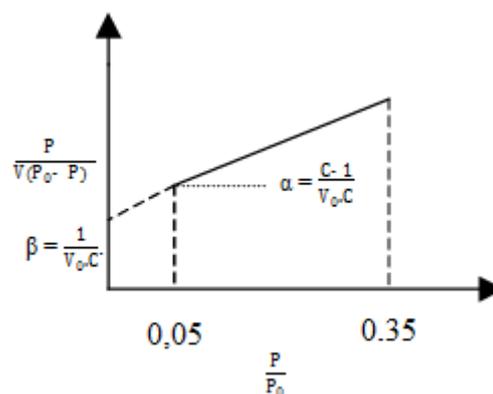
C : La constante B.E.T.

$V_0$  : Le volume de la monocouche adsorbée.

P : Pression partielle en azote.

$P_0$  : Pression de vapeur saturante.

Le tracé de  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$  conduit à une droite de pente  $\alpha = \frac{C-1}{V_0 \cdot C}$  et d'ordonnée à l'origine  $\beta = \frac{1}{V_0 \cdot C}$ .



**Figure II. 16 : Représentation du domaine linéaire de l'équation B.E.T.**

On en déduit le volume de la monocouche :

$$V_0 = \frac{1}{\alpha + \beta}.$$

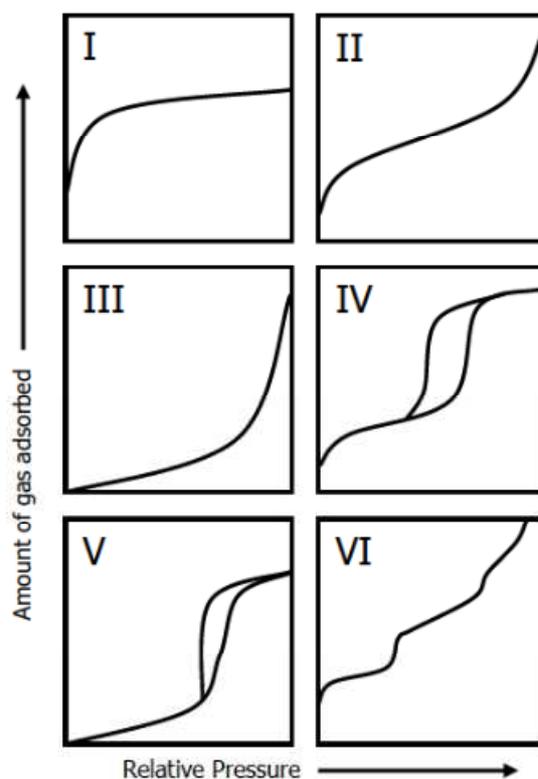
On peut retrouver la surface B.E.T en considérant l'aire  $A_0$  ( $16,2 \text{ \AA}^2$ )<sup>7</sup> d'une des molécules d'azote condensée sur la surface des pores. On obtient alors :

$$S_{B.E.T} = \frac{A_0 \cdot V_0 \cdot \mathcal{N}}{V}$$

Avec  $\mathcal{N}$  : Le nombre d'Avogadro ( $\mathcal{N} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$ ).

### **II.8.3. Interprétation générale des isothermes de physisorption**

Les isothermes d'adsorption et désorption obtenues ne se superposent que très rarement. On observe généralement une hystérèse, caractéristique de la distribution de la porosité et de la forme des pores du matériau. L'allure des isothermes et des hystérèses est révélatrice des caractéristiques texturales d'un matériau. Elle permet de conclure sur la présence de micropores ( $d < 5 \text{ nm}$ ) (isotherme type I), de mésopores ( $5 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$ ) (isotherme type IV) ou de macropores ( $50 \text{ nm} < d$ ) (isotherme type III). Les divers types d'isothermes d'adsorption (Figure II.17) et de l'hystérèse (Figure II.18) sont classifiés suivant la nomenclature de l'IUPAC. Les courbes obtenues expérimentalement sont très souvent des isothermes d'adsorption composites de différents types détaillés ci-dessous.<sup>10</sup>



**Figure II.17 : Classification des isothermes d'adsorption d'après l'IUPAC.**

#### **II.8.4. Courbe de distribution de la taille des pores calculée par la méthode BJH**

Le diamètre des pores constituant l'échantillon est estimé en poursuivant l'ajout de molécules de gaz au-delà de la quantité nécessaire à la formation de la monocouche. Ce faisant, la pression résiduelle continue d'augmenter et des couches d'adsorbât s'empilent graduellement les unes sur les autres. Ces empilements finissent par obstruer peu à peu les pores du matériau. Quand la pression d'équilibre approche la saturation, les pores sont complètement remplis par l'adsorbât. Connaissant la densité de celui-ci, on peut calculer le volume total qu'il occupe, et, par conséquent, le volume poreux total de l'échantillon. Si l'on veut accéder à la distribution de la taille des pores de l'échantillon, il faut étudier la désorption. En retirant un volume connu de gaz pas à pas, on génère les isothermes de désorption.

L'algorithme de Barrett-Joyner-Halenda est la méthode la plus employée pour estimer la distribution de taille des pores. Valable pour des pores de diamètre compris entre 3 nm et 50 nm (mésopores) ainsi que pour des isothermes d'adsorption de type IV, cette méthode se base sur le phénomène de condensation capillaire pour analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption. Lorsque la courbe de désorption d'une isotherme n'est pas superposable à l'isotherme d'adsorption, l'isotherme présente une hystérèse liée à la morphologie des pores (figure II.18).<sup>10</sup>

- L'hystérèse de type H1 correspond à des pores tubulaires de section quasi constante, ouverts aux deux extrémités (cas de la silice de type SBA-15).
- Le type H2 est répandu et résulte d'une forme de pores dite en « bouteille à encre » ou provient d'une porosité interconnectée constituée par des pores de formes et de tailles différentes.
- Le type H3 est assez rare et correspond à des pores en fente de section non constante.
- Le type H4 est lié à des pores en feuillets, qui gonflent lors de l'adsorption.
- L'absence de cycle d'hystérèse signifie que le solide est uniquement microporeux ou non-poreux, ou que la taille des pores est inférieure à 2nm. En effet, pour des valeurs de  $p/p_0 < 0.42$ , la tension superficielle du liquide condensé dans les pores devient nulle et l'adsorbat devient gazeux.

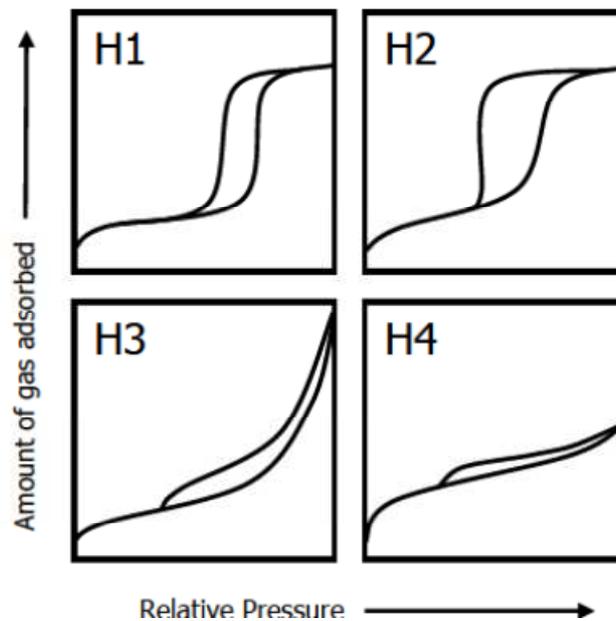


Figure II.18 : Classification des différentes hystérésis selon l'IUPAC.

### II.9. La chromatographie ionique

Pour évaluer la concentration des ions de nitrite, nous avons utilisé un chromatographe ionique de type Methrom (844 UV/VIS Compact IC) avec une colonne Metrosep A Supp 16-150/4.0.

#### - *Principe :*

La chromatographie ionique est une technique analytique qui permet de séparer les différents ions présents dans une solution, dépourvue de matière en suspension, par élution. Cette technique est fondée sur les différences d'affinités des ions pour deux phases : une phase stationnaire (résine échangeuse d'ions) et une phase mobile (phase liquide). Ces différences

d'affinités vont entraîner des différences entre les vitesses de migration des ions permettant de les séparer. Les ions migrent d'autant plus lentement qu'ils ont une forte affinité pour la phase stationnaire. Cette affinité est liée entre autre à la charge et à la taille des ions. Les anions sont classés selon l'affinité décroissante pour la phase stationnaire. Plus l'affinité pour la phase stationnaire est faible et plus l'ion sortira rapidement. Comme suit un classement par ordre de vitesse de sortie croissante:

Anions:  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-}$

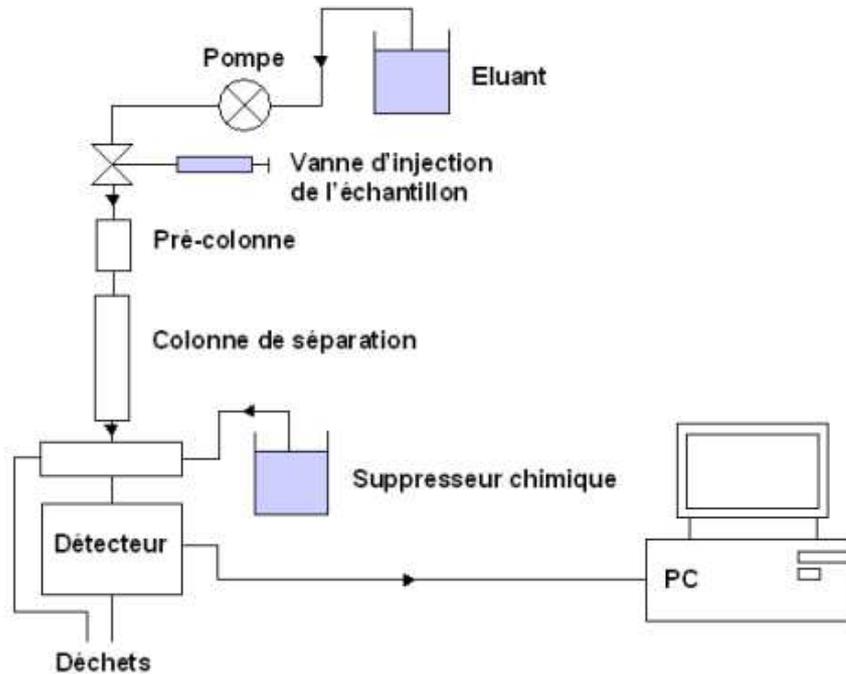
Cations:  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$

Les résines servent à la séparation des anions et des cations. Elles sont chargées positivement pour la séparation des anions et négativement pour celle des cations. Pour le dosage des anions, les cations n'interagissent pas avec la résine et sortent les premiers formant un pic négatif au début du chromatogramme.

- **Protocole:**

Les solutions prélevées ont été analysé par chromatographe ionique de type Methrom (844 UV/VIS Compact IC) avec une colonne Metrosep A Supp 16-150/4.0.

L'échantillon d'eau à analyser est injecté en tête de colonne au moyen d'une vanne d'injection reliée à un passeur automatique. La pré-colonne joue le rôle de filtre et permet d'allonger la durée de vie de la colonne. La migration des espèces est assurée par l'éluant (basique) injecté par la pompe à un débit qui varie en fonction des caractéristiques de la colonne. Lors du passage de l'échantillon dans la colonne contenant une résine échangeuse d'ions, les ions sont séparés selon leur affinité pour la phase stationnaire. En sortie de colonne, un supprimeur permet d'éliminer les ions constitutifs de l'éluant. Les éléments séparés par la colonne sont ensuite détectés par un conductimètre et les pics de conductivité sont intégrés par l'ordinateur. Au préalable, des échantillons de concentrations connues sont injectés dans l'appareil de manière à déterminer le temps de rétention et la courbe de calibration des différents éléments.



**Figure. II.89 : Schéma de fonctionnement du chromatographe ionique**

**Références:**

1. Smarsly, B., Groenewolt, M. & Antonietti, M. in Scatt. Methods Prop. Polym. Mater. 105–113 (Springer Berlin Heidelberg, 2005). at <<http://link.springer.com/chapter/10.1007/b107347>>
2. Williams, D. B. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. (Springer, 2008).
3. Electron tomography: methods for three-dimensional visualization of structures in the cell. (Springer, 2006).
4. Zetasizer Nano user manual (English). at <<http://www.malvern.com/fr/support/resource-center/user-manuals/MAN0485EN.aspx>>
5. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation. (Technip, 2001).
6. Wagner, J. M. X-ray photoelectron spectroscopy. (Nova Science Publishers, 2011). at <<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=421872>>

7. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319 (1938).

8. Langmuir, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295 (1916).

9. Condon, J. B. Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory. (Elsevier, 2006).

10. ROUQUEROL Jean, ROUQUEROL Françoise, LUCIANI Laurent, LLEWELLYN Philip & DENOYEL Renaud. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Tech. Ing. Anal. Surf. Matér. base documentaire : TIB383DUO*, (2003).



**Chapitre III : Synthèse**  
**contrôlée de billes de**  
**polymère**



### **III.1. Introduction**

Pour la préparation des matériaux possédant une macrostructure, une étape importante est la préparation de gabarits organiques permettant de générer des macropores dans la charpente silicique après traitement thermique ou extraction chimique. La taille désirée des particules et le niveau d'uniformité recherchés vont influencer le choix de la méthode de synthèse. Dans notre étude, la technique de synthèse par polymérisation en émulsion avec ajout ou non de surfactant a été retenue pour l'obtention de billes d'une taille comprise entre 50 nm et 400 nm. En effet, l'emploi d'une émulsion pour la polymérisation de particules sphériques de polymère permet de contrôler la taille des gouttelettes de monomère et ainsi la taille des particules synthétisées. Dans ce type de synthèse, le choix de l'initiateur de réaction affecte les propriétés des particules synthétisées. Dans notre étude appliquée à la préparation de matériaux siliciques mésoporeux possédant une macrostructure, nous avons sélectionné le persulfate de potassium comme initiateur de la polymérisation. Ce choix permettra d'améliorer l'interaction électrostatique entre les espèces Si cationiques et la surface anionique des billes de polymères.

Ce chapitre décrira dans un premier temps la synthèse de polymérisation en émulsion avec ajout ou sans agent émulsifiant pour l'obtention de billes de tailles comprises entre 50 et 800 nm. Puis, nous nous intéresserons à différents paramètres tels que la vitesse d'agitation et la température, la concentration en surfactant et l'effet du solvant sur la taille et la morphologie des billes. Après discussion des résultats, des conditions opératoires permettant d'obtenir à façon des billes uniformes avec une taille comprise entre 400 nm et 50 nm seront utilisées pour préparer les silices à porosité hiérarchisée.

### **III.2. Particules sphériques de taille supérieure à 100 nm**

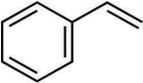
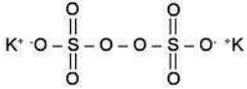
#### **III.2.1. Polymérisation en émulsion sans agent émulsifiant**

L'utilisation de la synthèse par émulsion sans ajout de surfactant permet d'obtenir des billes de polystyrène avec une taille comprise entre 100 et 800 nm. Dans ce type de synthèse, la qualité de l'émulsion du monomère dans la phase dispersante permet de contrôler la taille des gouttelettes du monomère et leur uniformité, ce qui conduit à la formation de particules de polymère sphériques de diamètre uniforme. Cette technique implique la réaction de radicaux libres avec des molécules de monomères relativement hydrophobes présents en phase aqueuse.<sup>1</sup> Le choix de l'initiateur de la réaction de polymérisation affecte notablement le déroulement d'une synthèse par émulsion, et plus particulièrement les propriétés de surface

des billes. Dans notre étude, la stabilisation des sphères de latex est rendue possible par la présence de groupements sulfates terminaux qui se retrouvent greffés en surface à la fin de la synthèse. Ces groupements sulfates sont les produits de décomposition des initiateurs de polymérisation employés à base de persulfates. Les persulfates génèrent des radicaux primaires qui réagissent avec le monomère en phase aqueuse.<sup>2</sup> Ceci donne lieu à la formation d'oligomères chargés et à partir d'une certaine longueur de chaînes, ces oligomères deviennent non miscibles dans l'eau et jouent ainsi le rôle de surfactant.<sup>3</sup> L'agrégation des molécules tensioactives conduit à la formation de micelles servant de réacteur pour la polymérisation. Les colloïdes obtenus sont généralement très uniformes en taille car l'étape de formation des micelles est très courte et le temps pendant lequel les micelles grandissent est très long.<sup>4</sup>

Par ailleurs, afin de conserver la forme sphérique des billes après séchage, un agent réticulateur tel que le divinylbenzène peut être ajouté au milieu réactionnel. La réticulation de chaînes de polymère permet ainsi d'augmenter la résistance mécanique et la résistance des billes au solvant. Le tableau III.1 présente les deux monomères utilisés pour les synthèses de billes de PS réticulé ainsi que l'initiateur choisi pour la réaction.

**Tableau III.1. Présentation des monomères et les réactifs pour la réaction de polymérisation.**

Produit	Notation		Structure
Styrène	S	Monomère	
Divinylbenzène	DVB	Agent réticulateur	
Persulfate de potassium	KPS	Initiateur	

### III.2.2. Description du montage expérimental

Les synthèses ont été effectuées au moyen du montage expérimental représenté à la figure III.1. Un bain d'huile de silicone avec un contrôle de température du milieu réactionnel, ce

bain ayant un volume suffisamment grand pour réduire au minimum les fluctuations locales de température.

La synthèse se déroule dans un ballon tricol d'une capacité de 500mL. Un condenseur est connecté à une des ouvertures du ballon afin d'éliminer les pertes de liquide par entraînement avec le courant de gaz inerte. Une deuxième ouverture est dédiée à l'alimentation du gaz inerte. L'ouverture centrale sert à mettre la tige de l'agitateur mécanique pour la synthèse à agitation mécanique et pour la synthèse à agitation magnétique l'ouverture centrale est fermée par un bouchon. L'agitateur employé pour créer l'émulsion est à un rayon de courbure similaire au rayon de courbure du ballon. La combinaison vitesse de rotation/forme de l'agitateur permet d'optimiser l'émulsion produite au sein du mélange réactionnel.

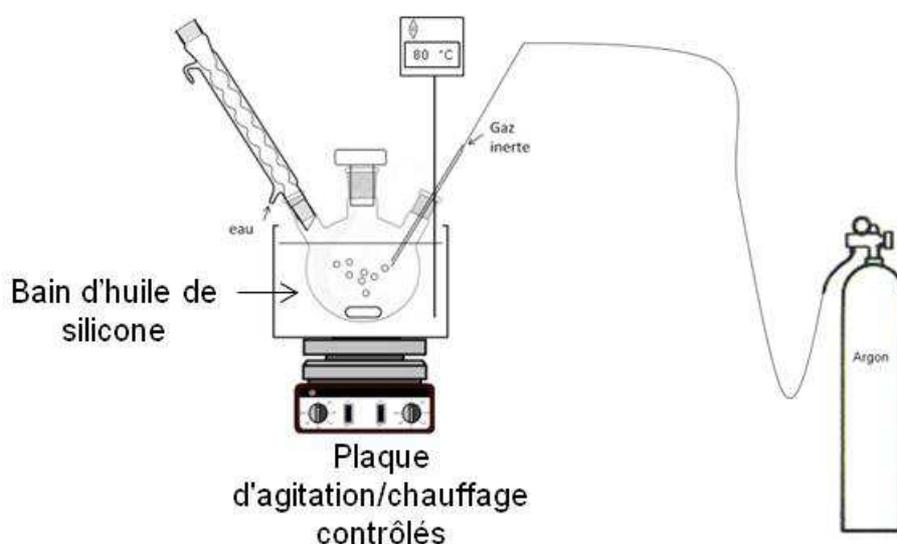


Figure III.1 Schéma du montage expérimental pour la synthèse de polymérisation.

### **III.2.3. Protocole expérimental de synthèse des billes de polystyrène**

Typiquement, les réactifs styrène (S) et divinylbenzène (DVB) sont lavés trois fois par une solution aqueuse de NaOH (0,1 M) et puis trois fois à l'eau distillée pour éliminer les impuretés et les inhibiteurs de polymérisation. 240 mL d'eau distillée sont introduites dans un ballon de 500ml. Le système est placé sous flux d'argon durant 30 minutes, afin d'éliminer l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel. Le système est maintenu sous agitation et chauffé dans le bain d'huile. Lorsque la température est stabilisée, le persulfate de potassium (KPS) préalablement dissous dans 20mL d'eau distillée est introduit dans le milieu réactionnel pour amorcer la réaction. Ce mélange est chauffé à reflux, pendant une durée variable (entre 1h et 15h). Le flux d'argon est maintenu afin de limiter les réactions parasites

avec l'oxygène de l'air pouvant inhiber la croissance du polymère et former des résidus polymériques non désirés. Au cours de la synthèse, la suspension est de couleur laiteuse, révélatrice de la formation des particules colloïdales de polystyrène. En fin de synthèse, la solution blanche est retirée encore chaude du ballon pour être refroidie rapidement afin d'arrêter les réactions parasites de polymérisation. On peut observer néanmoins, dans le cas des billes de polystyrène, la présence de polymère sous forme de bloc en surface du liquide et sur l'agitateur. Ce résidu de polymère se forme lors de la réaction de la solution de monomère avec l'oxygène ou lors de la rupture locale de l'émulsion qui provoque la formation de grosses gouttelettes de monomères autour de l'agitateur. La formation de ce résidu est inversement proportionnelle à la qualité d'agitation et de dégazage. La présence de ce résidu diminue le rendement de formation des particules sphériques. La séparation des particules sphériques de la solution se fait par filtration au moyen d'un fritté de verre fin (avec des pores de 10 $\mu$ m). Au cours de la filtration, les billes sont lavées à l'eau et le dernier lavage est fait avec du méthanol. Les billes de polystyrène sont notées (PS)

Les paramètres tels que la température de polymérisation, la vitesse d'agitation, la durée de polymérisation, la concentration en initiateur ont déjà été rapportés dans des études antérieures traitant de la polymérisation du styrène sans agent émulsifiant<sup>5</sup>. Néanmoins, nous nous intéresserons ici à l'influence d'un co-solvant et de la durée de polymérisation sur la taille des billes obtenus.

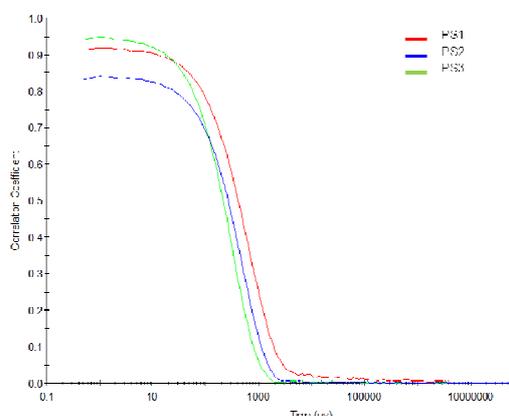
#### **III.2.4. Caractérisation des billes de polystyrène produite sans agent émulsifiant**

La taille et la morphologie des particules sont les deux caractéristiques recherchées et sont mesurées respectivement par granulométrie laser et par microscopie électronique à balayage.

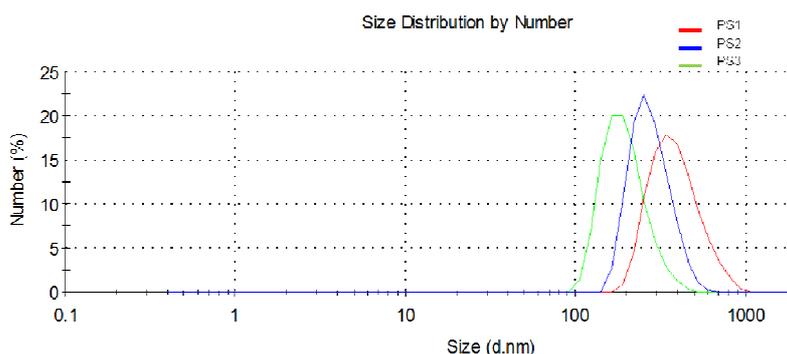
##### **III.2.4.1. Analyse par diffusion dynamique de la lumière (DDL)**

Cette analyse, rapide à mettre en œuvre, nous a permis d'obtenir la taille des particules et leur distribution dans la solution aqueuse à partir des fonctions d'autocorrélation mesurées. Le diamètre hydrodynamique moyen des billes de polystyrène et polyméthacrylate de méthyle ont été déterminés par DDL avec un angle de rétrodiffusion de 173° en utilisant une lampe laser (He-Ne) émettant une longueur d'onde à 633nm. Les distributions de tailles sont directement obtenues par la méthode de distribution NNLS en utilisant le logiciel DTS version 5.10 et le diamètre hydrodynamique est obtenu après trois mesures successives incluant chacune 12 analyses. La figure III.2 présente les différentes fonctions d'autocorrélation pour les synthèses PS1 à PS3. La décroissance de chacune de ces fonctions

permet de déduire la taille des particules comme indiqué sur la figure III.3. Comme observé, plus la décroissance est rapide et plus la taille des particules obtenues est faible. Les tailles de particules sont rassemblées dans les tableaux III.2. Au regard de ces premiers résultats, les paramètres expérimentaux établis ultérieurement<sup>5</sup> nous permettent de contrôler la taille des billes PS entre 200 nm et 400nm.



**Figure III.2 : Présentation des courbes de corrélation et les distributions de taille des billes de polymère.**



**Figure III.3 : Présentation des distributions de taille des billes de polymère.**

#### III.2.4.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des particules séchées est directement visualisée par les clichés obtenus par MEB. Comme rapporté dans la littérature, les particules obtenues sont sphériques et monodisperses en taille quelque soit les conditions opératoires appliquées. La taille moyenne calculée sur une population de 200 particules est cohérente avec celle obtenue par DDL (tableau III.2), les rayons hydrodynamiques déterminés par DDL étant 6 à 12% plus grands que la taille des billes observées par MEB.

**Tableau III.2 : Paramètres employés pour la synthèse des billes PS sans agent émulsifiant**

Batch	Monomère / mL	KPS / g	DVB / mL	Agitation / tour/min	Durée / h	Température / °C	$d_{hyd}$ (DDL) / nm	$d_{billes}$ (MEB)/nm
PS1	25	0,083	4,75	250	15	70	425	400±23

PS2	25	0,083	4,75	200	15	70	330	300±22
PS3	25	0,083	4,75	200	5	80	225	200±24
PS4	25	0,083	4,75	250	1	90	250	/

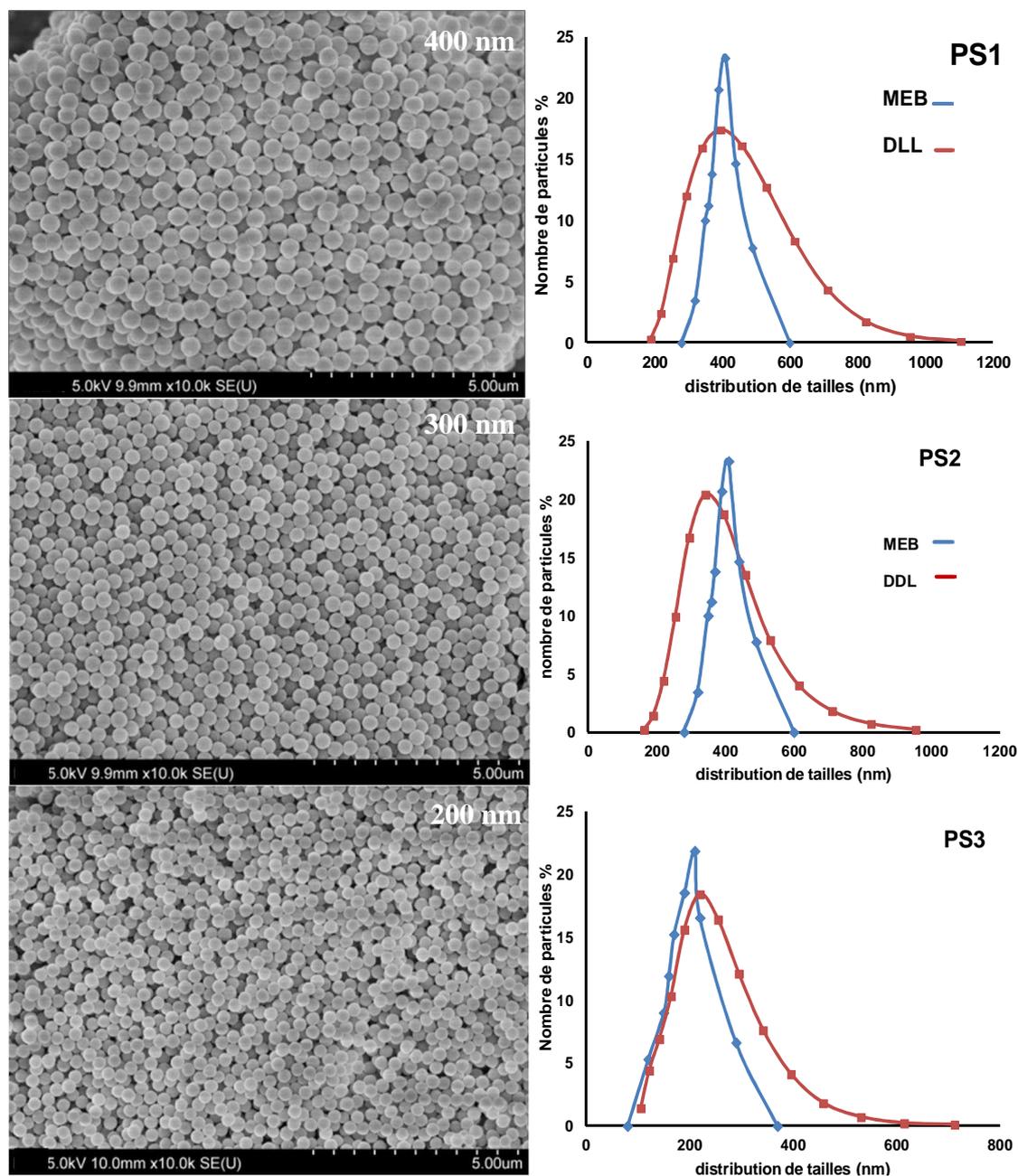


Figure III.4 : Clichés de microscopie électronique à balayage et courbes DDL des billes de polystyrène.

### III.2.5. Influence du co-solvant sur la taille et la morphologie des particules

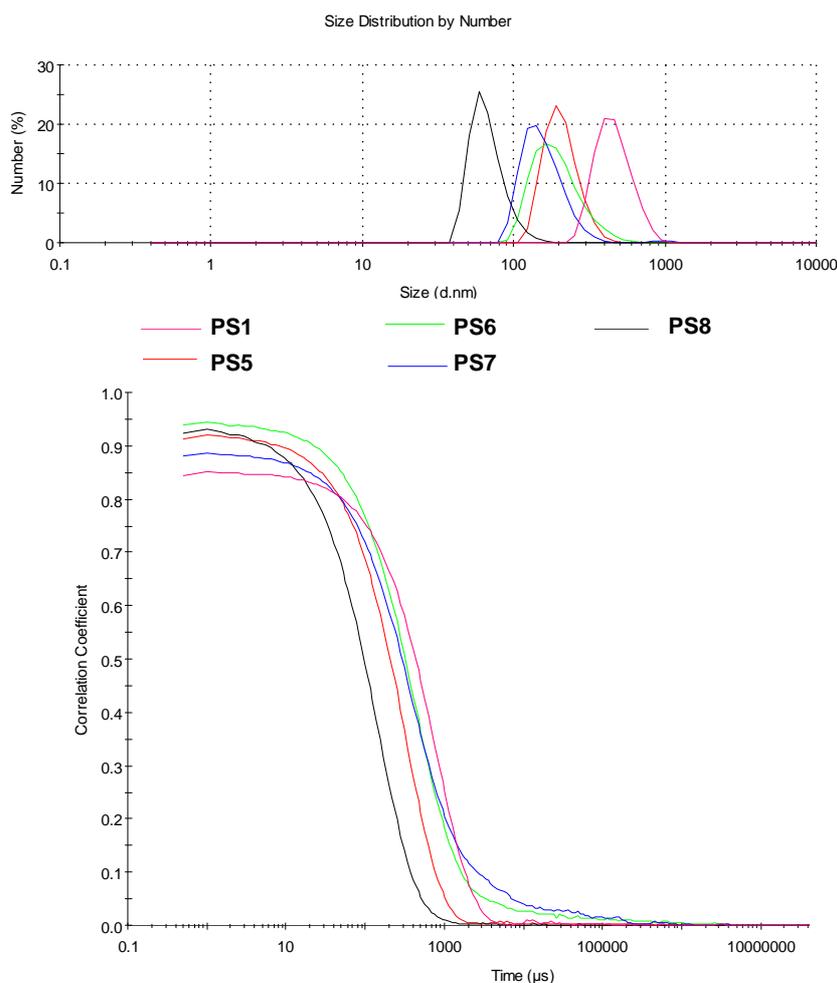
Dans cette partie, les billes de polymère ont été synthétisées dans un mélange contenant deux solvants (eau + acétone). Les paramètres expérimentaux des différentes préparations sont rassemblés dans le tableau III.3. Le protocole expérimental reste donc identique à l'exception

du mélange de 120 mL d'eau et de 120 mL d'acétone et de l'augmentation notable de persulfate de potassium ajouté dans le milieu réactionnel pour amorcer la polymérisation. Contrairement à la synthèse en absence d'acétone (PS1  $d_{hyd}= 425$  nm), l'ajout d'un co-solvant permet d'obtenir des billes de diamètre plus faible dans des conditions opératoires similaires (PS5  $d_{hyd}= 215$  nm). D'après les travaux de Vaudreuil<sup>6</sup>, la taille des particules obtenue pour la synthèse avec co-solvant n'est pas affectée par l'augmentation de la concentration en initiateur, cette dernière influençant principalement la vitesse de réaction et le taux de conversion. Par ailleurs, les facteurs permettant de minimiser la taille des sphères passent par la diminution du temps de polymérisation (2h) et l'augmentation de la température (de 70 à 80°C). Par contre, une variation de la vitesse d'agitation entre 250 tour/min et 350 tour/min ne semble pas influencer de manière conséquente la taille des sphères. La synthèse avec un co-solvant permet donc de diminuer la tailles de billes de polystyrène jusqu'à 85 nm, mais l'inconvénient de cette méthode est d'obtenir un très faible rendement (0,5%) comparé aux synthèses précédentes (80%). Afin de diminuer la taille des sphères tout en gardant un rendement attractif, une technique de polymérisation en émulsion en présence d'un surfactant anionique (SDS) a été développée dans le paragraphe suivant.

**Tableau III.3 : Paramètres employés pour la synthèse des billes PS avec ajout d'un co-solvant (acétone)**

Batch	Acétone / mL	Monomère / mL	KPS / g	DVB / mL	Agitation / tour/min	Durée / h	Température / °C	$d_{hyd}$ (DDL) / nm
PS1	/	25	0,083	4,75	250	15	70	425
PS5	120	25	0,21	4,75	250	15	70	215
PS6	120	25	0,21	4,75	250	2	70	160
PS7	120	25	0,21	4,75	350	2	70	140
PS8	120	25	0,21	4,75	250	2	80	85

- **Distribution de taille des billes de polymère par DDL :**



**Figure III.5 : Présentation les distributions de taille des billes de polystyrène et des courbes de corrélation.**

### **III.3. Particules sphériques de taille inférieures à 100nm**

#### **III.3.1. Polymérisation en émulsion avec surfactant**

La polymérisation en émulsion s'effectue généralement en dispersion aqueuse, en utilisant des amorceurs hydrosolubles ( $K_2S_2O_8$ ,  $H_2O_2$ , système rédox minéral..). L'ajout de surfactant soluble en phase aqueuse avec une concentration qui excède la concentration micellaire critique (CMC) permet de créer des micelles, le surfactant utilisé est sous forme des groupements fonctionnels de nature variable, celle-ci peut-être ionogénique (acide ou basique): comme carboxylique, aminée, ionique (sulfate), ammonium, ou non ionique : groupements hydroxyle, époxy, ou oxyde de polyéthylène.<sup>7</sup>

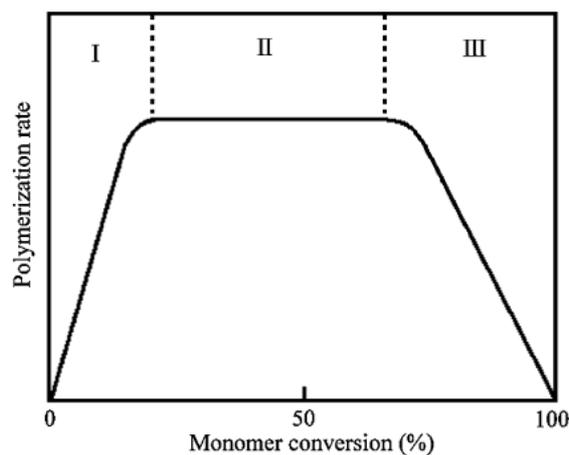
L'addition du monomère insoluble dans la solution aqueuse permet de créer des gouttelettes de monomère de grande dimension stabilisées par le surfactant. La majeure partie des molécules du surfactant sont sous forme de micelles gonflées de monomère.

Le procédé est divisé trois étapes<sup>8,4</sup> :

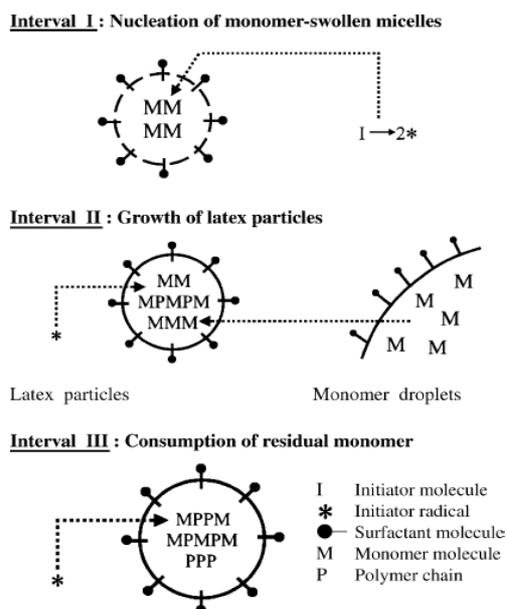
I - Début de nucléation des particules par l'introduction de l'initiateur dans les micelles ou par nucléation homogène. Le nombre de particules et le taux de polymérisation augmentent simultanément lorsque des nouvelles particules sont formées. Puisque le surfactant joue le rôle de stabilisant, les micelles sont consommées à la fin de l'étape I ce qui permet de stabiliser le nombre des particules polymérisées après.<sup>9</sup>

II- A ce stage les particules continuent à se polymériser par une diffusion continue de monomère à partir des gouttelettes vers les particules, à travers la phase aqueuse. Les concentrations de monomère dans les gouttelettes et les particules sont maintenues à la saturation, le taux de polymérisation devient constant. A la fin de cette étape la concentration en monomère dans les gouttelettes diminue jusqu'à sa consommation totale.

III- la présence de particules devient majoritaire dans la phase, la concentration en monomère dans les particules décroît jusqu'à la conversion totale.



**Figure III.6 : Les étapes de polymérisation en fonction de la vitesse de la réaction<sup>6</sup>**



**Figure III.7 Schéma des étapes de polymérisation en émulsion<sup>4,11</sup>**

Pour les synthèses de polymérisation en émulsion avec surfactant, un tensio-actif qui est le dodécyle sodium de sulfate (SDS) est ajouté à la réaction et placé sous agitation vigoureuse pendant 30 minutes pour créer des micelles dans la solution, après le monomère styrène ou méthacrylate de méthyle (MMA) sont introduits dans le ballon.

### **III.3.2. Etude des paramètres influençant la taille des billes**

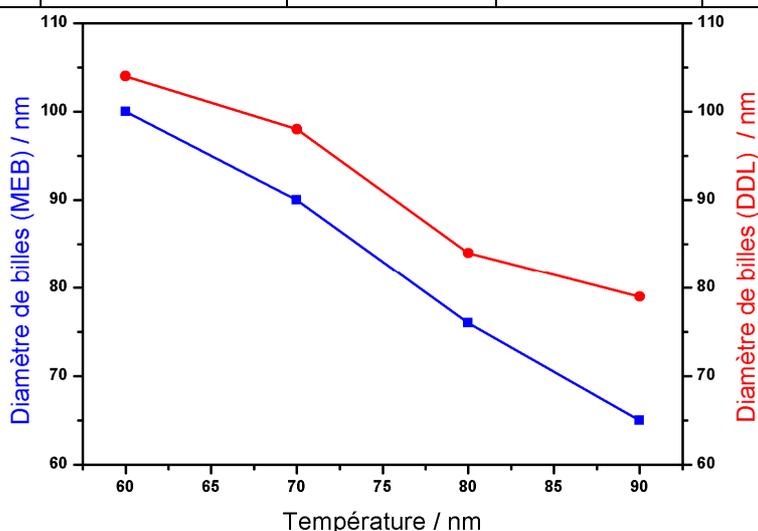
Plusieurs paramètres influencent la taille des billes synthétisées dans cette partie. On se propose ici d'étudier l'influence de la température de réaction et la concentration du surfactant sur la taille des billes de polyméthyle méthacrylate.

#### **III.3.2.1. Effet de la température de réaction**

On met 330 mL d'eau déionisée dans un ballon tricol dégazé par barbotage d'Argon, après le surfactant (sodium dodécyle de sulfate) est  $(0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L})$  ajouté, le mélange est maintenu sous agitation (450 tour/min) à une température choisie pour une durée d'une heure. Ensuite le monomère MMA avec une concentration de 0,7 mol/L est ajouté. Le mélange est maintenu sous agitation pendant une demi-heure et après l'initiateur potassium persulfate (KPS)  $(2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L})$  est ajouté. Après seulement deux heures de réaction, la solution obtenue est filtrée et centrifugée. Les tailles des billes de PMMA ont été mesurées par DDL et MEB. L'étude consiste à observer et discuter les variations de tailles des particules à des températures de réaction entre 60 et 90°C. Les résultats des différentes synthèses sont reportés dans le tableau III.4 et la figure III.8.

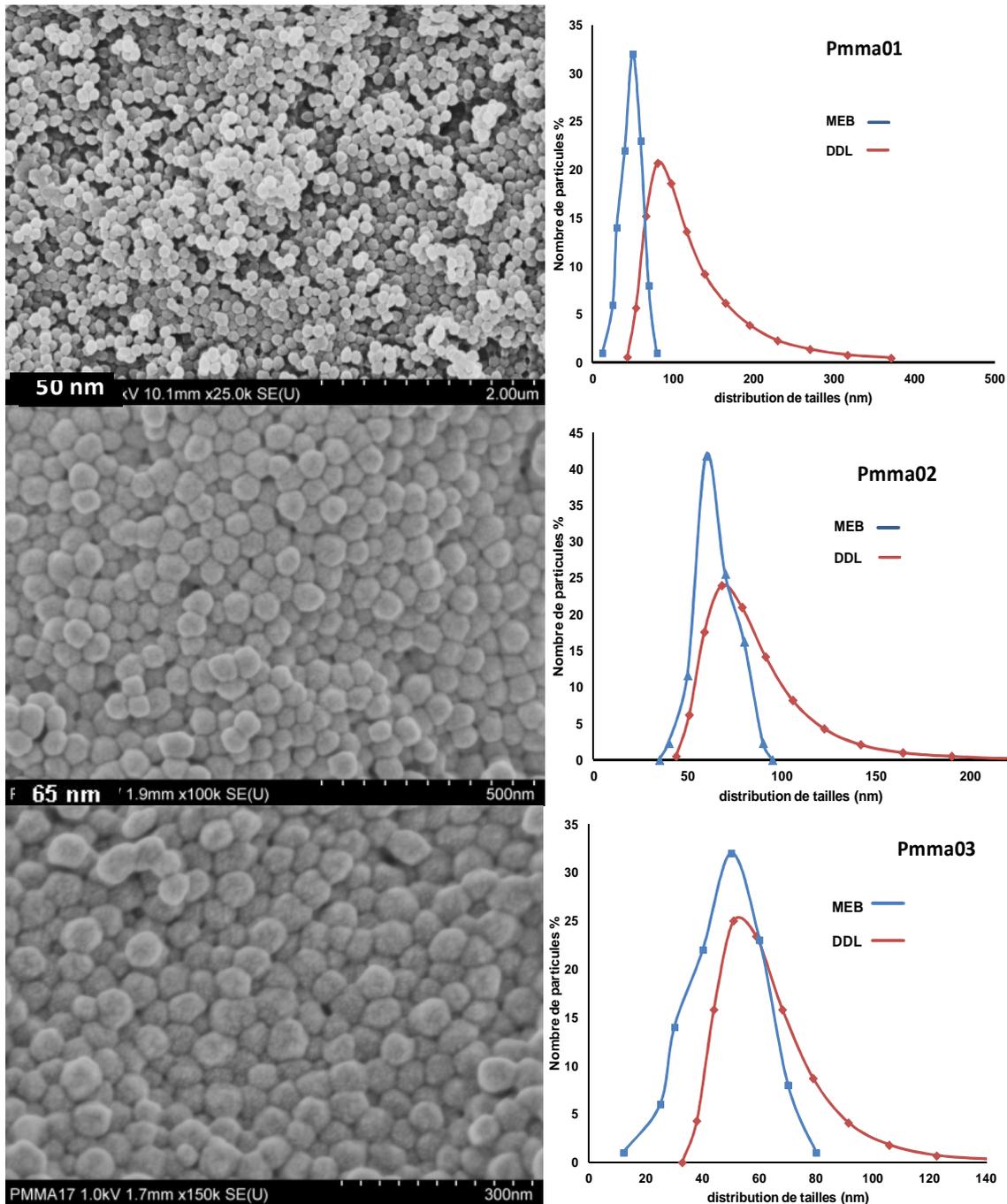
**Tableau III.4 : diamètres des billes de polyméthyle méthacrylate en fonction de changement de température de la réaction.**

Nom	Température (°C)	Taille (nm) par MEB	Taille (nm) par DDL	Rendement (%)
Pmma01	60°C	100	104	74
Pmma02	70°C	90	98	71
Pmma03	80°C	76	84	83
Pmma04	90°C	65	79	82



**Figure III.8. Tendance de la taille des billes en fonction de la température**

A partir des résultats obtenus par MEB et DDL, on s'aperçoit aisément que la taille des billes décroît (de 100nm à 65nm) avec l'augmentation de la température de synthèse (de 60 à 90°C). Quand la température augmente, la vitesse initiale de la polymérisation augmente, le taux de décomposition d'initiateur augmente et la solubilité du monomère dans la phase aqueuse augmente. Par ailleurs, il a été observé que lorsque la synthèse est effectuée à des températures inférieures à 70°C, la formation d'agglomérats macroscopiques sur la paroi du réacteur et sur la surface de l'agitateur apparaissent, réduisant le rendement en polymère. La figure III.9 présente les différentes morphologies et distributions de taille des billes Pmma obtenues.



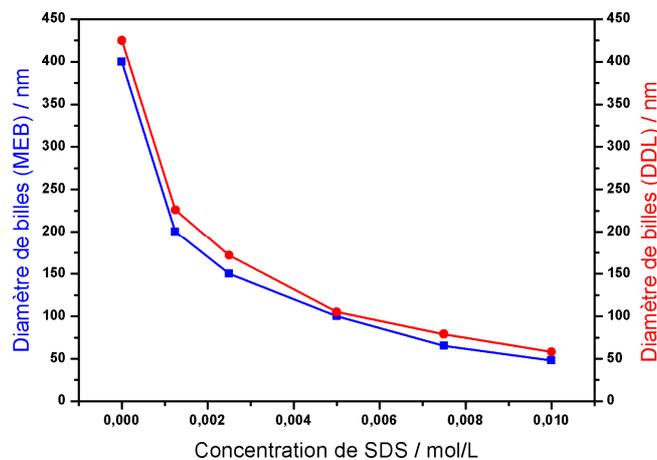
**Figure III.9** Clichés de microscopie électronique à balayage et courbes DDL des billes de polymère.

A partir des clichés MEB, les billes synthétisées par la polymérisation en émulsion avec agent émulsifiant possèdent une morphologie sphérique uniquement pour les billes de plus grandes tailles (100nm). Avec l'augmentation de la température, les billes obtenues en présence du surfactant sont certes plus petites mais se déforment, provoquant une augmentation de la distribution en taille des particules (Cf. figure III.9).

### III.3.2.2. L'effet de la concentration du surfactant

L'étude consiste à étudier l'impact de la concentration du surfactant sur la taille des billes de polyméthacrylate de méthyle.

Les billes PMMA ont été préparées en ajoutant le MMA (0,7 mol/L) et l'initiateur KPS ( $2,1 \cdot 10^{-3}$  mol/L) dans un volume de 330 mL d'eau dégazée. La durée de réaction est deux heures sous une vitesse d'agitation de 450 tour/min. Pour étudier l'effet de la concentration de surfactant SDS sur la taille des billes de polymère, la polymérisation est effectuée en variant la concentration de SDS entre 0 et  $10^{-2}$  mol/L.

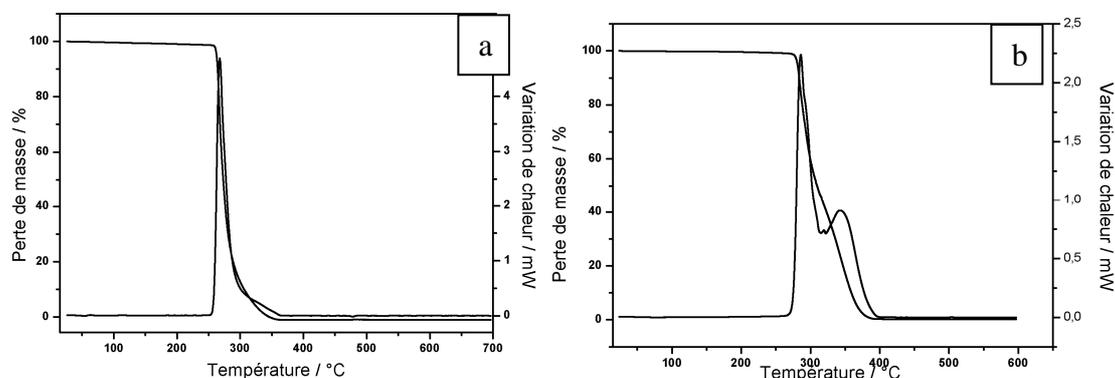


**Figure III.10** Tendance de la taille des billes en fonction de la concentration du surfactant

Au regard des résultats pour les billes de polymère, nous avons observé une diminution importante de la taille des billes (200 nm pour la méthode classique et 65 nm pour la méthode avec ajout de SDS). Ce résultat montre que la concentration en surfactant est un paramètre très important pour diminuer la taille des billes. Le surfactant joue un rôle important principalement lors l'étape de nucléation pour diminuer les tensions interfaciales entre la phase dispersante (l'eau) et la phase organique (les gouttelettes de monomère et les particules de polymère formées) afin d'éviter le phénomène de coagulation qui mène à l'augmentation de tailles des particules de polymère par gonflement de monomère ou capture d'autres nucléis.<sup>12,7</sup> L'ajout d'une grande quantité de surfactant plus grandes que la concentration micellaire critique ( $>CMC$ ), favorise le nombre de sites de nucléation micellaire. Ceci permet de limiter l'augmentation de taille de particules par nucléation coagulative et permet d'obtenir des particules de tailles plus petites.<sup>13,14</sup>

### III. 4. Etude du comportement thermique des billes

Le comportement thermique des billes de polymères (PMMA et PS) est étudié par analyse thermogravimétrique. L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer les variations de masse en fonction de la température et de la nature du gaz utilisé. Cette technique est couplée à une Analyse Thermique Différentielle (ATD) qui permet de suivre les variations de flux thermiques (réactions exo- ou endothermiques) au cours de la montée en température contrôlée. Environ 20 mg de l'échantillon sont déposés dans un creuset en alumine ayant un volume de 100  $\mu$ L. Les analyses ont été effectuées sous air. L'échantillon subit une montée en température de 25 à 700°C avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min. Les thermogrammes (Figure III.11) représentent respectivement la perte de masse de l'échantillon et la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour les billes de PMMA et les billes PS. Comme rapporté dans la littérature, la température "onset" de décomposition thermique des billes de polystyrène (287°C) est déplacée vers les hautes températures par rapport aux sphères de PMMA (261°C), confirmant ainsi la meilleure stabilité thermique des billes PS comme agent structurant. Cependant, alors que la décomposition des billes de PMMA procède en une seule étape qui est accompagnée d'une combustion complète du matériau organique à 350°C, la décomposition des sphères PS s'effectue en deux étapes. Par conséquent, la perte totale de masse pour les sphères PS n'est atteinte qu'à 405°C.



**Figure III.11** Thermogrammes de décomposition des différentes billes de polymère a) Pmma01 et b) PS02.

### III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, par le réglage judicieux de paramètres physiques et chimiques, on a réussi à contrôler le diamètre des billes de polymère en obtenant une gamme entre 200 et 400 nm pour les billes de polystyrène à l'aide de la synthèse de polymérisation en émulsion sans ajout d'agent surfactant. D'autre part, en utilisant la polymérisation en émulsion avec agent

surfactant pour les billes de polyméthacrylate de méthyle, on obtient des tailles plus petites au-dessous de 200 nm allant à 50 nm en conservant la morphologie sphérique.

Ces billes de polymère seront utilisées par la suite comme agent structurant en préparation des silices à porosité hiérarchisée en utilisant la méthode de synthèse à double structuration. La méthode préparation et les propriétés de ces matériaux seront détaillées au chapitre suivant.

## Références

1. Telford, A. M., Pham, B. T. T., Neto, C. & Hawket, B. S. Micron-sized polystyrene particles by surfactant-free emulsion polymerization in air: Synthesis and mechanism. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **51**, 3997–4002 (2013).
2. Tanrisever, T., Okay, O. & Sonmezoglu, I. Cetin. Kinetics of emulsifier-free emulsion polymerization of methyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* **61**, 485–493 (1996).
3. Egen, M. & Zentel, R. Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Various Methacrylates: Towards Monodisperse Colloids for Polymer Opals. *Macromol. Chem. Phys.* **205**, 1479–1488 (2004).
4. Anderson, C. D. & Daniels, E. S. *Emulsion polymerisation and latex applications*. (Rapra Technology, 2003). at <<http://public.eblib.com/EBLPublic/PublicView.do?ptiID=476849>>
5. Vaudreuil, S., Bousmina, M., Kaliaguine, S. & Bonneviot, L. Synthesis of Macrostructured Silica by Sedimentation–Aggregation. *Adv. Mater.* **13**, 1310–1312 (2001).
6. Vaudreuil, S., Bousmina, M., Kaliaguine, S. & Bonneviot, L. Synthesis of Macrostructured Silica by Sedimentation–Aggregation. *Adv. Mater.* **13**, 1310–1312 (2001).
7. Chern, C.-S. & Wiley InterScience (Online service). *Principles and applications of emulsion polymerization*. (Wiley, 2008).
8. Harkins, W. D. A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization I. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1428–1444 (1947).
9. Miraballes-Martínez, I. & Forcada, J. Synthesis of latex particles with surface amino groups. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **38**, 4230–4237 (2000).
10. Khaddazh, M., Gritskova, I. A. & Litvinenko, G. I. in *Polymerization* (ed. De Souza Gomes, A.) (InTech, 2012). at <<http://www.intechopen.com/books/polymerization/an-advanced-approach-on-the-study-of-emulsion-polymerization-effect-of-the-initial-dispersion-state->>>
11. Chern, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Prog. Polym. Sci.* **31**, 443–486 (2006).
12. Feeney, P. J., Napper, D. H. & Gilbert, R. G. Coagulative nucleation and particle size distributions in emulsion polymerization. *Macromolecules* **17**, 2520–2529 (1984).
13. Herrera-Ordóñez, J., Olayo, R. & Carro, S. The Kinetics of Emulsion Polymerization: Some Controversial Aspects. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **44**, 207–229 (2004).
14. FITCH ROBERT M. in *Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization* **165**, 1–29 (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1981).





**Chapitre IV : Synthèse et**  
**caractérisation des matériaux**  
**siliciques à porosité**  
**hiérarchisée**



## **IV.1. Introduction**

Ce chapitre est consacré à la synthèse contrôlée de silices à porosité hiérarchisée constituées d'un réseau macro-mésoporeux conférant aux futurs catalyseurs une meilleure efficacité en favorisant la diffusion des réactifs et des produits au sein de la structure poreuse du matériau. Ce type de matériau catalytique est particulièrement bien adapté aux réactions en phase liquide pour lesquelles les processus de transfert de matière sont limitants. L'objectif de ce chapitre est donc de développer une méthode simple et reproductible permettant d'obtenir une poudre silicique dérivée de la SBA-15 (à l'échelle du gramme) possédant une double porosité organisée. Par ailleurs, l'optimisation d'un réseau combinant macropores et mésopores devrait aboutir à une répartition plus homogène de l'élément actif au cours de la phase d'imprégnation du support.

L'analyse bibliographique met en relief de nombreuses études concernant l'architecture multiporeuse de silices<sup>1,2,3,4,5,6,7</sup>. Celles-ci sont essentiellement obtenues à partir de méthodes sol-gel en modifiant les paramètres physiques et chimiques des différentes étapes de synthèse et/ou en utilisant différents types de gabarits organiques. Parmi les stratégies utilisant un gabarit organique, l'approche par double structuration (Dual-Templating Approach) est une technique bien établie<sup>8,9,10,11,12</sup>. Le plus souvent, des objets sphériques de plusieurs centaines de nanomètres à quelques micromètres sont utilisés comme agents sacrificiels (Polystyrène, Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)) car leur empreinte laissée après traitement thermique peut éventuellement mener à la formation d'un squelette silicique macroporeux tri-dimensionnel ordonné (3-DOM materials). Cette technique implique un dépôt préalable des billes de polymère sur un filtre büchner avant infiltration par l'alcoolate de silicium.<sup>13,14</sup> L'application de ces matériaux « 3-DOM » reste toutefois assez limitée pour la catalyse hétérogène à cause des difficultés rencontrées pour accroître l'échelle de synthèse limitée à quelques centaines de mg.<sup>15</sup> Afin de lever ce verrou, Ihm et coll<sup>16</sup> proposèrent d'ajouter le gabarit organique dès l'étape de mûrissement d'une silice MCM-41 en réglant judicieusement le rapport massique TEOS/billes de polymère. Pendant l'étape de vieillissement, les sphères (diamètre  $\geq 300\text{nm}$ ) sédimentent au fond du bécher pour former une couche d'agrégats. Le réseau associé est de structure hexagonal et/ou cubique, menant ainsi à une silice de type MCM-41 possédant un squelette macroporeux ordonné où les mésopores sont localisés dans les parois constituant l'architecture du squelette. Cette méthodologie reste néanmoins restreinte car elle n'est pas transposable à la silice SBA-15 possédant une meilleure stabilité hydrothermale. Dans ce cas, le matériau possède un réseau macroporeux désordonné par

rapport à celui de la silice MCM-41<sup>17</sup>. Ce résultat a été interprété par la différence de morphologie texturale entre les silices MCM-41 et SBA-15 purement mésoporeuses. Toutefois, l'intérêt d'inclure dans la structure poreuse des macropores est avéré et a été précédemment démontré dans des réactions catalytiques<sup>18,19,20</sup>, en adsorption et en séparation<sup>21</sup>. Par ailleurs, les travaux présentés dans la littérature rapportent une double porosité avec une seule taille de macropores (300 nm), et à notre connaissance les matériaux siliciques macro-mésoporeux avec une taille de macropores <100 nm sont rarement observés et se caractérisent par une macrostructure assez désordonnée<sup>22</sup>. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude consistant à optimiser les conditions opératoires de façon à guider la morphologie type « bâtonnets » de la SBA-15 vers une morphologie dérivée ayant un arrangement macroporeux régulier se rapprochant des matériaux 3-DOM, puis à contrôler la taille des macropores dans une gamme inférieure à 100 nm. Pour cela, deux paramètres ont fait l'objet de plus d'attention:

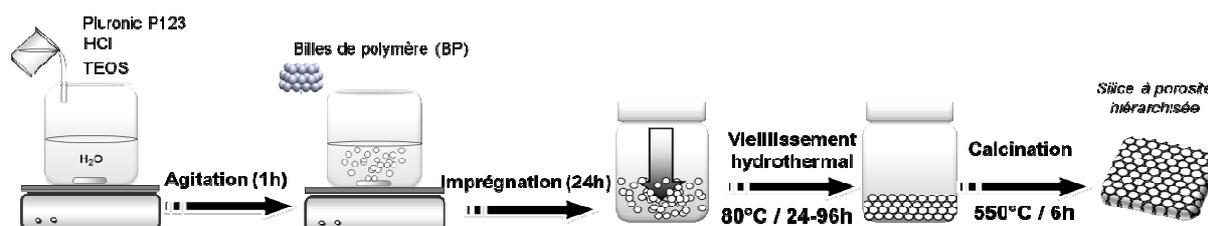
- Le rapport: billes de polymère : précurseur silicique (TEOS) afin d'atteindre le volume suffisant pour créer une distribution homogène de macropores.
- Les conditions de vieillissement (temps et température)

#### **IV.2. Protocole de synthèse**

Les matériaux à porosité hiérarchisée à base de silice ont été préparés à partir d'une méthode sol-gel. Le protocole mis en œuvre a précédemment été utilisé par Zhao et coll<sup>11</sup>. Pour la synthèse de silices mésoporeuses SBA-15 avec une morphologie de type « bâtonnets ». Pratiquement, 2g de surfactant (copolymère triblock P123) est dissous dans 15 mL d'eau distillée. La suspension est maintenue sous agitation à 35°C jusqu'à dissolution totale, puis diluée dans 50 mL d'acide chlorhydrique de concentration 2M pour maintenir la solution à un pH légèrement en dessous du point isoélectrique de la silice (pH = 2). Une première quantité de billes de polymère est ensuite ajoutée au milieu réactionnel avec un rapport polymère précurseur = 1,5. L'ensemble est maintenu sous une agitation vigoureuse pendant 30 min. Finalement, 4,6 mL de précurseur de silice, le tétraéthyle orthosilicate (TEOS), sont ajoutés. Pendant l'étape de mûrissement/imprégnation des billes, le mélange est maintenu sous agitation à une vitesse de 250 tour/min pendant 24 heures à la température de 35°C. La solution obtenue est transférée dans une bouteille en téflon afin de réaliser l'étape de vieillissement. La solution est maintenue à 80°C à l'étuve pendant 24h. Cette étape de vieillissement permet d'obtenir de manière successive la sédimentation plus ou moins rapide

des sphères au fond du bécher et la lente polycondensation de la silice autour des micelles dans les interstices du réseau de billes servant de gabarit. La phase solide est récupérée par filtration à la fin de la synthèse puis lavée avec de l'eau distillée et enfin séché à 80°C. Finalement, le précipité blanc obtenu est calciné sous air pendant 5 heures pour éliminer le copolymère à block P123 et les billes de polymère.

Le schéma suivant décrit les différentes étapes de la synthèse



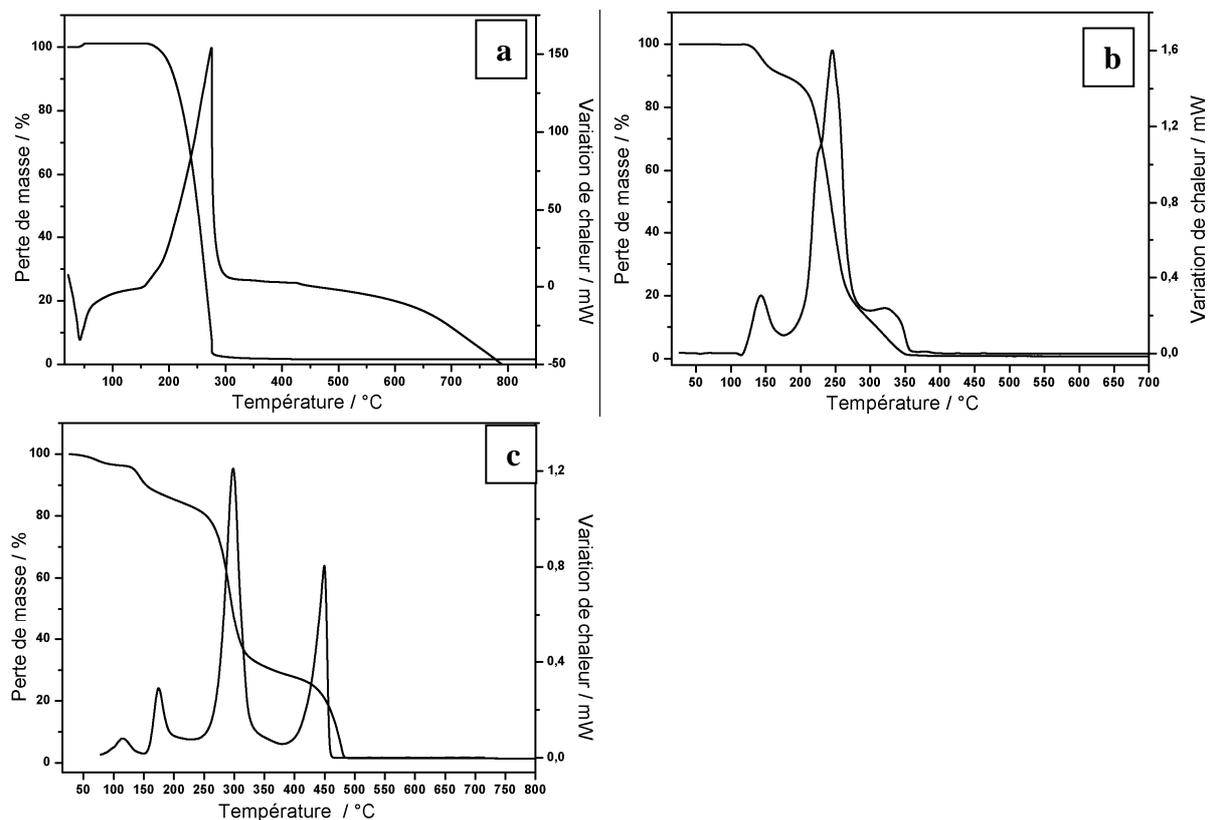
**Figure IV. 1** Représentation schématique des différentes étapes de la synthèse des silices à porosité hiérarchisée.

Les matériaux ainsi obtenus ont été analysés par différentes techniques physico-chimiques pour caractériser leurs propriétés texturales et leur morphologie. Les résultats de ces analyses seront décrits en deuxième partie de ce chapitre.

### ***IV.3. Choix de la température de calcination des silices à porosité hiérarchisée***

Pour sélectionner la température de calcination, nous avons préalablement étudié le comportement thermique des différents agents structurants (surfactant P123 et billes de polymère PS/PMMA) sous air. Les thermogrammes associés sont présentés dans la Figure IV. 2 et montrent les différents profils de perte de masse accompagnés des variations de flux de chaleur en fonction de la température. Comme déjà rapporté dans le chapitre précédent, la décomposition thermique des billes PS est déplacée vers les hautes températures par rapport aux billes PMMA (515°C contre 350°C) et implique deux étapes (Figure IV.2-a, figure IV.2-b). Pour le pluronic P123 seul, on observe la déshydratation de l'échantillon aux basses températures (<120°C) puis un large pic exothermique s'étalant entre 180°C et 300°C correspondant à la décomposition totale du surfactant P123. En observant maintenant les mélanges PMMA-pluronic et PS-pluronic (Figure IV.2), on obtient des profils représentant globalement une superposition des phénomènes thermiques issus de la décomposition distincte du pluronic et des billes de polymère (figure III.9-a et figure III.9-d). On peut ainsi en déduire que les interactions entre le pluronic et les billes de polymères sont assez faibles. Néanmoins, on peut remarquer un épaulement autour de 300°C pouvant traduire une interaction surfactant-billes dans le cas du mélange pluronic-PMMA (Figure IV.2-d). Les

billes PMMA présentent un caractère polaire plus marqué que les billes PS. On peut suggérer que les blocs hydrophiles du poloxamère (poly-oxyde d'éthylène) puissent avoir une affinité plus importante avec la surface du réseau interstitiel en PMMA. Par ailleurs, un pic exothermique supplémentaire autour de 150°C est apparent pour les deux mélanges. Cette contribution pourrait correspondre à la décomposition anticipée d'une partie du pluronic.



**Figure IV. 2 : Thermogrammes de décomposition de (a) pluronic 123, (b) pluronic-PMMA-65nm et (c) pluronic –PS-400.**

L'examen de ces analyses thermiques permet de choisir une température de calcination. Celle-ci a été fixée à 550°C, pour éliminer toute impureté carbonnée et maintenir une structure poreuse organisée. Pour s'assurer de la décomposition totale des deux agents structurants et de l'obtention d'une silice pure on a analysé thermiquement la décomposition du système hybride organique-inorganique avant calcination (Figure IV. 3). La Figure IV. 3 montre qu'une température de calcination fixée à 550°C permet d'éliminer totalement le surfactant, les particules de polymère et tout le carbone résiduel. On pourra également remarquer que la présence de silice provoque un élargissement significatif de la fenêtre de décomposition des agents structurants organiques vers les hautes températures, témoignant ainsi de l'apparition d'interactions supplémentaires de type silice-poloxamère pendant l'étape de mûrissement. Il reste néanmoins difficile d'observer si la présence des billes affecte de manière significative l'interaction silice-poloxamère.

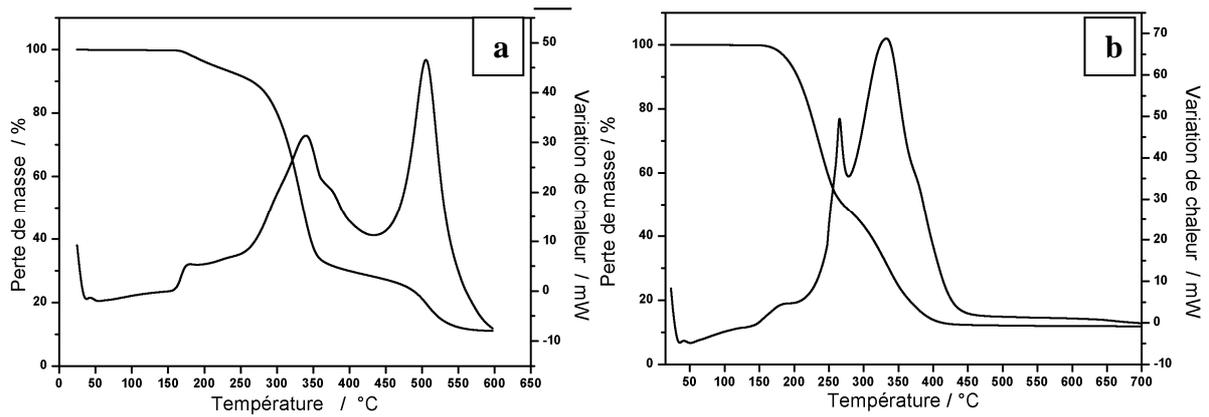


Figure IV. 3 : Thermogrammes des silices à porosité hiérarchisée (a) HS-400 et (b) HS-65.

#### IV.4. Influence du rapport massique Billes de Polymère:TEOS sur les propriétés physiques de la SBA-15

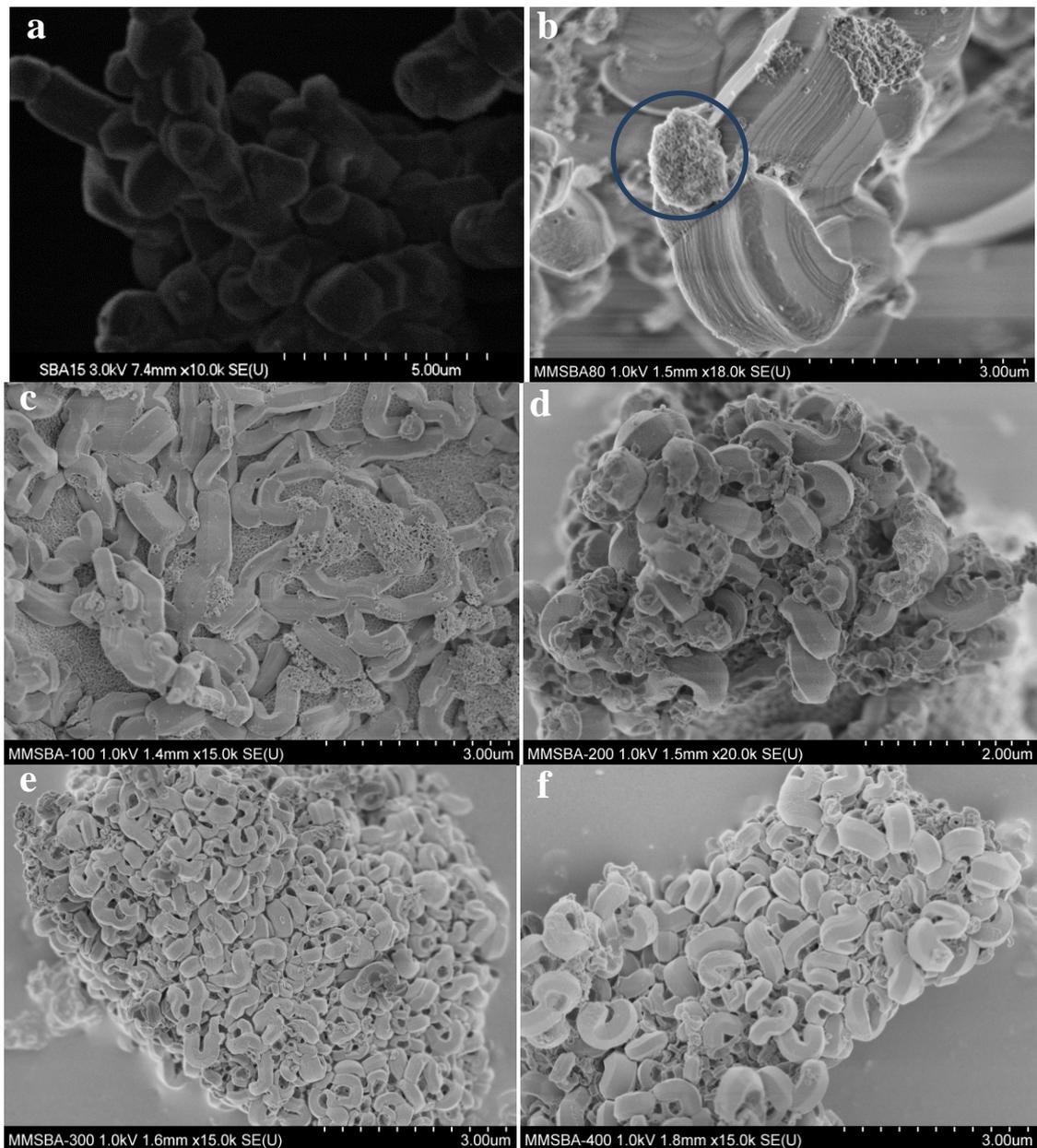
Dans cette partie, on étudie l'effet d'ajout de macropores sur la mésostructure au niveau de la morphologie et les propriétés texturales de la SBA-15. Les matériaux ont été préparés avec un premier rapport massique BP:TEOS = 1,5 (BP : Billes de polymère, TEOS : tétraéthyle orthosilicate). La silice mésoporeuse SBA-15 sert ici de référence et sera comparée avec les silices dérivées à porosité hiérarchisée. Une étape de vieillissement hydrothermal à 80°C a été fixée pour une période de 24h pour tous les échantillons.

Les silices macro-mésoporeuses sont notées comme suit : HS-X-R, avec X= le diamètre des billes de polymère utilisées pour créer les macropores et R= le rapport BP:TEOS.

##### IV.4.1. Caractérisation de la porosité

###### IV.4.1.1. Analyse de la macroporosité

Afin de vérifier l'incorporation de macropores dans le réseau silicique, nous avons étudié les échantillons à l'aide de la microscopie électronique à balayage (figure IV.4)



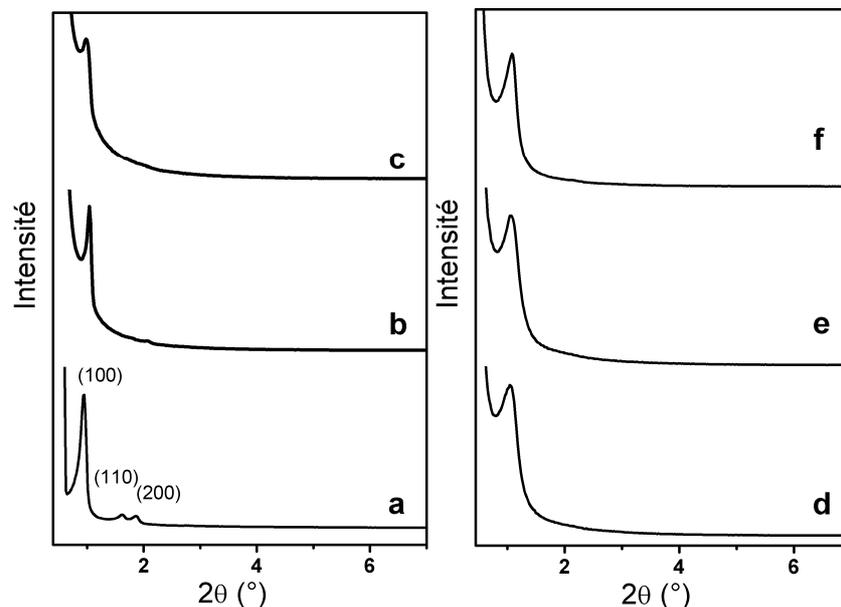
**Figure IV. 4 :** les clichés MEB de (a) SBA-15, (b) HS-65-1,5, (c) HS-100-1,5, (d) HS-200-1,5, (e) HS-300-1,5 et (f) HS-400-1,5.

A partir des clichés obtenus, on observe des particules sous forme de bâtonnets caractéristiques de la morphologie d'une silice mésoporeuse de type SBA-15. L'incorporation de macropores à la silice mésoporeuse, pour un rapport BP:TEOS = 1,5, conduit à l'obtention d'un réseau multi-poreux non homogène. En effet, on observe une organisation isolée de régions macroporeuses et de régions mésoporeuses (bâtonnets). Ceci est induit par une quantité de billes insuffisante par rapport au précurseur silicique (BP:TEOS= 1,5) pour obtenir une distribution homogène des macropores. L'effet d'augmentation du rapport BP:TEOS a donc été étudié par la suite.

#### IV.4.1.2. Analyse de la mésoporosité

La mésoporosité structurale des différents échantillons a été étudiée par diffraction des rayons X aux bas angles, physisorption d'azote et microscopie électronique à balayage (MEB) et transmission (MET). Dans un premier temps, la périodicité des mésopores a été évaluée de manière qualitative à partir des diagrammes de rayons X aux bas angles.

La Figure IV. 5 présente les diagrammes de rayons X du matériau purement mésoporeux (SBA-15) et des matériaux à porosité hiérarchisée (HS) obtenus à partir de l'association du surfactant avec les billes de polymère

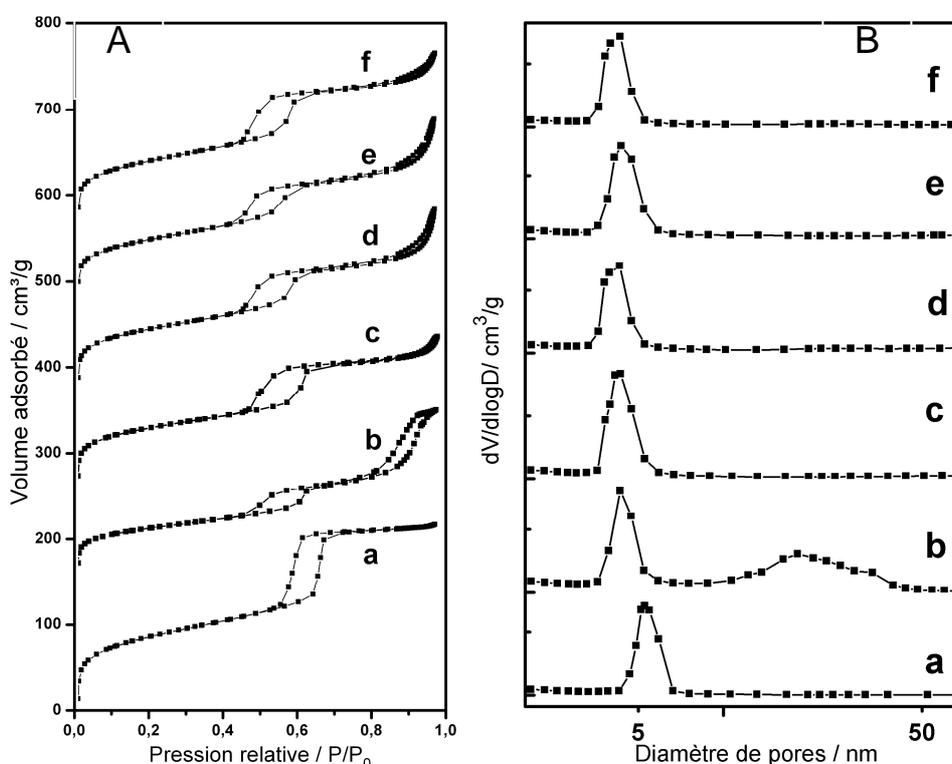


**Figure IV. 5 : Diffraction de rayons X aux bas angles des composés (a) SBA-15, (b) HS-65-1,5, (c) HS-100-1,5, (d) HS-200-1,5, (e) HS-300-1,5 et (f) HS-400-1,5.**

Dans le cas de la SBA-15, trois pics de diffraction caractérisent une structure mésoporeuse de symétrie hexagonale appartenant au groupe d'espace  $P6mm$ . La réflexion la plus intense et de faible largeur obtenue à  $2\theta = 0,93^\circ$  correspond à la diffraction provoquée par le plan réticulaire (100) et indique par conséquent que la taille du domaine diffractant est importante<sup>23</sup>. Les pics d'intensité plus faibles obtenus à  $2\theta = 1,54^\circ$  et  $2\theta = 1,87^\circ$  caractérisent également l'arrangement poreux hexagonal du matériau par diffraction des plans (110) et (200). Au regard de ces résultats, on peut s'apercevoir aisément que les silices modifiées par l'ajout de billes ne donnent uniquement qu'un seul pic intense à  $2\theta = 1^\circ$ , contrairement à la silice mésoporeuse SBA-15. Néanmoins, la réflexion du plan (100) est conservée, soulignant la présence d'une mésostructure ordonnée à plus faible échelle. D'autre part, la largeur des pics de diffraction obtenus pour les matériaux macro-mésoporeux est plus importante et leur intensité plus faible (diminution du domaine diffractant) et semble dépendre de la taille des

sphères avec lesquelles on travaille. En effet, plus la taille des sphères diminue, plus la largeur du pic (100) devient faible, suggérant ainsi une augmentation du domaine diffractant. Ce résultat fait écho avec les observations obtenues par microscopie à balayage. En effet, la présence accentuée de régions purement mésoporeuses lorsque des billes de tailles inférieures à 200 nm sont utilisées, explique ainsi l'affinement du pic de diffraction correspondant au plan (100).

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote et la distribution en taille de pores de la SBA-15 et des silices macro-mésoporeuses HS-65-1,5, HS-100-1,5, HS-200-1,5, HS-300-1,5 et HS-400-1,5 sont représentés respectivement sur la Figure IV. 6.



**Figure IV. 6: (A) Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote et (B) Distribution poreuse en taille de (a) SBA-15, (b) HS-65-1,5, (c) HS-100-1,5, (d) HS-200-1,5, (e) HS-300-1,5 et (f) HS-400-1,5.**

Conformément à la littérature, la SBA-15 présente un profil d'adsorption composé d'une isotherme de type I (solide microporeux) et d'une isotherme de type IV (solide mésoporeux) accompagnée d'une hystérèse de type H1. Les branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales de cette boucle d'hystérèse sont caractéristiques d'une distribution étroite des mésopores. Enfin, le palier de saturation obtenu vers les hautes pressions relatives est classiquement obtenu pour les adsorbants purement mésoporeux. Pour les silices à porosité hiérarchisée, trois étapes d'adsorption sont observées. Les deux premières marches d'adsorption sont tributaires des propriétés texturales de la SBA-15 tandis

que la dernière étape d'adsorption observée à partir de  $P/P_0 = 0,80$  est relative à la présence de cavités macroporeuses. L'adsorption multimoléculaire observée augmente en fonction de la diminution de la taille des cavités générés par la décomposition des billes pendant l'étape de calcination, jusqu'à former une boucle d'hystérèse pour les cavités macroporeuses les plus petites. Par ailleurs, en présence de cavités, on pourra remarquer sur les isothermes un étirement de la boucle d'hystérèse, suggérant une légère désorganisation des mésopores générés par le poloxamère. Ce phénomène s'accompagne d'un déplacement de la seconde marche d'adsorption vers les basses pressions relatives, indiquant un rétrécissement de la taille des mésopores. Ce résultat est confirmé par la distribution en taille de pores (Figure IV.6-B) où la taille moyenne des pores diminue par rapport à la SBA-15 en obtenant une taille de 4,5 pour le solide HS-65-1,5 et 4,2nm pour HS-100-1,5. Les caractéristiques texturales sont regroupées dans le tableau IV.1. Comme rapportées dans la littérature pour la SBA-15<sup>23</sup>, les valeurs de la surface spécifique et du volume poreux total, respectivement égales à 800 m<sup>2</sup>/g et 0,83 cm<sup>3</sup>/g (figure.IV.6.A-a). L'adsorption multimoléculaire vers les hautes pressions relatives est accentuée avec le caractère macroporeux, cependant l'incorporation de cavités macroporeuses engendre une diminution de la surface spécifique comparée avec celle de la silice SBA-15.

**Tableau IV.1 : Les propriétés physiques et texturales des silices à porosité hiérarchisée**

Echantillon	Surface spécifique / m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Volume poreux total <sup>a</sup> / cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Volume des mésopores <sup>b</sup> / cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Diamètre de pores BJH <sup>c</sup> / nm	Dmacropores <sup>d</sup> / nm	d100 <sup>e</sup> / nm	a / nm	Epaisseur de parois <sup>f</sup> / nm
SBA-15	800	0,83	0,74	5,2	-	9,5	10,9	5,7
HS-65-1,5	739	1,16	1,09	4,5	58	9	10,4	5,9
HS-100-1,5	651	1,25	1,21	4,2	-	8,0	9,2	5,0
HS-200-1,5	578	0,66	0,59	5,3	185	8,3	9,6	4,8

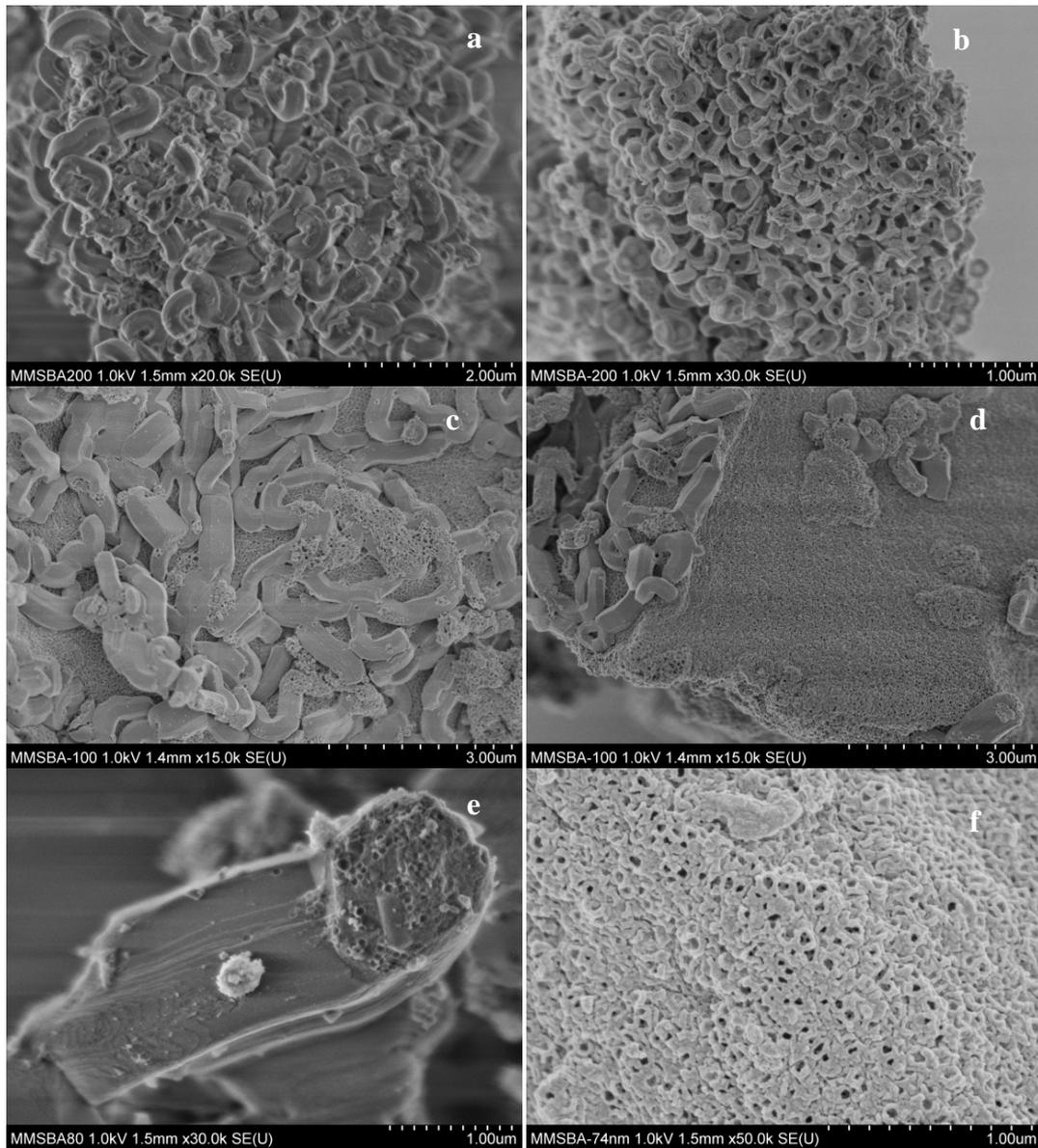
<sup>a</sup> Volume poreux totale obtenu à  $P/P_0 = 0,98$ . <sup>b</sup> Volume des mésopores à partir de l'isotherme de désorption en utilisant le modèle BJH. <sup>c</sup> diamètre des mésopores à partir l'isotherme de désorption en utilisant le modèle BJH. <sup>d</sup> diamètre moyen des macropores obtenu par MET. <sup>e</sup> La distance réticulaire déterminée par la loi de Bragg. <sup>f</sup> Epaisseur de paroi des mésopore calculée pour le système hexagonal ( $2d_{100}/\sqrt{3}$ )-Dmésopores.

### **IV.5. Optimisation du rapport Billes de polymère:TEOS**

Afin d'étudier l'impact du rapport Billes de polymère:TEOS (BP:TEOS) sur la structure poreuse des silices, une série de matériaux notés HS-X-1,5, HS-X-2,5, HS-X-3,5 and HS-X-4,5 a été préparée. Ces matériaux ont été préparés par un traitement hydrothermal de 24

heures (vieillissement) à 80°C, pour la comparaison la silice mésoporeuse SBA-15 considérée comme référence est préparée en utilisant les mêmes conditions expérimentales décrites au paragraphe de protocole expérimental.

Pour observer l'incorporation et la périodicité structurale des réseaux macroporeux et mésoporeux, la Figure IV.7 présente l'effet de rapport Polymère:TEOS sur la morphologie des matériaux.

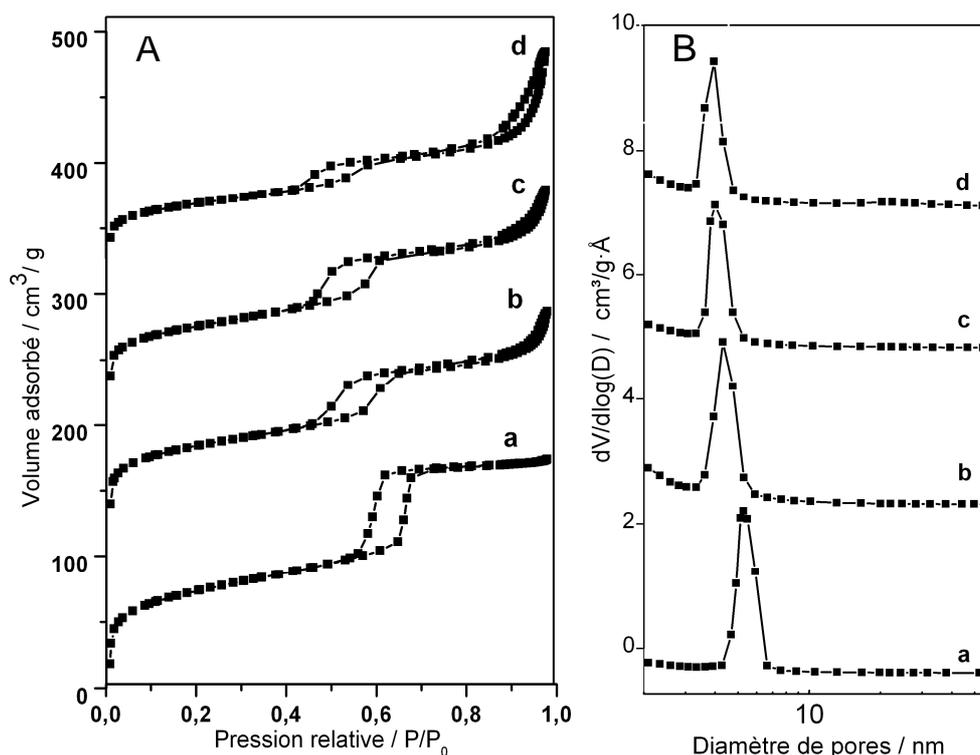


**Figure IV.7 :** Les clichés MEB de HS-200-1,5 (a), HS-200-3,5 (b), HS-100-1,5 (c), HS-100-3,5 (d), HS-65-1,5 (e) et HS-65-3,5(f).

Pour les matériaux hiérarchisés avec une faible quantité de billes de polymère (BP:TEOS = 1,5) On peut observer deux macrostructures distinctes correspondant aux bâtonnets de la SBA-15 isolés et des agglomérats macroporeux provenant de l'ajout des billes de polymère (figure. IV-7 a, c, e). A partir de l'examen des clichés reportés sur la figure. IV.7,

l'augmentation du rapport BP : TEOS (BP : TEOS = 3,5) permet d'améliorer la distribution macroporeuse (figure. IV.7 b, d, f). Toutefois, il reste des régions où on trouve uniquement la structure mésoporeuse apparaissant sur les clichés MEB sous forme des bâtonnets. Dans ce dernier cas, la sédimentation incomplète des billes de polymère limite probablement l'organisation structurale des macropores et la structure mésoporeuse initiale de la SBA-15. La sédimentation classique des billes de polymère de petites tailles (inférieures à 300 nm) nécessite une longue durée et dépend de la densité et de la viscosité de solution<sup>25,26</sup>. La plupart des travaux qui couvrent ce domaine de taille utilisent des particules de polymère sphériques pré-arrangées avant l'ajout du précurseur de silice par infiltration. Par ailleurs, l'augmentation de la quantité de polymère (polymère:TEOS = 4,5) mène à la destruction partielle de la structure suite à un excès de polymère.

L'effet du rapport BP:TEOS sur les propriétés texturales des silices est ensuite examiné par physisorption d'azote. Les résultats sont rassemblés sur les Figures IV. 8 et 9.



**Figure IV. 8 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (A) et distribution en taille de pores (B) de (a) SBA-15 (b) HS-200-1,5 (c) HS-200-2,5 and (d) HS-200-3,5.**

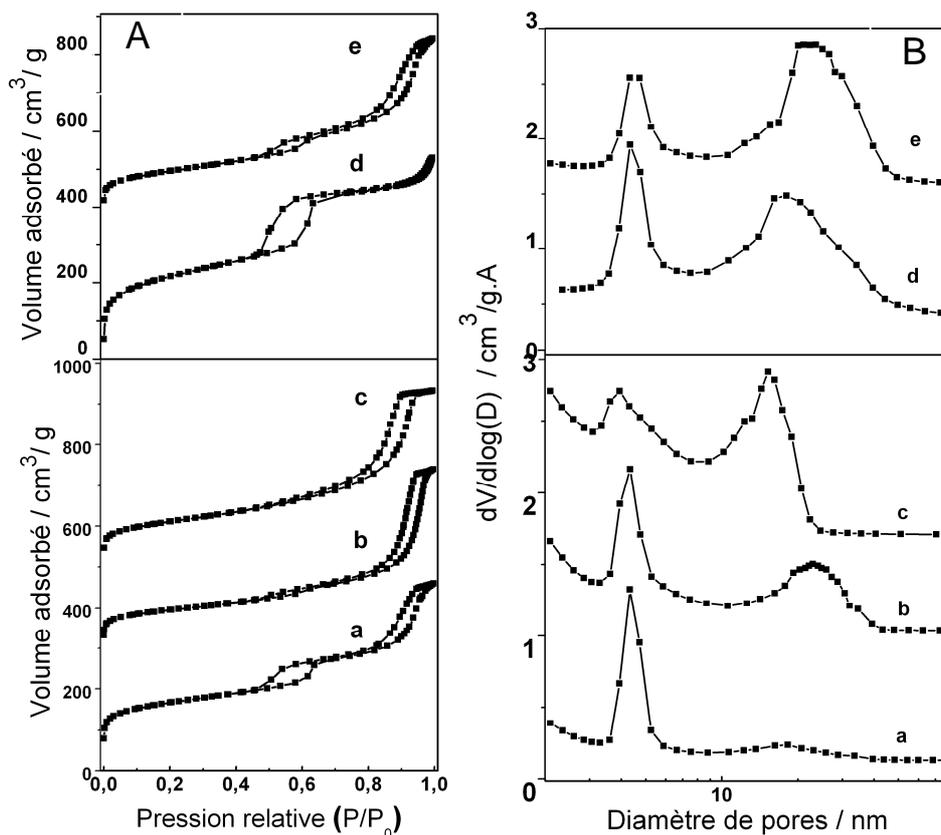


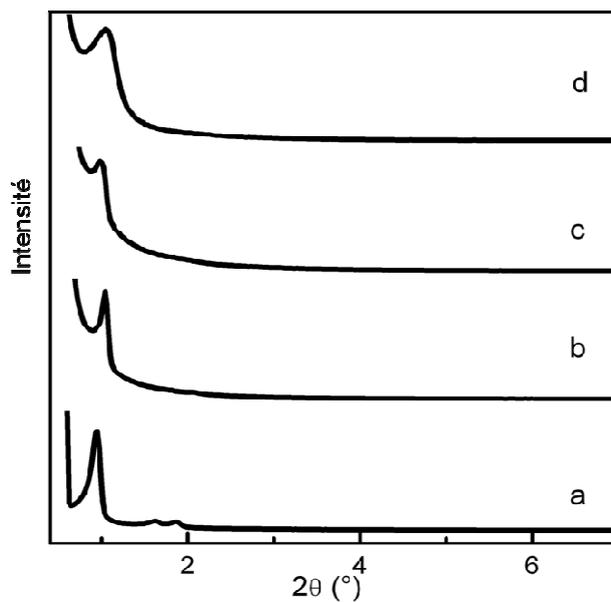
Figure IV.9 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (A) et distribution en taille de pores (B) (a) HS-65-1,5 (b) HS-65-3,5 (c) HS-65-4,5 (d) HS-100-1,5, (e) HS-100-3,5

Tableau IV.2 : Les propriétés physiques et texturales des silices à porosité hiérarchisée

Echantillon	Surface spécifique / m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Volume poreux total <sup>a</sup> / cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Volume des mésopores <sup>b</sup> / cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Diamètre de pores BJH <sup>c</sup> / nm	D macropores <sup>d</sup> / nm	d <sub>100</sub> <sup>e</sup> / nm	a / nm	Epaisseur de parois <sup>f</sup> / nm
SBA-15	800	0,83	0,74	5,2	-	9,5	10,9	5,7
HS-65-1,5	739	1,16	1,09	4,5	58	9	10,4	5,9
HS-65-3,5	743	1,78	1,71	4,3	46	8,5	9,9	5,5
HS-65-4,5	642	1,35	1,34	4,3	-	/(pas diff)	/	/
HS-100-1,5	651	1,25	1,21	4,2	-	8,0	9,2	5,0
HS-100-3,5	705	1,50	1,43	4,3	84	7,9	9,1	4,8
HS-200-1,5	578	0,66	0,59	5,3	185	8,3	9,6	4,8
HS-200-2,5	525	0,67	0,62	4,0	186	8,4	9,7	4,7
HS-200-3,5	607	0,74	0,67	4,3	178	7,9	9,1	4,8

<sup>a</sup> Volume poreux totale obtenu à  $P/P_0 = 0.98$ . <sup>b</sup> Volume des mésopores à partir de l'isotherme de désorption en utilisant le modèle BJH. <sup>c</sup> Diamètre des mésopores à partir l'isotherme de désorption en utilisant le modèle BJH. <sup>d</sup> Diamètre moyen des macropores obtenu par MET calculé sur 200 macropores. <sup>e</sup> Distance réticulaire déterminée par la loi de Bragg. <sup>f</sup> Epaisseur de paroi des mésopore calculée pour le système hexagonal ( $2d_{100}/\sqrt{3}$ )-Dmésopore.

L'examen des figures. IV-8A et 9A montre l'apparition de propriétés texturales additionnelles sur les échantillons à double porosité qui conservent plus ou moins les propriétés de la SBA-15 selon la taille et la quantité des billes utilisée pendant la synthèse. La taille du cycle d'hystérèse caractéristique de la SBA-15 pour  $0,40 < P/P_0 < 0,60$  diminue progressivement avec l'augmentation du caractère macroporeux quelque soit la taille des billes, ce qui se traduit par une perturbation du réseau mésoporeux.<sup>24,5</sup> En revanche, l'observation d'un cycle d'hystérèse plus visible sur les silices HS-100 et HS-65, aux pressions relatives élevées ( $P/P_0 = 0,80$ ), consécutivement à une augmentation relative de la quantité de polymère lors de la synthèse peut être reliée à la formation d'un réseau de fenêtres mésoporeuses dans les parois constituant le squelette macroporeux. On peut donc conclure à un gain d'échelle de porosité pour les matériaux HS-100 et HS-65. En parallèle, le cycle d'hystérèse H1 à  $0,40 < P/P_0 < 0,60$  caractéristique de la SBA-15 s'atténue avec l'augmentation du rapport BP:TEOS jusqu'à sa disparition totale lorsqu'on prend le cas de la silice HS-65 pour un rapport = 4,5. A partir du tableau IV.2, on constate que la surface spécifique diminue avec la présence des macropores surtout pour les silices HS-200. Par contre, les silices préparées avec des billes de polymère de tailles inférieures à 100 nm conservent leur surface spécifique grâce à la formation d'un deuxième domaine mésoporeux qui compense la perte du domaine de la SBA-15. Cette seconde mésoporosité permet d'augmenter le volume poreux jusqu'à  $1,78 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le composé HS-65-3,5 comparé à  $0,83 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  de la silice SBA-15. L'effet de macropores sur la mésostructure (cycle d'hystérèse H1) est confirmé par la diffraction de rayons X aux petits angles qui montre la disparition des pics caractéristiques des plans (110) et (200) mais les épaisseurs des parois de mésopores restent fixes (tableau IV.2). Pour visualiser l'effet d'augmentation du rapport BP:TEOS sur l'arrangement du réseau mésoporeux, les solides ont été caractérisés par diffraction de rayons X, les diffractogrammes enregistrés aux bas angles pour les solides correspondant à un rapport BP:TEOS = 3,5 obtenus avec différentes tailles de macropores (65 nm, 100 nm, 200 nm) sont présentés dans la figure IV. 10.



**Figure IV. 10 : diffraction de rayons X aux petits angles de (a) SBA-15, (b) HS-65-3,5, (c) HS-100-3,5, (d) HS-200-3,5**

La silice mésoporeuse présente des pics bien définis à  $0,93^\circ$ ,  $1,54^\circ$  and  $1,87^\circ$  associés au plan du groupe d'espace  $P6mm$  (100), (110) and (200) caractéristique de l'arrangement hexagonal des mésopores.

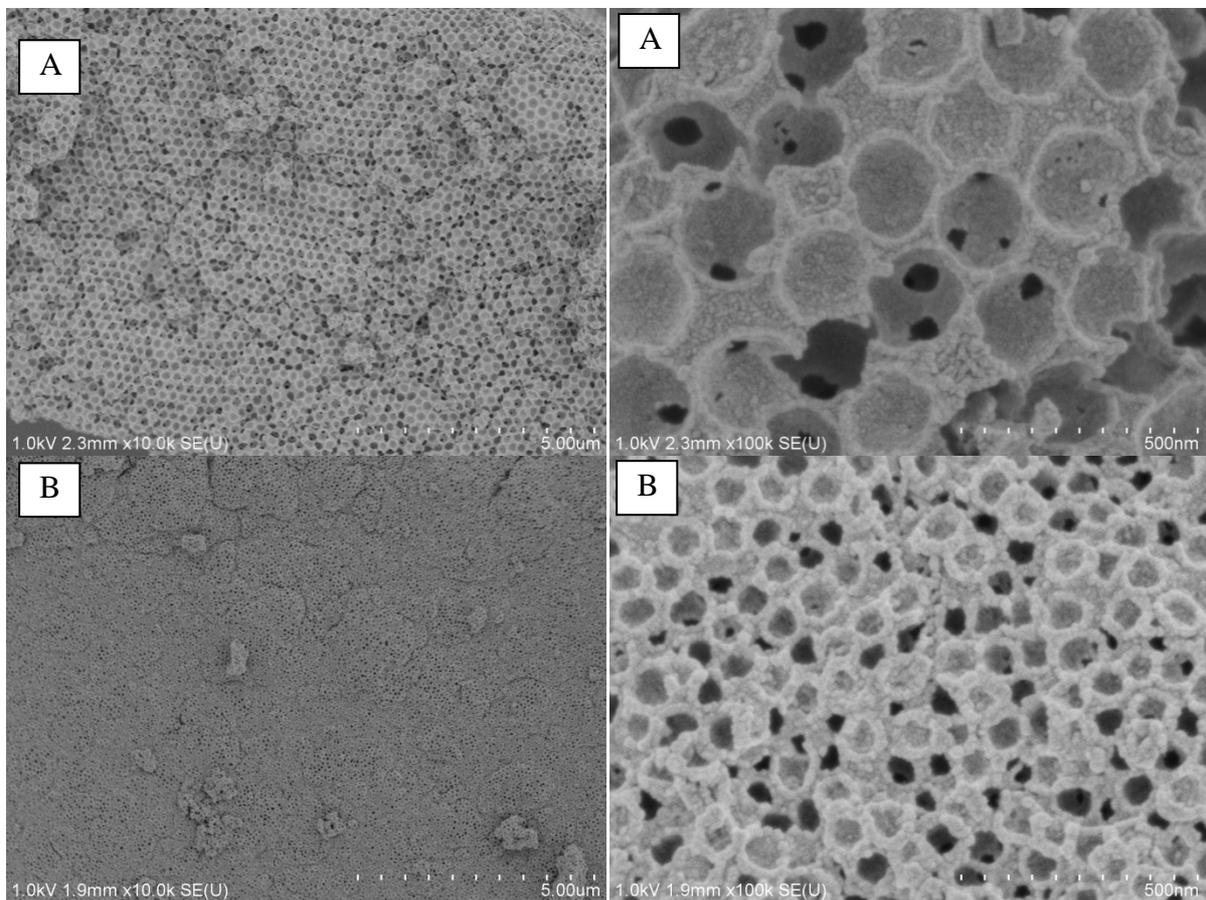
L'augmentation du rapport Polymère:TEOS donne des réflexions semblables aux structures obtenues avec des rapports faibles (1,5) (figureIV.10). On peut aussi observer un seul pic intense à  $2\theta \sim 1^\circ$ . L'incorporation des macropores induit une perte partielle de l'organisation de la structure mésoporeuse à grande échelle, conformément à la diminution de la taille du cycle d'hystérèse H1 observée par physisorption d'azote. Un déplacement aux angles  $2\theta$  plus grands correspond à une contraction des mésopores (tableau IV.2). Malgré la diminution des paramètres du réseau mésoporeux par la présence des macropores, les solides à porosité hiérarchisée gardent une épaisseur de parois des mésopores stable. Malgré la diminution parallèle du paramètre de maille et de la taille des mésopores en raison de la présence du squelette macroporeux, les solides hiérarchisés conservent encore une épaisseur de parois de mésopores équivalente à celle de la silice SBA-15.

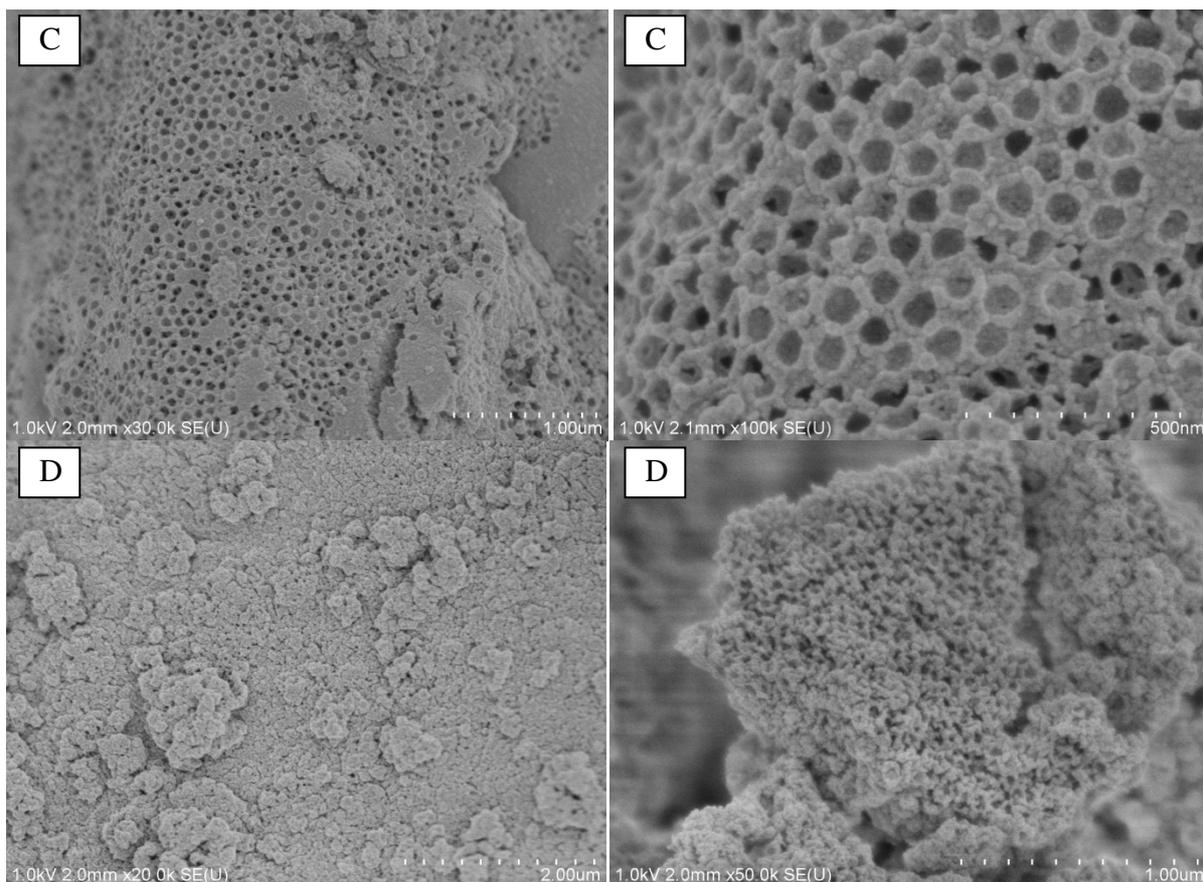
#### **IV.6. Influence de la durée de vieillissement**

Au regard des résultats obtenus dans le paragraphe précédent un vieillissement pendant 24h est insuffisant pour obtenir une structure macroporeuse homogène sur l'ensemble du solide. On observe principalement des zones hétérogènes où on va retrouver majoritairement des macropores ou des bâtonnets de la SBA-15. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'influence des conditions opératoires pendant l'étape de vieillissement sur les propriétés

structurales et texturales des matériaux siliciques. Une nouvelle série de silices a donc été préparée avec un rapport polymère:TEOS = 3,5. Ce rapport a été privilégié car il aboutit à un bon équilibre entre la structure mésoporeuse et la structure macroporeuse. Le mélange précurseur de silice/P123/BP a été maintenu dans une bouteille de polypropylène sous une pression autogène sous des conditions statiques à une température de 80°C ou 100°C pendant une durée de vieillissement 24, 48 et 96h.

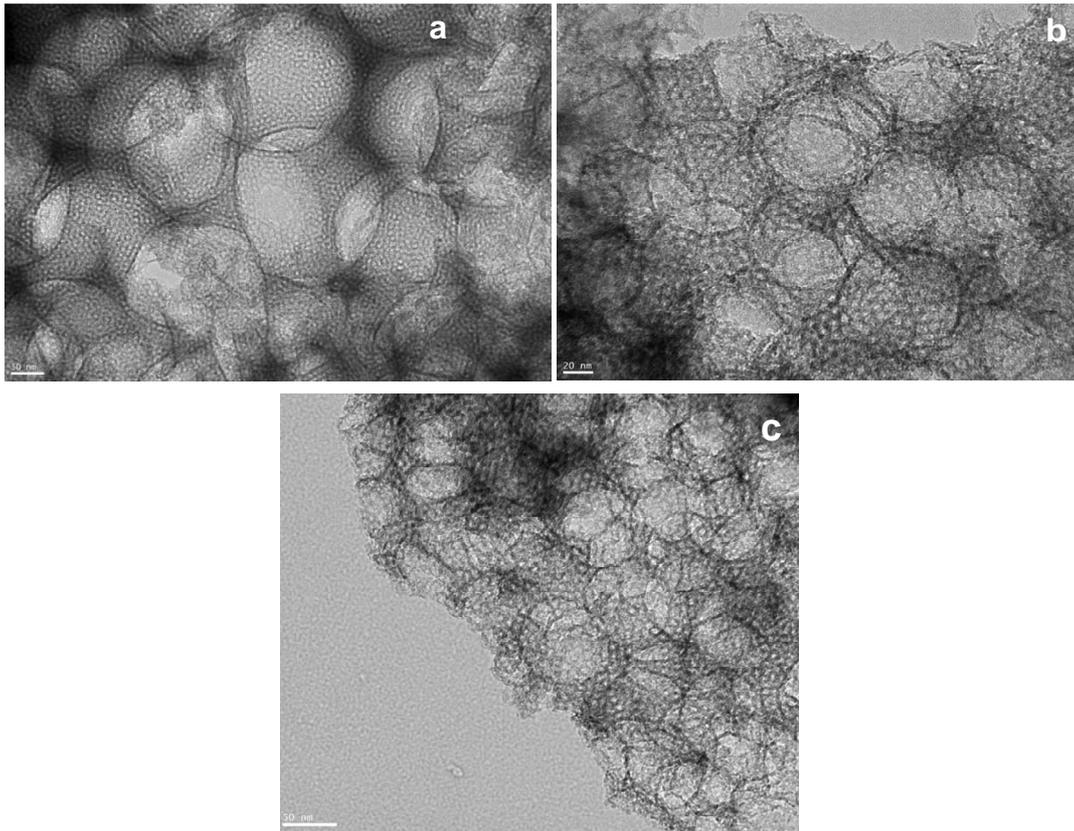
Les silices à porosité hiérarchisée seront dans cette partie notées comme suit : HS-X-3,5-T avec T = 24h, 48h ou 96h. L'ensemble des clichés MEB révèlent une incorporation réussie pour tous les solides synthétisés avec différents temps de vieillissement à une température de 80°C.





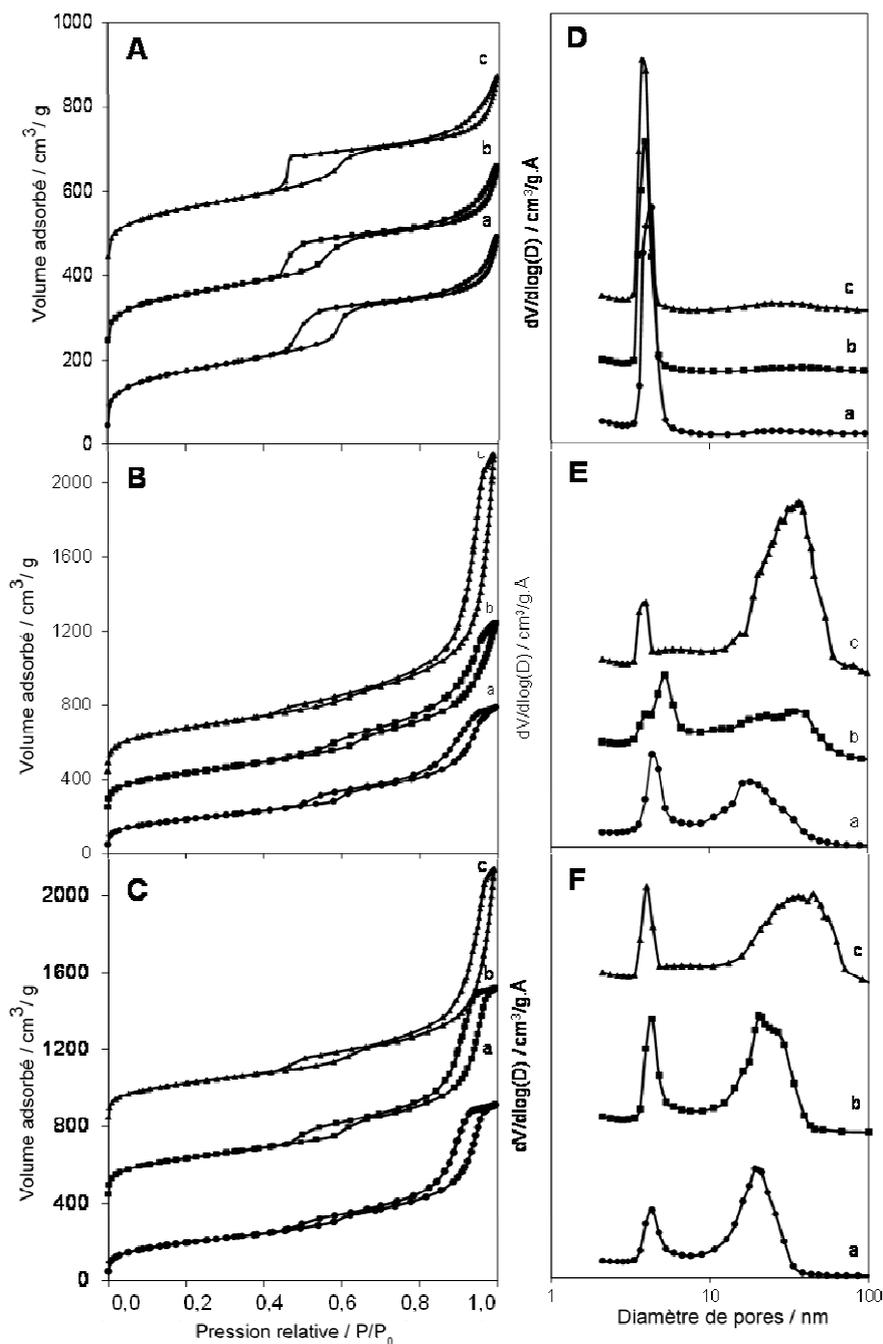
**Figure IV. 11 : Clichés MEB des silices hiérarchisées A) HS-200-96, B) HS-100-96, C) HS-65-96 et D) HS-65-96-100°C**

En effet, le cliché MEB (figure.IV.11-D) montre en exemple que les solides préparés avec des billes de polymère de 65nm à une température de vieillissement de 100°C perdent l'organisation macroporeuse. Ce phénomène est dû à la faible température de transition vitreuse des billes de PMMA estimé à partir de l'analyse DSC. Pour cette raison, il faut maintenir le mélange à des températures inférieures à 100°C pour éviter la déformation des billes de PMMA. Par ailleurs, les clichés MEB (figure IV.11) illustrent une nette amélioration de la distribution des macropores pour une durée de vieillissement de 96h à une température de 80°C en obtenant une bonne homogénéité de la distribution macroporeuse avec une disparition de la structure initiale en batônnets. Le vieillissement hydrothermal pendant 96h a par conséquent permis d'améliorer l'arrangement macrostructural pour tous les solides avec différentes tailles de pores en favorisant la sédimentation des billes de polymère et l'imprégnation de la solution autour des billes.



**Figure IV. 12 : Clichés MET des silices hiérarchisées a) HS-200-96, b) HS-100-96 et c) HS-65-96**

A partir des clichés MET des silices à porosité hiérarchisée (figure IV.12) on peut observer directement l'organisation structurale de la mésostructure et de la macrostructure. Comme illustré, après un vieillissement de 96h des réseaux macroporeux et mésoporeux interconnectés les uns avec les autres sont directement visualisés sur la figure IV.12. Par ailleurs, grâce à l'imagerie tomographique réalisée sur une séquence d'image 2D ([fichier d'imagerie tomographique du solide HS-200-96](#)), il est alors possible de se rendre compte de l'organisation tridimensionnelle du squelette macroporeux. Ces images révèlent également la formation de fenêtres mésoporeuses non uniformes qui relient les cavités sphérique macroporeuse entre elles. L'influence de la durée de vieillissement sur les propriétés texturales des silices à porosité hiérarchisée est évaluée par physisorption d'azote et les résultats sont récapitulés dans le tableau IV.3 et la figure IV.13.



**Figure IV. 13 : N<sub>2</sub> Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (A) HS-200 (B) HS-100 (C) HS-65 et distribution poreuse réalisées sur les solides (D) HS-200 (E) HS-100,(F) HS-65 avec a = 24h, b=48h and c= 96h**

**Tableau IV. 3 : Les propriétés physiques et texturales des silices à porosité hiérarchisée**

Echantillon	Surface spécifique / m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Volume poreux total <sup>a</sup> / cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Volume des mésopores <sup>b</sup> / cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	diamètre de pores BJH <sup>c</sup> / nm	Diamètre de macropores <sup>d</sup> / nm	d 100 <sup>e</sup> /nm	a/ nm	Epaisseur de parois <sup>f</sup> /nm
SBA-15	800	0,83	0,74 (0,09)	5,2	-	9,5	10,9	5,7
HS-200-24h	607	0,74	0,67 (0,07)	4,3	186	7,9	9,1	4,8
HS-200-48h	552	0,70	0,66 (0,04)	3,9	-	8,5	9,8	5,9
HS-200-96h	566	0,73	0,69 (0,04)	4,0	178	9,3	10,7	6,7
HS-100-24h	705	1,50	1,43 (0,07)	4,3	84	7,9	9,1	4,8
HS-100-48h	833	1,64	1,61 (0,03)	4,2	-	9,0	10,4	6,2
HS-100-96h	983	2,72	2,66 (0,06)	3,9	78	9,6	11,0	7,1
HS-65-24h	743	1,78	1,71 (0,07)	4,3	46	8,5	9,9	5,5
HS-65-48h	832	1,76	1,70 (0,06)	4,3	-	8,5	9,8	5,5
HS-65-96h	796	2,10	2,04 (0,06)	4,0	54	8,4	9,7	5,7

<sup>a</sup> Volume poreux totale obtenu à P/P<sub>0</sub>= 0.98. <sup>b</sup> Volume des mésopores à partir de l'isotherme de désorption en utilisant le modèle BJH. <sup>c</sup> Diamètre des mésopores à partir l'isotherme de désorption en utilisant le modèle BJH.

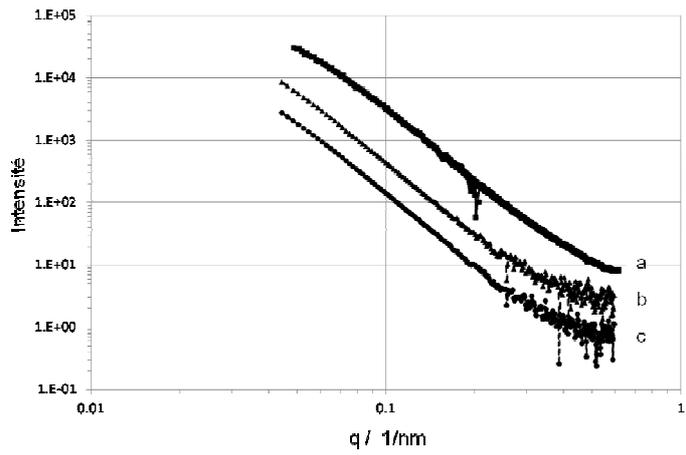
<sup>d</sup> Diamètre moyen des macropores obtenu par MET calculé sur 200 macropores. <sup>e</sup> Distance réticulaire déterminée par la loi de Bragg. <sup>f</sup> Epaisseur de paroi des mésopores calculée pour le système hexagonal (2d<sub>100</sub>/√3)-Dmésopore.

A partir des isothermes de physisorption d'azote (figure IV.13), on observe après allongement de la durée du vieillissement hydrothermal la présence de deux hystérèses de type IV à des pressions relatives différentes (0,40 < P/P<sub>0</sub> < 0,70 et 0,70 < P/P<sub>0</sub> < 0,98) . Le premier cycle d'hystérèse caractérise la présence de mésopores avec un diamètre moyen de 4 nm (tableau IV.3) obtenus après élimination de l'agent texturant P123. Le deuxième cycle d'hystérèse, observé à pression relative élevée, résulte de la présence des fenêtres mésoporeuses produites par les intersections des parois de macropores. Ces fenêtres caractérisent l'ouverture d'une seconde mésoporosité possédant une distribution en taille assez large comprise entre 20 et 60 nm. Tandis que les fenêtres mésoporeuses des solides HS-200 (figure IV.13-A) perturbent légèrement le cycle d'hystérèse aux pressions relatives 0,40 < P/P<sub>0</sub> < 0,70, une tendance inverse est observée pour les solides constitués de macropores de taille inférieure à 100 nm où la contribution des fenêtres mésoporeuses est considérablement augmentée (figure IV.13). Pour les silices à porosité hiérarchisée HS-65-96 et HS-100-96, une augmentation parallèle du

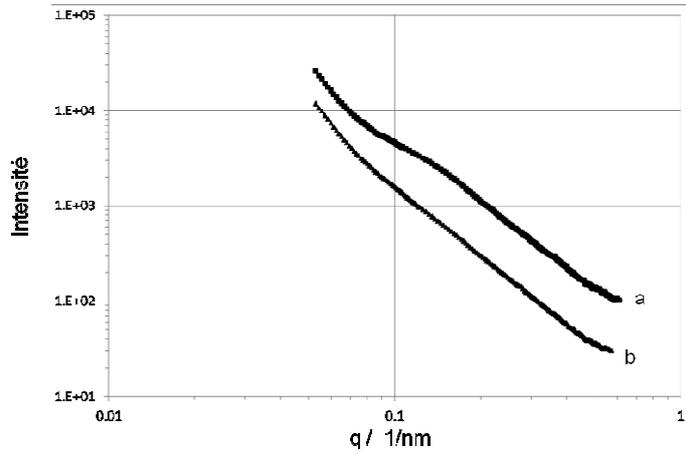
volume total des pores est observée. Par contre pour les silices avec des macropores au delà de 100nm les fenêtres affectent faiblement les cycles d'hystérèse des mésopores. A noter que la silice HS-100-96 présente trois distributions poreuses correspondant à un volume poreux élevé de  $2,66 \text{ cm}^3/\text{g}$  et une grande surface spécifique  $983 \text{ m}^2/\text{g}$  par rapport au solide référence SBA-15 ( $V_p = 0,83 \text{ cm}^3/\text{g}$  et  $S_{\text{BET}} = 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ). D'autre part, le solide HS-65-96 qui possède des macropores plus petits ( $\sim 50 \text{ nm}$ ) ne présente pas de meilleures propriétés texturales comparé au solide HS-100-96 (tableau IV.3).

Enfin, l'allongement du temps de vieillissement appliqués dans nos systèmes modifiant de manière significative l'épaisseur des murs entre les mésopores. En effet, des murs plus épais sont observés pour toutes les silices à porosité hiérarchisée vieillis pendant 96h (4,8 nm pour HS-100-24h contre 7,1 nm pour HS-100-96 et 5,7 nm pour la SBA-15). Dans notre cas, ce phénomène peut être relié à la diminution de la taille des pores du matériau (de 5,2 nm à  $\sim 4 \text{ nm}$  pour les silices hiérarchisées), en parallèle la stabilisation du paramètre de maille en référence avec la SBA-15. Ainsi, des murs plus épais pourraient confier à ces matériaux hiérarchisés une stabilité hydrothermale plus importante.

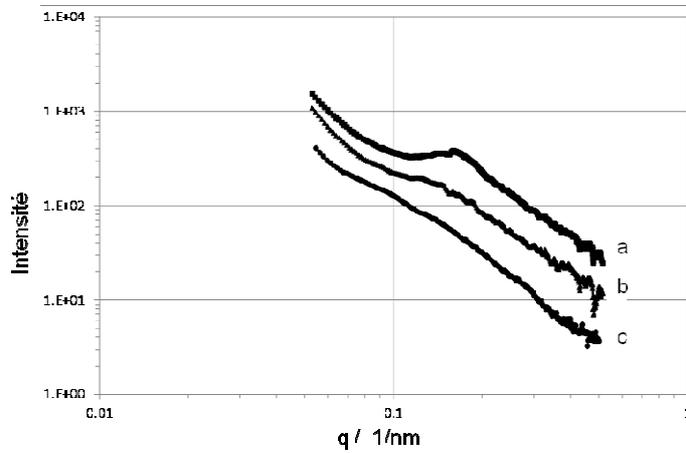
L'évolution structurale des macropores en fonction du temps de vieillissement a été étudié par analyse SAXS. La figure IV.14 représente les profils d'intensité obtenue pour les composés HS-200, HS-100 et HS- 65 vieillis pendant différentes durées. L'influence des macropores sur la mésostructure en fonction de la durée de vieillissement est présentée dans la figure IV.15.



(A) HS-200

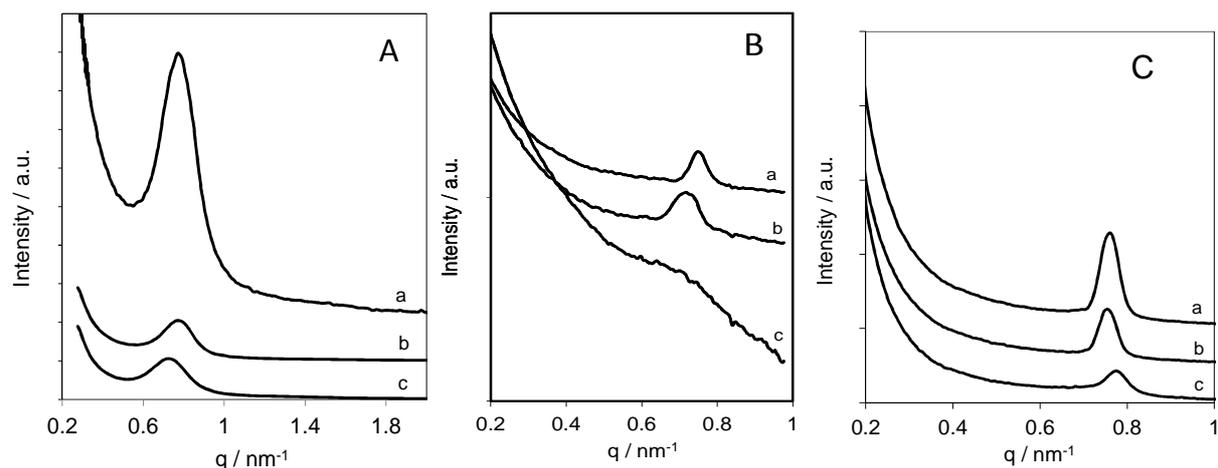


(B) HS-100



(C) HS-65

Figure IV. 14 : Analyses SAXS à des petites valeurs de  $q$  des échantillons (A) HS-200 and (B) HS-100 avec des durées de vieillissement de (a) 24h (b) 48h (c) 96h



**Figure IV. 15 : Analyses SAXS à des grandes valeurs de  $q$  des échantillons (A) HS-200 and (B) HS-100 avec des durées de vieillissement de (a) 24h (b) 48h (c) 96h**

Pour le solide HS- 200, le profil d'intensité diffusée ne présente aucune rupture de pente quelque soit le temps de vieillissement appliqué pendant la synthèse. Ceci provient du fait que, en raison de leur taille élevée (environ 200 nm), la diffusion des macropores est située dans un domaine de valeur de  $q$  très basse qui n'est pas accessible par l'équipement. Pour le solide HS- 100-24, un changement de pente est observé autour de  $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ . La taille correspondante de l'objet de diffusion a été extraite à partir des données en utilisant l'approche développée par Ilavsky et coll<sup>27</sup>, qui donne accès au rayon de giration des particules diffusées. En supposant que les particules ont une forme sphérique, un diamètre caractéristique autour de 80 nm a été déterminé, en accord avec les résultats par MET (de 78nm). Une autre indication donnée par l'analyse SAXS est que les macropores ne sont pas dispersés d'une manière arbitraire, mais plutôt interagissent les uns avec les autres. Cependant, lors de l'allongement du temps de vieillissement, l'évolution du signal de diffusion et des intensités indiquent clairement une perte d'organisation des macropores. Les mêmes analyses ont été effectuées sur les échantillons de HS-65, dans ce cas, un diamètre caractéristique d'environ 50 nm a été obtenu qui est en accord avec les mesures de microscopie électronique (46 nm). En outre, pour le composé HS- 65-24 un large pic bien défini est observé sur le profil d'intensité diffusée à  $q = 0,16 \text{ nm}^{-1}$ . Ceci indique que les petits macropores sont fortement interconnectés et forment un réseau plutôt régulier. De la même manière que pour le composé HS-100, on observe une disparition progressive de la contribution avec l'allongement de la durée de vieillissement, qui montre à nouveau une perte d'organisation des macropores. Ces derniers résultats obtenus sur les solides avec des macropores de taille inférieure à 100 nm ne sont pas en cohérence avec les observations issues de la microscopie électronique (MEB- TEM) où une meilleure organisation macrostructurale est clairement observée avec l'augmentation de

la durée du vieillissement. Cette perte d'organisation des macropores pourrait s'expliquer de deux façons différentes. Tout d'abord, au cours d'augmentation de la durée du vieillissement hydrothermal, la forte concentration de fenêtres mésoporeuse (allant de 20 à 40 nm) induisait un signal de dispersion supplémentaire à proximité des petits macropores (50nm et 80nm) dans la région aux faibles valeurs de  $q$ . Ce signal supplémentaire affaiblirait les profils d'intensité du signal de diffusion, atténuant ainsi le changement de pente lié à la présence du réseau macroporeux. En revanche, l'interconnexion créée entre deux macropores adjacents par de grandes fenêtres impliquerait l'effondrement partiel de macropores inférieurs à 100 nm au cours de l'étape de calcination. Cette dernière explication est cohérente avec les résultats obtenus sur la texture du matériau hiérarchisé présentant les plus petits macropores (échantillons HS- 65). Tout en augmentant le temps de vieillissement de 24 heures à 96 heures, la surface spécifique et le volume des pores des solides HS-65 ne sont que légèrement augmentés, ce qui indique la limite des avantages du traitement de vieillissement pour une telle petite taille de bille. Enfin, la périodicité de la mésostructure de tous les matériaux a été évaluée aux valeurs élevées de  $q$  par l'analyse SAXS. Incontestablement, un élargissement progressif de la raie de diffraction à  $q = 0,7 \text{ nm}^{-1}$ , correspondant au domaine des mésopores, est observé avec l'augmentation du temps du vieillissement hydrothermal quelque soit la taille des billes de polymère utilisées. L'organisation macroporeuse influence d'une manière significative la structure mésoporeuse ordonnée à grande échelle, conformément aux résultats obtenus par physisorption d'azote. Une organisation partielle de la mésostructure est donc obtenue dans tous les matériaux (figure IV. 15).

#### **IV.7. Conclusion**

Une méthode directe adaptée à la technique de sédimentation-agrégation a été développée pour préparer des solides à porosité hiérarchisée dérivé de la SBA-15 avec une grande surface spécifique, un volume poreux élevé et trois systèmes poreux indépendants générés par des billes de polymère avec des tailles ajustables. On a démontré aussi qu'on peut facilement augmenter le diamètre des fenêtres mésoporeuses et l'épaisseur des parois des mésopores par le simple ajustement de la durée du traitement hydrothermal (étape de vieillissement). Le réseau hexagonal de mésopores est évidemment déformé par les contraintes géométriques appliquées par le squelette macroporeuse et plus la taille des billes utilisées et petites plus le domaine mésoporeux est instable. Par la suite ces solides seront utilisés comme supports catalytiques et imprégnés par le Platine pour examiner l'effet de l'organisation structurale sur l'activité catalytique pour l'élimination des ions nitrite en phase aqueuse. Nous allons étudier

en premier lieu l'effet d'une incorporation d'un réseau macroporeux sur la conversion des ions nitrites. Ensuite, on procède à une comparaison d'activité catalytique entre les solides avec une macrostructure ordonnée (vieillessement à 96h) et désordonnée (vieillessement à 24h).

## Références

1. Maekawa, H., Esquena, J., Bishop, S., Solans, C. & Chmelka, B. F. Meso/macroporous inorganic oxide monoliths from polymer foams. *Adv. Mater.* **15**, 591–596 (2003).
2. Yang, P. *et al.* Hierarchically Ordered Oxides. *Science* **282**, 2244–2246 (1998).
3. Wei, J., Yue, Q., Sun, Z., Deng, Y. & Zhao, D. Synthesis of Dual-Mesoporous Silica Using Non-Ionic Diblock Copolymer and Cationic Surfactant as Co-Templates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6149–6153 (2012).
4. Coppens, M.-O., Sun, J. & Maschmeyer, T. Synthesis of hierarchical porous silicas with a controlled pore size distribution at various length scales. *Catal. Today* **69**, 331–335 (2001).
5. Dhainaut, J., Dacquin, J.-P., Lee, A. F. & Wilson, K. Hierarchical macroporous–mesoporous SBA-15 sulfonic acid catalysts for biodiesel synthesis. *Green Chem.* **12**, 296–303 (2010).
6. Kuang, D., Brezesinski, T. & Smarsly, B. Hierarchical Porous Silica Materials with a Trimodal Pore System Using Surfactant Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10534–10535 (2004).
7. Yuan, Z.-Y. & Su, B.-L. Insights into hierarchically meso–macroporous structured materials. *J. Mater. Chem.* **16**, 663–677 (2006).
8. Vaudreuil, S., Bousmina, M., Kaliaguine, S. & Bonneviot, L. Synthesis of Macrostructured Silica by Sedimentation–Aggregation. *Adv. Mater.* **13**, 1310–1312 (2001).
9. Lebeau, B. *et al.* Synthesis of hierarchically ordered dye-functionalised mesoporous silica with macroporous architecture by dual templating. *J. Mater. Chem.* **10**, 2105–2108 (2000).
10. Nakanishi, K., Minakuchi, H., Soga, N. & Tanaka, N. Structure Design of Double-Pore Silica and Its Application to HPLC. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13**, 163–169 (1998).
11. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6024–6036 (1998).
12. Smått, J.-H., Weidenthaler, C., Rosenholm, J. B. & Lindén, M. Hierarchically Porous Metal Oxide Monoliths Prepared by the Nanocasting Route. *Chem. Mater.* **18**, 1443–1450 (2006).
13. Holland, B. T., Blanford, C. F. & Stein, A. Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids. *Science* **281**, 538–540 (1998).
14. Petkovich, N. D. & Stein, A. Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3721–3739 (2013).
15. Holland, B. T., Blanford, C. F., Do, T. & Stein, A. Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites. *Chem. Mater.* **11**, 795–805 (1999).

16. Yun, J. S. & Ihm, S.-K. Synthesis of mesoporous SBA-15 having macropores by dual-templating method. *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 1133–1135 (2008).
17. Oh, C.-G., Baek, Y. & Ihm, S.-K. Synthesis of Skeletal-Structured Biporous Silicate Powders through Microcolloidal Crystal Templating. *Adv. Mater.* **17**, 270–273 (2005).
18. Dacquin, J.-P. *et al.* An Efficient Route to Highly Organized, Tunable Macroporous–Mesoporous Alumina. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12896–12897 (2009).
19. Carbajo, M. C., Enciso, E. & Torralvo, M. J. Synthesis and characterisation of macro-mesoporous titania. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **293**, 72–79 (2007).
20. Yokoi, T. & Tatsumi, T. in *Hierarchically Structured Porous Materials* (eds. Su, B.-L., Sanchez, C. & Yang, X.-Y.) 481–515 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011). at <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527639588.ch16/summary>
21. Nakanishi, K. in *Hierarchically Structured Porous Materials* (eds. Su, B.-L., Sanchez, C. & Yang, X.-Y.) 241–267 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011). at <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527639588.ch8/summary>
22. Antonietti, M., Berton, B., Göltner, C. & Hentze, H.-P. Synthesis of Mesoporous Silica with Large Pores and Bimodal Pore Size Distribution by Templating of Polymer Lattices. *Adv. Mater.* **10**, 154–159 (1998).
23. Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C. H. & Ryoo, R. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chem. Mater.* **12**, 1961–1968 (2000).
24. Nowak, I. Textural and structural properties of niobium-containing micro-, meso- and macroporous molecular sieves. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **241**, 103–111 (2004).
25. Wijnhoven, J. E. Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania. *Science* **281**, 802–804 (1998).
26. Pieranski, P. Colloidal crystals. *Contemp. Phys.* **24**, 25–73 (1983).
27. Ilavsky, J. & Jemian, P. R. *Irena*: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 347–353 (2009).



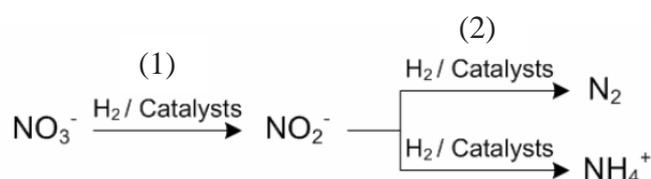


**Chapitre V : Performances**  
**catalytiques des catalyseurs**  
**Pt/SiO<sub>2</sub> à porosité hiérarchisée**



## V.1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à la mise en œuvre des supports  $\text{SiO}_2$ , présentés au chapitre précédent, pour la réduction des nitrites en phase aqueuse. Cette réaction constitue une étape clé dans le processus global d'élimination des nitrates dans l'eau en raison d'une toxicité supérieure des ions nitrites. Elle est généralement activée sur les métaux nobles. La réduction globale des nitrates en diazote met en jeu une catalyse bi-fonctionnelle (Cf. Figure V.1) nécessitant l'existence de deux sites de compositions différentes où généralement le métal noble est associé au cuivre, ce dernier présentant une activité catalytique supérieure pour convertir les nitrates en nitrites.



**Figure. V.1. Schéma représentatif du processus global de réduction des ions nitrate par  $\text{H}_2$  en diazote<sup>1</sup>**

Classiquement la réduction des nitrates met en jeu un processus séquentiel où les ions nitrate subissent une réduction partielle en ions nitrite selon l'étape (1). Ceux-ci sont ultérieurement réduits préférentiellement en diazote sur le métal noble (étape (2)). Le contrôle de la sélectivité est un point essentiel dans l'optimisation des propriétés du catalyseur en particulier pour éviter la formation de sous-produits tels que les ions ammonium. Nous nous limiterons donc dans cette étude à la mise en œuvre de catalyseurs pour la réduction des ions  $\text{NO}_2^-$ .

De nombreux travaux publiés montrent que parmi les éléments intrinsèquement les plus actifs, les métaux précieux sont sans équivalents. Le palladium est souvent choisi au regard des études précédentes. D'un point de vue économique, le choix du palladium comme phase active se justifie par rapport aux autres métaux précieux par des coûts induits moindre notamment par rapport au platine (~20 k€/kg contre ~33 k€/kg pour Pt). Des travaux récents montrent qu'il est possible de stabiliser un enduit constitué de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans un monolithe pour la réduction des ions  $\text{NO}_2^-$ .<sup>2</sup> En revanche, l'usage de quantités importantes de palladium dans les formulations suggère l'intérêt d'améliorer les performances catalytiques des formulations existantes de façon à réduire notablement les quantités utilisées. A défaut, le choix d'autres métaux précieux, plus stables dans les conditions de la réaction, peut être judicieux.

Le choix du support apparaît être également un paramètre important dans la définition des propriétés catalytiques. La littérature fait état que Pd (5%)/C conduit à des activités deux fois supérieures à celles mesurées sur Pd (5%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors de la réduction des ions nitrite tout en conservant une faible sélectivité de formation d'ions ammonium.<sup>1,3</sup> En revanche, le catalyseur supporté sur charbon se désactive rapidement rendant finalement peu intéressant tout développement à l'échelle pilote. Ces travaux montrent d'une part, la faible stabilité de Pd, ce qui peut expliquer le recours à des fractions massiques importantes pour compenser les effets de la désactivation et, d'autre part, le rôle que peut jouer le support pour disperser et stabiliser la phase active dans les conditions de la réaction. Depuis, de nouveaux supports ont été étudiés, tels que la silice,<sup>4</sup> le charbon, l'alumine<sup>2</sup> et la zircone ZrO<sub>2</sub>.<sup>5</sup> Cependant, outre la nature de l'interaction que peut exercer le support avec la phase active, ses propriétés texturales sont également mises en jeu. En effet, il est important que les phénomènes de diffusion intra-granulaire ne soient pas limitants de façon à minimiser les variations de pH en solution et localement dans la structure poreuse du matériau à proximité des sites actifs<sup>6</sup>. La taille des pores est donc un paramètre critique dans le contrôle de la sélectivité. Dans cette optique les silices synthétisées et caractérisées au chapitre 4 seront utilisées comme support de phase active. Nous avons opté pour l'emploi du platine comme phase active plutôt que le palladium mais en utilisant des teneurs massiques cinq fois plus faibles ce qui correspond à des quantités de matière en platine 10 fois inférieures à celles qu'ont pourraient obtenir en travaillant avec une fraction massique en Pd de 5%. L'objectif est donc d'obtenir des dispersions élevées, ce qui est généralement le cas avec Pt contrairement à Pd, en particulier, sur des solides développant de grandes surfaces spécifiques et surtout de rendre accessible le maximum de sites actifs dans la structure poreuse du matériau au cours de la réaction catalytique.

Nous avons montré au chapitre 4 qu'il était possible de modifier la distribution de taille des pores des silices à porosité hiérarchisée en fonction des paramètres suivants : (i) rapport polymère/TEOS, (ii) taille des billes de polymère et (iii) des paramètres opératoires de la phase de vieillissement. Les supports obtenus les plus représentatifs ont été imprégnés par une solution d'acide hexachloroplatinique avec une quantité de platine nécessaire pour obtenir après activation du catalyseur 1% en masse. Différentes techniques d'analyse physicochimiques seront mises en œuvre pour examiner la distribution de la phase active au sein de la structure poreuse des matériaux et son comportement catalytique en réduction des ions nitrites en termes d'activité et de stabilité.

## V.2. Etude de la réduction catalytique des ions nitrite par l'hydrogène sur Pt/SiO<sub>2</sub>

### V.2.1. Les Catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub>

#### V.2.1.1. Préparation des catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub>

Une masse de 1g d'acide hexachloroplatine hexahydraté H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 6H<sub>2</sub>O à 99% est dissoute dans 100 mL d'eau correspondant à une masse équivalente de 375 mg de Pt. La solution obtenue est introduite dans un ballon contenant la silice dispersée dans un léger excès d'eau et maintenue sous agitation continue. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous vide à 40°C sous une pression de 80 mbar. Le solide imprégné est ensuite séché à l'étuve durant une nuit à 80°C, puis calciné sous air à 400°C pendant 8 heures. Le précurseur calciné est finalement réduit sous hydrogène pur à 300°C ou 450°C. L'influence des paramètres de la préparation du support, tels que (i) la taille des billes de polymère pour moduler la distribution du réseau macroporeux et (ii) le temps de vieillissement à température contrôlée pour obtenir une bonne organisation du squelette macroporeux, sur la distribution de tailles de particules métallique de platine et leurs propriétés catalytiques sera discutée ultérieurement. Les mesures de dispersion en métal sont reportées dans le Tableau V.2. Les dispersions en platine métallique ont été calculées à partir des quantités hydrogène chimisorbé à saturation à température ambiante et en supposant une stoechiométrie H/Pt = 1.

**Tableau V.1. Influence de la température de réduction et des propriétés texturales sur la dispersion de Pt**

Echantillon	SSA (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Dispersion, Red. 300°C (%)	Dispersion, Red. 450°C (%)
1%Pt-SiO <sub>2</sub> -aerosil	200	40	
1%Pt-SBA-15	706	92	62
SBA-15	800		
1%Pt-HS-65-24	728	82	69
HS-65-24	743		
1%Pt-HS-100-24	780	41	39
HS-100-24	705		
1%Pt-HS-200-24	500	66	48
HS-200-24	607		
1%Pt-HS-65-96	620	42	34

<b>HS-65-96</b>	<b>796</b>		
<b>1%Pt-HS-100-96</b>	<b>660</b>	<b>57</b>	<b>62</b>
<b>HS-100-96</b>	<b>983</b>		
<b>1%Pt-HS-200-96</b>	<b>430</b>	<b>43</b>	<b>24</b>
<b>HS-200-96</b>	<b>566</b>		

Une perte de dispersion après imprégnation est observée sur l'ensemble des catalyseurs réduits à 450°C semblant plus accentuée sur 1%-Pt-SBA-15. Cette tendance est couramment observée en particulier sur des silices réputées pour exercer de faibles interactions avec la phase active. Une élévation de température produit donc une perte de dispersion due au frittage des particules métalliques. Notons, en même temps, que les dispersions mesurées sur les silices hiérarchisées sont plus faibles que celle mesurée sur SBA-15 lorsque les catalyseurs sont pré-réduits à 300°C. En revanche cette tendance n'est plus vérifiée après réduction à 450°C.

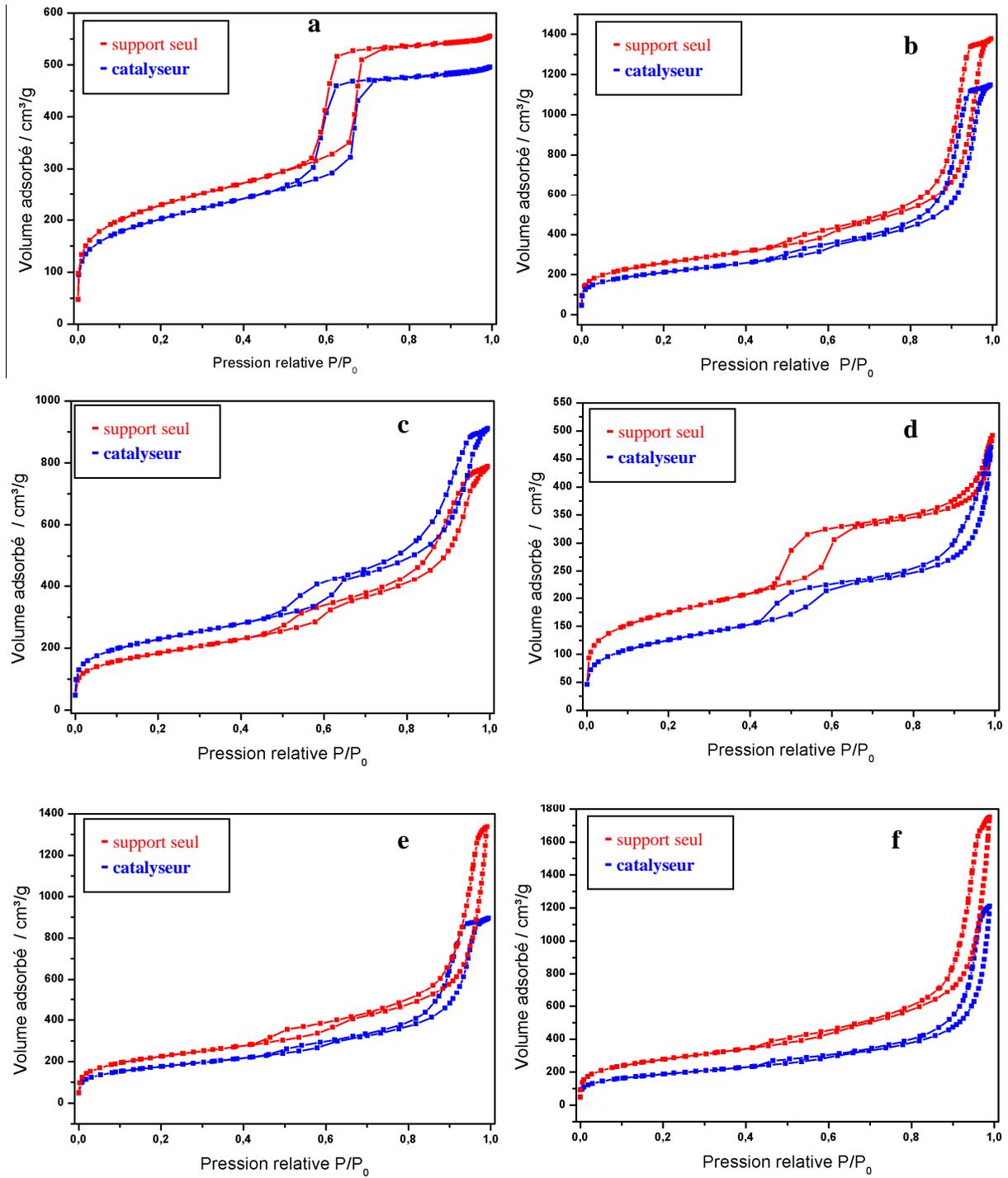
#### V.2.1.2. Rappel des propriétés texturales des matériaux siliciques synthétisés

Les supports imprégnés ont été préparés en maintenant constant le rapport polymère/TEOS = 3,5. En effet, les résultats exposés au chapitre précédent ont montré un manque d'homogénéité dans la distribution des macropores pour des rapports polymère/TEOS = 1,5. Au contraire le réseau mésoporeux est altéré lorsqu'on augmente ce rapport à 4,5. Le maintien d'une structure mésoporeuse ouverte dans les parois constituant le squelette macroporeux est tout de même observé pour des valeurs intermédiaires de 3,5. Les mesures de porosité ont été réalisées avant et après imprégnation par une solution d'acide hexachloroplatinique. La nomenclature des solides est conservée pour nommer les silices hiérarchisées HS-X-T où X et T désignent respectivement le diamètre des billes de polymère utilisées et le temps de vieillissement. Les isothermes de physisorption obtenues après imprégnation sur les catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub> calcinés conservent dans l'ensemble une allure semblable comparés aux supports parents SiO<sub>2</sub> (Cf. Figure V.2). Les deux hystérèses de type H1 sont toujours présentes pour des temps de vieillissement plus important. Toutefois, la comparaison des données extraites de l'analyse texturale (Cf. Tableau V.2) montre une perte de surface spécifique et de volume poreux plus marquées après imprégnation en particulier pour les supports empruntant des temps de vieillissement important au cours de leur préparation. C'est particulièrement révélateur pour le catalyseur 1%Pt-HS-65-96 dont la perte de surface spécifique et de volume poreux sont respectivement de l'ordre de 22 et 33%.

L'examen des diagrammes de distribution des tailles de pores ne met pas en évidence une altération préférentielle. Notons qu'on retrouve les mêmes tendances que celles observées sur les support siliciques avant imprégnation avec la prédominance de larges fenêtres mésoporeuses ouvertes de taille comprise entre 20 et 60 nm sur les catalyseurs 1%Pt-HS-65 et 100 après 96 heures de vieillissement.

**Tableau V.2. Récapitulatif des propriétés texturales des silices hiérarchisées avant imprégnation (HS) et après imprégnation (1%Pt-HS).**

Echantillon	SSA $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Volume poreux total/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Volume des mésopores/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Diamètre des pores / nm	D macropores / nm
1%Pt-SiO <sub>2</sub> aerosil	210	0,42	-	-	-
1%Pt-SBA-15	706	0,74	0,68	4,7	-
SBA-15	800	0,83	0,74	5,2	-
1%Pt-HS-65-24	728	1,17	1,05	4,3	50
HS-65-24	743	1,78	1,71	4,3	46
1%Pt-HS-100-24	780	1,42		4,7	88
HS-100-24	705	1,50	1,43	4,3	84
1%Pt-HS-200-24	500	0,73	0,67	4,0	178
HS-200-24	607	0,74	0,67	4,3	178
1%Pt-HS-65-96	620	1,39	1,29	4,3	58
HS-65-96	796	2,1	2,04	4,0	54
1%Pt-HS-100-96	660	1,87	1,78	4,0	74
HS-100-96	983	2,72	2,66	3,9	78
1%Pt-HS-200-96	430	0,89	0,80	3,9	185
HS-200-96	566	0,73	0,69	4,0	178



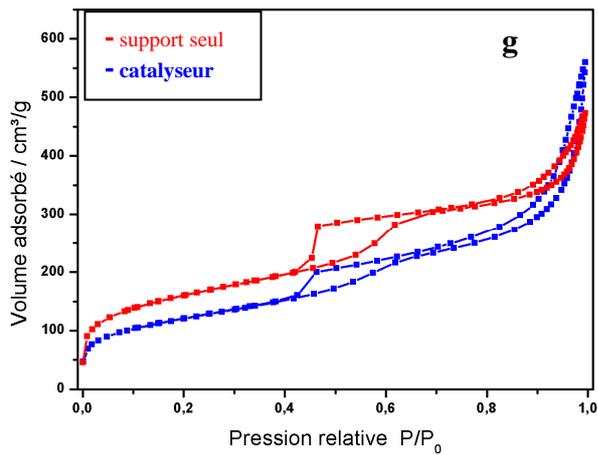
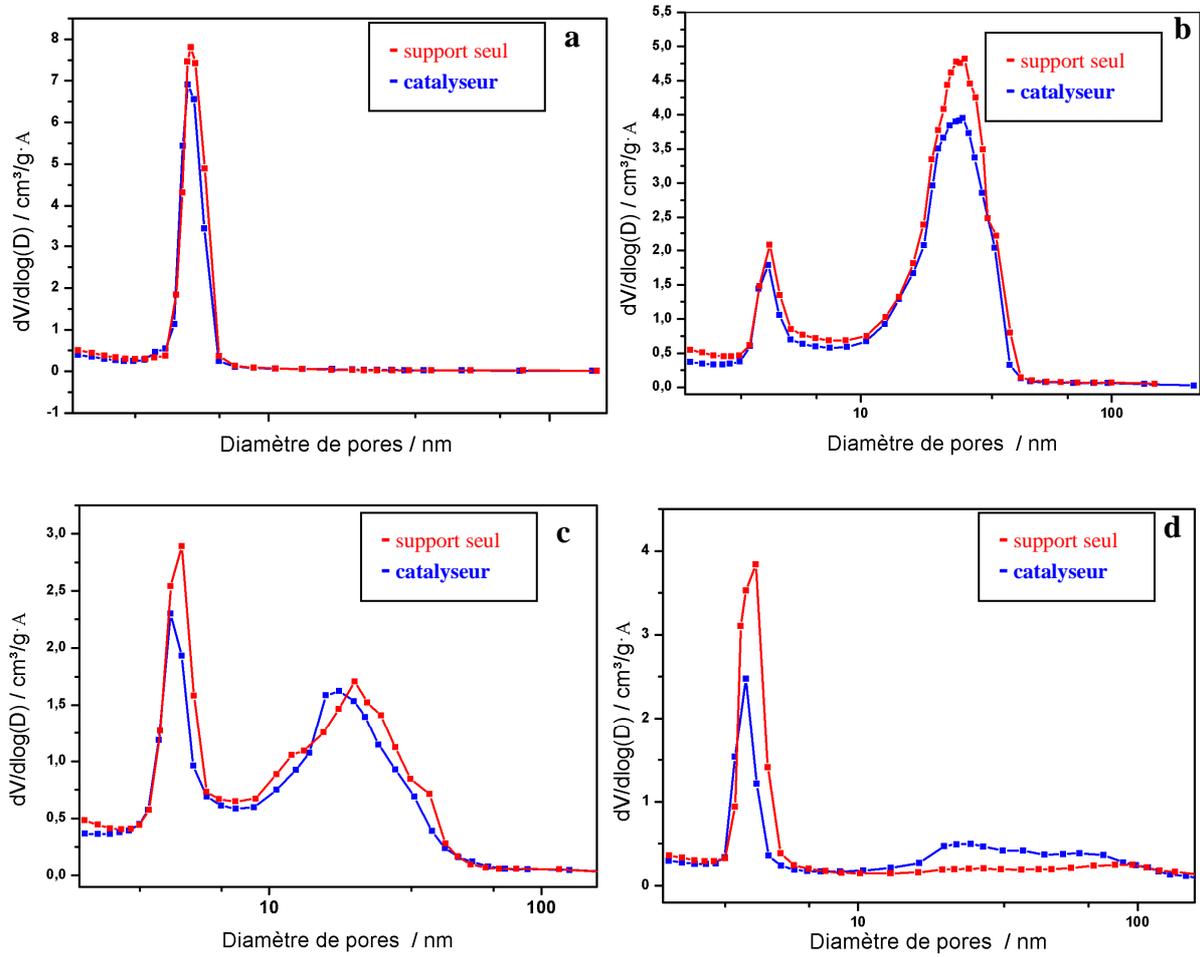
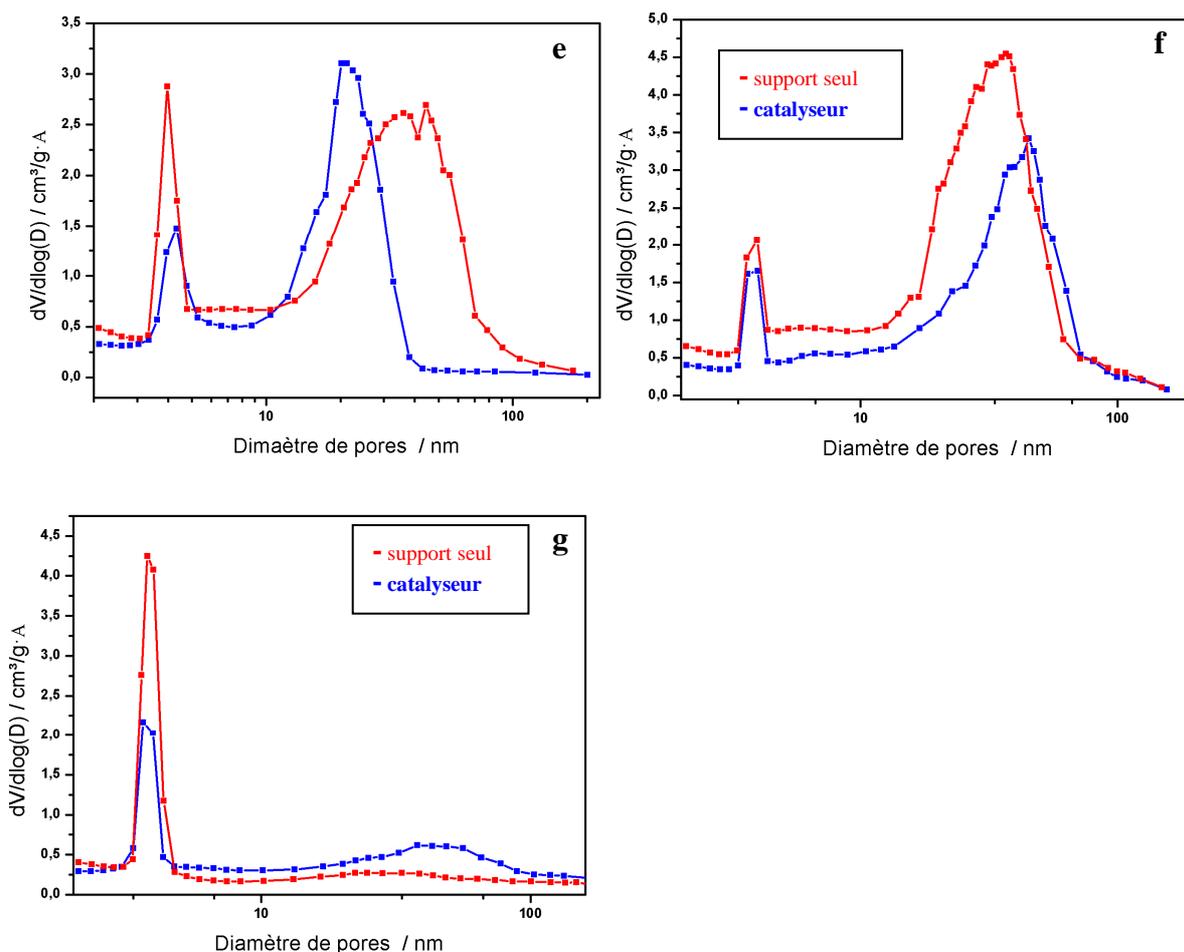


Figure V. 2 Isothermes de physisorption d'azote des catalyseurs : a) 1%Pt-SBA15, b) 1%Pt-HS-65-24, c) 1%Pt-HS-100-24, d) 1%Pt-HS-200-24, e) 1%Pt-HS-65-96, f) 1%Pt-HS-100-96 et g) 1%Pt-HS-200-96.





**Figure.V.3 : Les distributions de taille des mésopores des catalyseurs a) 1%Pt-SBA-15-SBA-15, b) 1%Pt-HS-65-24, c) 1%Pt-HS-100-24, d) 1%Pt-HS-200-24, e) 1%Pt-HS-65-96, f) 1%Pt-HS-100-96 et g) 1%Pt-HS-200-96.**

D'une manière générale, la comparaison des porosités des supports avec les mesures de dispersion ne permet pas d'établir des corrélations. En effet, contrairement à ce que l'on pouvait supposer, on n'observe pas un accroissement significatif de la dispersion avec la surface spécifique des solides. Il semble également difficile à ce stade de discuter si la phase active va se disperser de façon homogène sur l'ensemble du volume poreux.

### **V.2.2. Propriétés des catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub> en réduction des nitrates en solution aqueuse par l'hydrogène**

Ce chapitre sera plus particulièrement consacré à l'étude des performances des catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub>. La réaction de dénitrification a été étudiée dans un réacteur fermé. Il s'agissait d'un réacteur tricol de 250 mL plongé dans un bain d'huile de silicone. La température de réaction est fixée à 20°C. Le milieu réactionnel a été maintenu sous agitation à vitesse constante. L'introduction d'hydrogène a été réalisée grâce à l'utilisation d'un générateur d'hydrogène pur avec un débit régulé à l'aide d'un débitmètre massique. Le débit de CO<sub>2</sub> pur, introduit à l'état gazeux et contrôlé par un débitmètre massique. Le pH de la

solution a été mesuré par une électrode de verre reliée à un pH-mètre. Une masse de 80 mg de catalyseur, initialement pré-réduit *ex situ* sous hydrogène pur à 300°C ou 450°C, est introduite dans le réacteur vide préalablement purgé sous gaz inerte sous la forme de poudre constituée de grains de diamètre moyen  $\phi = 300 \mu\text{m}$ . Le catalyseur est ensuite exposé sous hydrogène pur à un débit de 90 mL/min pendant une heure pour stabiliser le caractère métallique du platine à la température de réaction  $T = 20^\circ\text{C}$ . A l'issue de ce traitement réducteur, 40 mL d'eau préalablement dégazée sont introduits. La suspension est maintenue sous hydrogène pendant une heure de façon à saturer la solution aqueuse en hydrogène. Finalement, 10 mL de solution de nitrite de potassium avec une concentration de 500 mg/L sont ajoutés au mélange pour obtenir une concentration totale en nitrite de 100 mg/L. Le pH est mesuré à  $t=0$  et  $t=360$  min. Seules les valeurs mesurées après 6 heures de réaction sont reportées dans les tableaux suivants.

#### V.2.2.1. Optimisation des conditions opératoires de la réaction

##### V.2.2.1.1. Influence de la vitesse d'agitation :

Préalablement à l'étude de la réaction, nous avons vérifié l'absence significative de phénomène de diffusion extra-granulaire sur un catalyseur Pt supporté sur une silice non poreuse de type aerosil-200. Ces phénomènes de diffusion se manifestent lorsque la différence de concentration des réactifs en phase homogène et à la surface du catalyseur devient significative. Il s'établit alors un courant de diffusion régi par la loi de Fick. On peut s'affranchir de ces phénomènes de diffusion extra-granulaire en agitant le milieu réactionnel de façon à réduire l'épaisseur de la couche de diffusion autour du grain de catalyseur où siège un régime d'écoulement stable. Pratiquement, l'étude consiste à faire varier la vitesse d'agitation tout en maintenant constant les autres paramètres opératoires. La réaction est étudiée à 20°C. Pour chaque expérience 400 mg de catalyseur sont mis en suspension dans 50 mL de solution d'ions nitrites sous un flux de 100 mL/min d'hydrogène. Les courbes de conversion en fonction du temps sont reportées sur la Figure V.4. La vitesse de réaction en réacteur fermé peut être calculée à partir de la relation suivante

$$r = d\xi / (m \times dt) \text{ mol/h/g}$$

En vitesse initiale  $r = r_0$ , les valeurs sont obtenues à partir des pentes des tangentes au point  $t = 0$  des courbes  $\xi = f(t)$ . On constate qu'elles varient pour des vitesses de rotation inférieures à 1000 tours/min et se stabilisent pour des vitesses de rotation égales et supérieures à cette

valeur (Cf. Figure V.5) suggérant que, dans ces conditions, les phénomènes de diffusion extra-granulaire n'interviennent pas de façon significative. Par la suite, nous avons réalisé nos expériences en maintenant une vitesse d'agitation à 1000 tour/min.

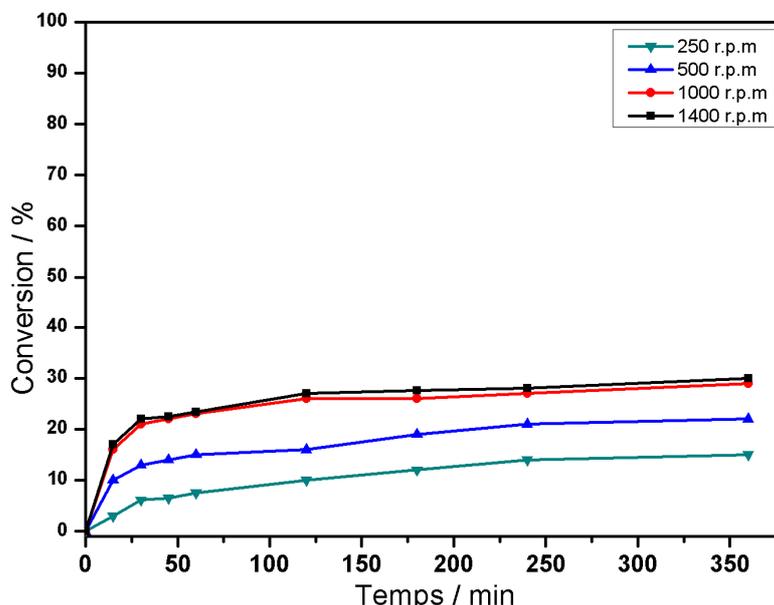


Figure.V.4 : comparaison de l'activité catalytique en fonction de la vitesse d'agitation – conditions opératoires :  $m = 80$  mg, débit d'hydrogène 200 mL/min.,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

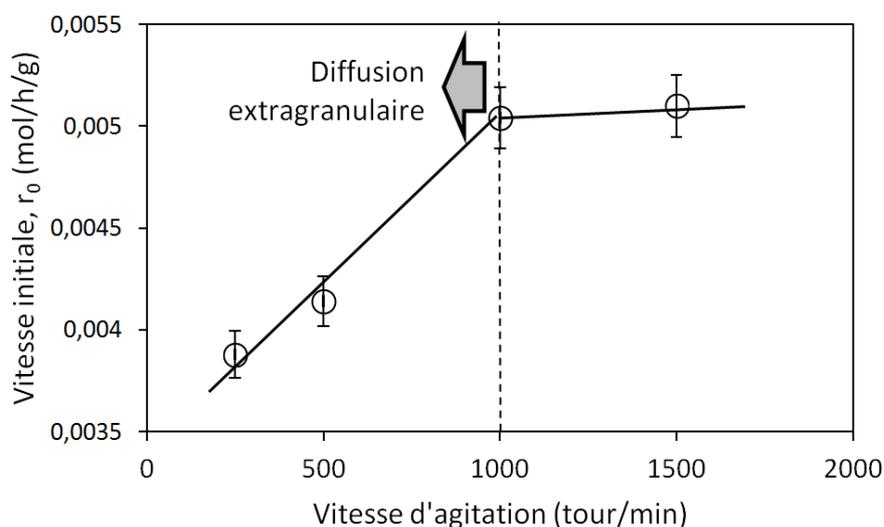


Figure.V.5 : Influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse initiale de réaction sur Pt/SiO<sub>2</sub> (aerosil) – conditions opératoires :  $m = 80$  mg, débit d'hydrogène 200 mL/min.,  $T = 20^\circ\text{C}$  – taille des grains  $\phi = 300 \mu\text{m}$ .

#### V.2.2.1.2. Influence de la masse du catalyseur:

Les courbes de conversion obtenues à partir d'expériences réalisées avec différentes masses de catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub> (Aerosil) ont permis de calculer les vitesses  $r_0$ . Les paramètres opératoires fixés sont la concentration molaire en nitrite (2,17 mmol/L), la température ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) et le débit volumique d'hydrogène (200 mL/min). On constate les mêmes tendances

précédemment observées avec une décroissance rapide de la concentration au démarrage de la réaction suivie d'une stabilisation au-delà de 50 minutes. Dans ces conditions opératoires, nous n'observons pas une conversion complète des ions nitrites après 6 heures d'expérience, le maximum de conversion étant de l'ordre de 30% (Cf. Tableau V.3). Le gain de conversion en ions nitrite lorsque s'établit l'état quasi-stationnaire atteint une valeur proche de 10% malgré l'usage d'une masse de catalyseur 5 fois plus grande. Compte tenu de cette variation modique de conversion nous avons opté pour une masse de catalyseur de 80 mg pour les essais ultérieurs.

**Tableau.V. 3. Comparaison de l'activité catalytique en fonction de la masse du catalyseur utilisée.**

<b>Pt/Aerosil Masse (mg)</b>	<b>80</b>	<b>100</b>	<b>200</b>	<b>400</b>
Concentration initiale de Nitrites (mg/L)	100	100	100	100
Concentration après 6h sous H <sub>2</sub>	80	78	72	70
Vitesse initiales $r_0$ (mol/h/g)	$3,7 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$

Enfin, les conditions dans lesquelles les propriétés catalytiques sont évaluées conduisent à des valeurs de vitesses initiales concordantes compte tenu de l'incertitude graphique pour leur calcul à partir des valeurs des pentes des tangentes aux courbes  $\xi = f(t)$ . Cette comparaison confirme l'absence significative de diffusion extra-granulaire dans les conditions de la réaction.

#### V.2.2.1.3. Influence de débit de gaz d'hydrogène et de l'introduction de CO<sub>2</sub>

Différents essais ont été réalisés sur des catalyseurs Pt supporté sur silice aerosil-200 et mésoporeuse de type SBA-15 avec des débits d'hydrogène variables, en présence ou en absence de CO<sub>2</sub>. L'ajout de CO<sub>2</sub> permet de mieux contrôler les variations de pH au cours de l'avancement de la réaction. En effet, la réaction de réduction de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> par H<sub>2</sub> produit en quantité stœchiométrique des ions OH<sup>-</sup>. Leur formation a pour conséquence d'altérer l'activité et la sélectivité du catalyseur consécutivement à une augmentation du pH.



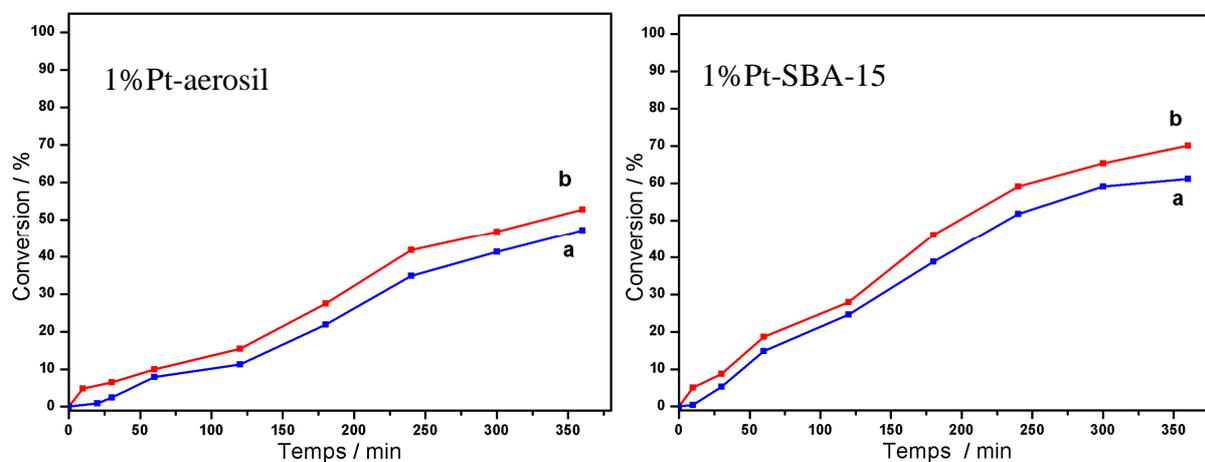
Plusieurs études rapportent une perte de conversion significative lorsque la concentration locale en ions  $\text{OH}^-$  dans la structure poreuse du matériau augmente inhibant l'adsorption des ions nitrite<sup>3,7</sup>. La sélectivité est également affectée. En effet, corrélativement à l'augmentation du pH une formation accrue d'ions ammonium est généralement observée<sup>8</sup>. Nous avons donc comparé les conversions et l'acidité du milieu après 6 heures de réaction pour deux catalyseurs aux propriétés texturales différentes, l'un ne présentant pas de mésoporosité, l'autre étant constitué d'un réseau purement mésoporeux. Ces comparaisons prennent également en compte la présence de  $\text{CO}_2$ .  $\text{CO}_2$  dissout va réguler le pH en consommant l'excès d'ions  $\text{OH}^-$  produits par les réactions (1) et (2) selon les équations de réactions (3) et (4) :



Les concentrations initiales en hydrogène et  $\text{CO}_2$  peuvent être calculée à partir de la loi de Henry. Les valeurs calculées à 25°C respectivement égales à  $1,9 \times 10^{-2}$  et 0,83 mol/L montre une plus grande solubilité pour  $\text{CO}_2$ . Les comparaisons sur 1% Pt-Aerosil ne mettent en évidence d'effet notable sur la conversion malgré une augmentation significative du pH en fin de réaction lorsque la réaction est étudiée en absence de  $\text{CO}_2$ . Dans le cas de matériaux poreux le contrôle du pH dans le réseau poreux est plus complexe. En effet, les mesures de pH en milieu homogène ne sont pas forcément représentatives du pH local dans le réseau poreux au voisinage des sites actifs. Les simulations numériques réalisées jusqu'à présent aboutissent à la conclusion que le pH dans le milieu poreux est toujours supérieur en raison de limitations diffusionnelles. La comparaison des conversions mesurées sur Pt-aerosil et SBA-15 en fonction du temps ne met pas en évidence de différences notables liées à la présence de  $\text{CO}_2$  pouvant être associé à un effet inhibiteur important. L'absence de mesures de concentration en ions ammonium ne nous permet pas de conclure si la sélectivité évolue selon la composition du gaz introduit.

Finalement, l'activité en conversion de  $\text{NO}_2^-$  semble être plus sensible à la température de réduction du catalyseur. On constate une augmentation notable de la conversion sur 1%Pt-SBA-15 réduit à 450°C (Cf. Figure V.7). Nous reviendrons ultérieurement sur l'influence de

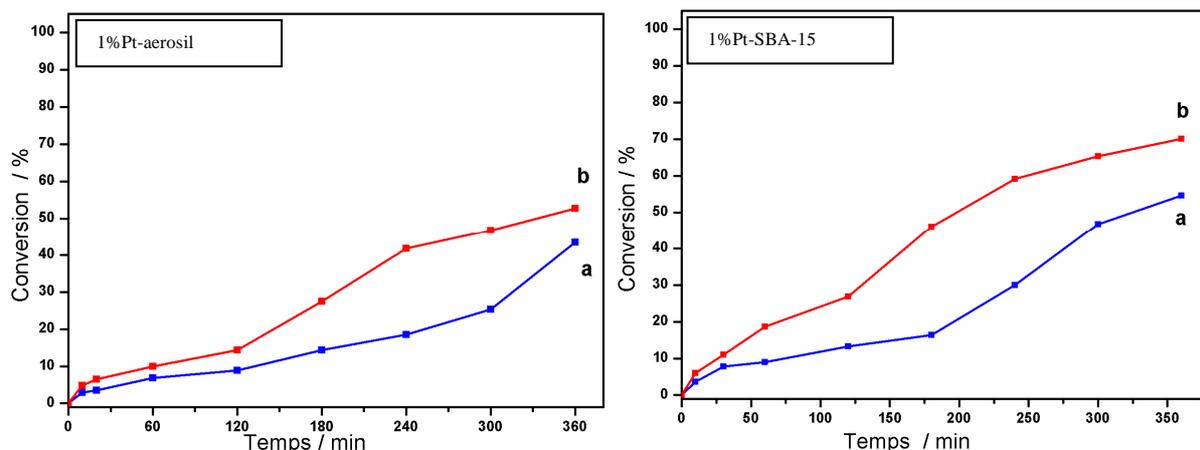
ce paramètre sur les vitesses initiales plus particulièrement dans le cas des solides siliciques à porosité hiérarchisée.



**Figure.V.6 : Influence de la composition du gaz sur l'activité catalytique (a) sous H<sub>2</sub> et (b) sous mélange H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>.**

**Tableau V. 4 : Effet de la composition du gaz et du débit sur la conversion en ions nitrite et sur les valeurs de pH de solution mesurées en fin d'expérience après 6 heures de réaction.**

Catalyseur	Température de réduction (°C)	Débit et composition du gaz	pH après 6 heures de réaction	Conv. après 6 heures de réaction (%)
1%Pt-SBA-15	300	90 mL/min H <sub>2</sub> +90 mL/min CO <sub>2</sub>	6.3	61,3
1%Pt-SBA-15	450	90 mL/min H <sub>2</sub> +90 mL/min CO <sub>2</sub>	6.4	70,1
1%Pt-SBA-15	300	90 mL/min H <sub>2</sub>	9.5	58,2
1%Pt-aerosil	300	90 mL/min H <sub>2</sub> +90 mL/min CO <sub>2</sub>	6.5	48,7
1%Pt-aerosil	450	90 mL/min H <sub>2</sub> +90 mL/min CO <sub>2</sub>	6.4	52,7
1%Pt-aerosil	450	90ml/min H <sub>2</sub>	10.1	47,2
1%Pt-aerosil	450	200 mL/min H <sub>2</sub>	10,2	42,9



**Figure V.7 : Comparaison de l'activité catalytique en fonction de la température de réduction du métal a) 300°C et b) 450°C.**

#### V.2.2.2. Propriétés catalytiques des catalyseurs Pt supporté sur silice à porosité hiérarchisée.

Nous allons examiner dans ce chapitre les propriétés catalytiques de Pt supporté sur des silices macro/mésoporeuses. L'importance de la taille des pores a été soulignée pour favoriser le transport de matière en particulier éviter toute élévation de pH susceptible de favoriser la formation d'ions ammonium. En même temps, accroître l'accessibilité des sites de platine tout en maintenant un état de dispersion optimal permettrait également d'améliorer l'efficacité du catalyseur en conversion des nitrites. La combinaison d'un réseau macro/mésoporeux bien structuré permettrait d'une certaine façon de répondre à ces contraintes spécifiques en augmentant les vitesses de diffusion des réactifs et produits tout en conservant une surface spécifique élevée favorable à la dispersion du platine. Le second point susceptible d'influencer les performances catalytiques est relié au caractère métallique du platine en particulier lorsqu'il se retrouve fortement dispersé. Nous avons observé précédemment un gain significatif d'activité lorsque le catalyseur est réduit à 450°C malgré une dispersion plus faible. Une question sous-jacente est reliée à la stabilité des petites particules de platine dans les conditions de la réaction.

- *Etude de l'influence de la porosité sur l'activité catalytique :*

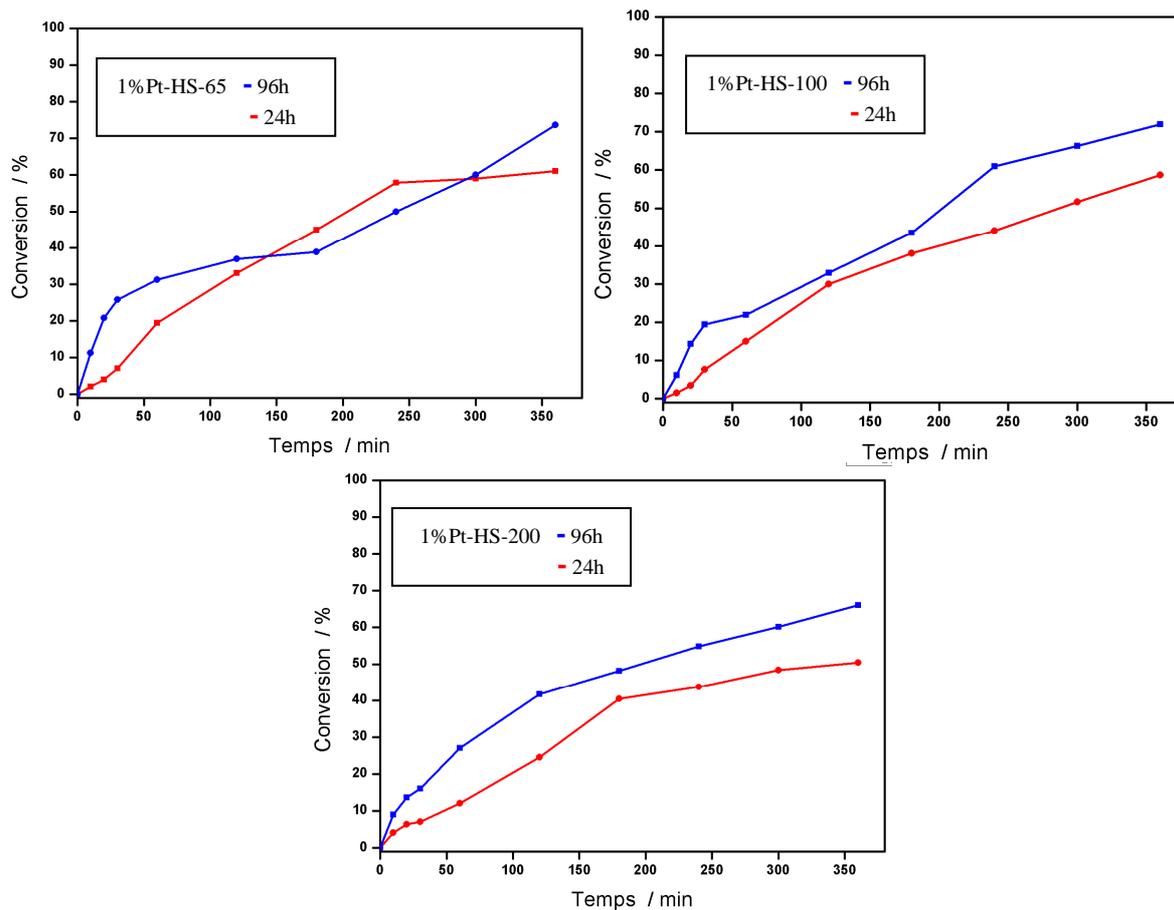
Dans cette partie, nous avons dans un premier temps comparé les propriétés catalytiques de deux catalyseurs 1%Pt-HS-100-24 et 1%Pt-HS-200-96 qui présentent des propriétés texturales très différentes mais des dispersions métalliques comparables (Cf. Tableau V.5). La réaction est étudiée à 20°C sur des catalyseurs pré-réduits à 300°C.

**Tableau V.5. Influence des propriétés texturales sur l'activité catalytique de Pt sur SiO<sub>2</sub> hiérarchisée en réduction des nitrites en N<sub>2</sub> – catalyseurs pré-réduit à 300°C sous H<sub>2</sub> pur.**

Echantillon	SSA m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	V <sub>P</sub> total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Ø méso (nm)	Ø macro (nm)	D (%)	Conv. 6h (%)	r <sub>0</sub> (mol/h/g)
1%Pt-HS-100-24	780	1,42	4,7	88	41	61	5,9×10 <sup>-3</sup>
1%Pt-HS-200-96	430	0,89	3,9	185	43	66	14,8×10 <sup>-3</sup>

H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> sont admis dans la cellule avec des débits identiques à 90 mL/min et la vitesse d'agitation est maintenue constante à 1000 tours/min. Dans ces conditions opératoires, nous avons vérifié que la diffusion extra-granulaire ne perturbait pas de façon significative la réaction. Néanmoins, on observe des variations importantes d'activité catalytique sur 1%Pt-HS-200-96, sa vitesse initiale étant 2,5 fois supérieure à celle mesurée sur 1%Pt-HS-100-24. Cette augmentation notable de l'activité pourrait être liée aux propriétés texturales des deux catalyseurs. Une macroporosité mieux organisée pour 1%Pt-HS-200-96 et des macropores de plus grande taille résultants de la taille de sphères de polymères au cours de leur combustion pourrait améliorer le transport des réactifs et des produits. A priori ces différences pourraient donc s'expliquer si les mesures de vitesse sont entachées par la diffusion intra-granulaire dans nos conditions opératoires. Un gain normal d'efficacité résulterait d'une augmentation notable des vitesses de transport dans le réseau poreux du catalyseurs 1%Pt-HS-200-96 présentant un réseau macroporeux mieux organisé que ceux des solides présentant des temps de vieillissement plus courts (24 au lieu de 96 heures).

Par la suite, on constate sur l'ensemble des catalyseurs (Cf. Figure V.8) qu'une augmentation de la durée du traitement hydrothermal permet d'obtenir une bonne organisation structurale des supports. Ceci influence favorablement l'activité catalytique avec une augmentation de la conversion des ions nitrites. Pour les catalyseurs 1%Pt-HS-65, 1%Pt-HS-100 et 1%Pt-HS-200 la conversion avec un support vieilli pendant 96h donne une meilleure conversion par rapport aux supports vieillis pendant 24h. Cette amélioration provient vraisemblablement de l'organisation macroporeuse de ces matériaux qui induit une amélioration des vitesses de diffusion. Notons également des conversions après 6 heures de réaction systématiquement supérieures qui pourraient s'expliquer par un meilleur contrôle de la concentration en ions OH<sup>-</sup> permettant de limiter l'effet inhibiteur qui peut s'exercer sur la vitesse de conversion lorsque celle-ci devient trop importante.



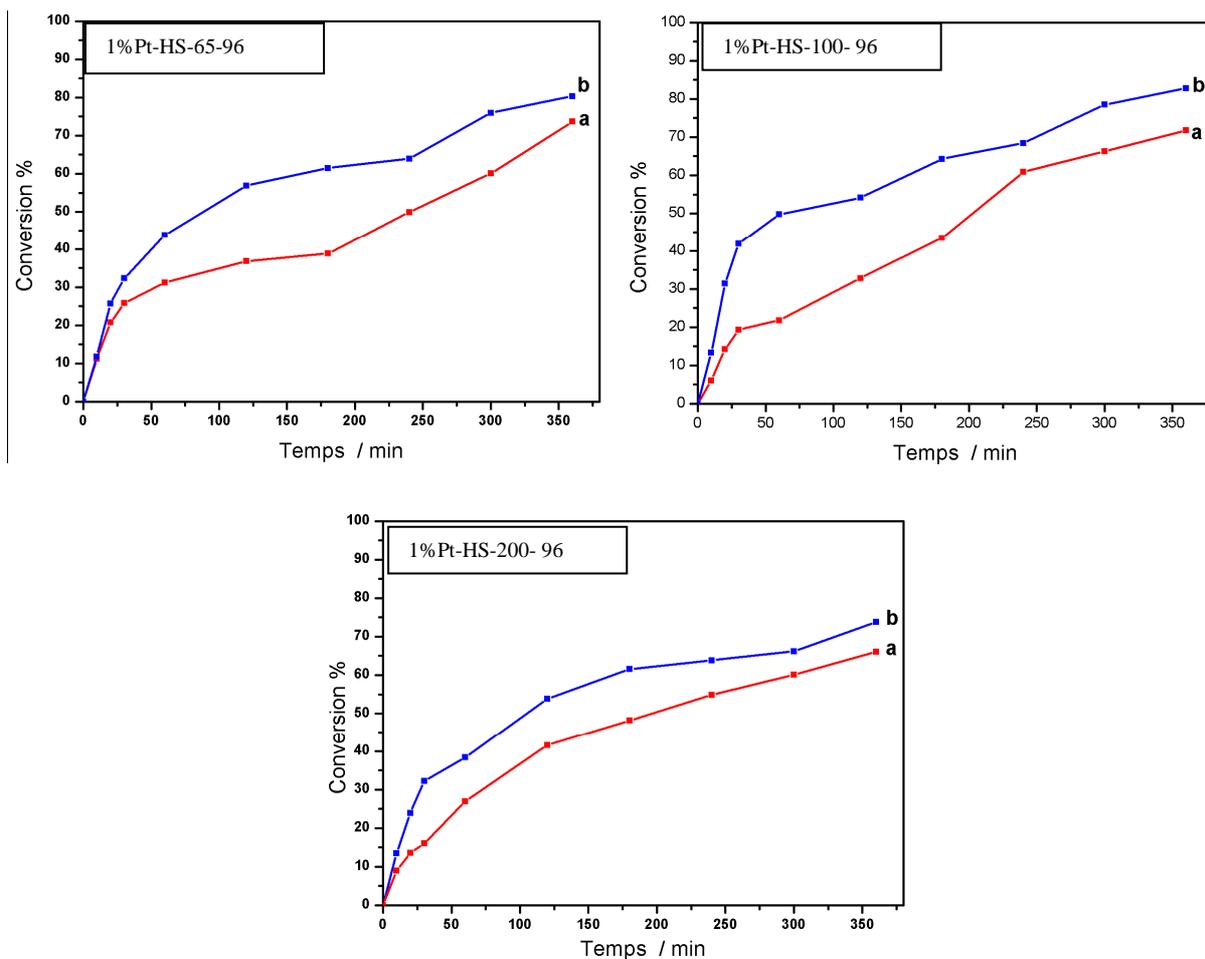
**Figure V. 8 : Effet d'organisation structurale sur l'activité catalytique de catalyseurs 1%Pt/SiO<sub>2</sub> à porosité hiérarchisée pré-réduit sous hydrogène à 300°C**

**Tableau V.5 : Présentation de l'effet d'organisation structurale sur l'activité catalytique.**

Catalyseur	Dispersion de Pt (%)	Vitesse initiale (mol/h/g)	Conversion après 6h (%)
1%Pt-SBA-15	92	$5,38 \cdot 10^{-3}$	52
1%Pt-HS-65-24	82	$5,93 \cdot 10^{-3}$	61
1%Pt-HS-65-96	42	$1,72 \cdot 10^{-2}$	74
1%Pt-HS-100-24	41	$5,01 \cdot 10^{-3}$	59
1%Pt-HS-100-96	62	$1,35 \cdot 10^{-2}$	72
1%Pt-HS-200-24	66	$7,67 \cdot 10^{-3}$	51
1%Pt-HS-200-96	43	$1,48 \cdot 10^{-2}$	66

- *Etude de l'influence de la température de réduction du catalyseur*

Les performances des catalyseurs présentées dans ce chapitre ont été enregistrées après pré-réduction à 450°C. Les courbes d'évolution de la concentration en ions nitrites en fonction du temps sont reportées sur la Figure V.9 et comparées à celles obtenues sur ces mêmes catalyseurs pré-réduits à 300°C.



**Figure. V. 9 : L'activité catalytique des catalyseurs à porosité hiérarchisée pré-réduits à 300°C (a) et à 450°C (b) sous hydrogène.**

On constate qu'un prétraitement réducteur à 450°C augmente notablement la vitesse initiale de la réaction. A partir des vitesses spécifiques, l'activité intrinsèque a été calculée représentée par le Turn-Over-Frequency correspondant à la fréquence à laquelle une molécule d'ion nitrite est convertie par site catalytique et par unité de temps. Le calcul considère l'ensemble des sites de Pt exposés calculé à partir de la chimisorption d'hydrogène. Il est par conséquent imprécis considérant qu'un atome de Pt accessible constitue dans notre calcul un

site actif. Toutefois, c'est le seul moyen de pouvoir comparer l'activité intrinsèque de nos catalyseurs appartenant à la série 1%Pt-HS-X-96 pour laquelle nous pouvons espérer que les vitesses mesurées ne soient pas trop entachées par la diffusion intra-granulaire. La comparaison des valeurs des TOF montrent des valeurs supérieures lorsque les catalyseurs sont pré-réduits à 450°C correspondant à des valeurs de dispersion plus faible.

**Tableau V.6 : L'influence de la température de réduction du métal noble sur la vitesse initiale de réaction.**

Catalyseur	Dispersion de Pt (%)	Vitesse initiale (mol/h/g)	TOF (s <sup>-1</sup> )	Conversion (%)
1%Pt-HS-65-96 Réduit 300°C	42	1,72.10 <sup>-2</sup>	0,222	74
1%Pt-HS-65-96 Réduit 450°C	34	2,14.10 <sup>-2</sup>	0,341	80
1%Pt-HS-100-96 Réduit 300°C	62	1,35.10 <sup>-2</sup>	0,118	72
1%Pt-HS-100-96 Réduit 450°C	57	2,72.10 <sup>-2</sup>	0,258	83
1%Pt-HS-200-96 Réduit 300°C	43	1,48.10 <sup>-2</sup>	0,186	66
1%Pt-HS-200-96 Réduit 450°C	24	2,20.10 <sup>-2</sup>	0,497	74

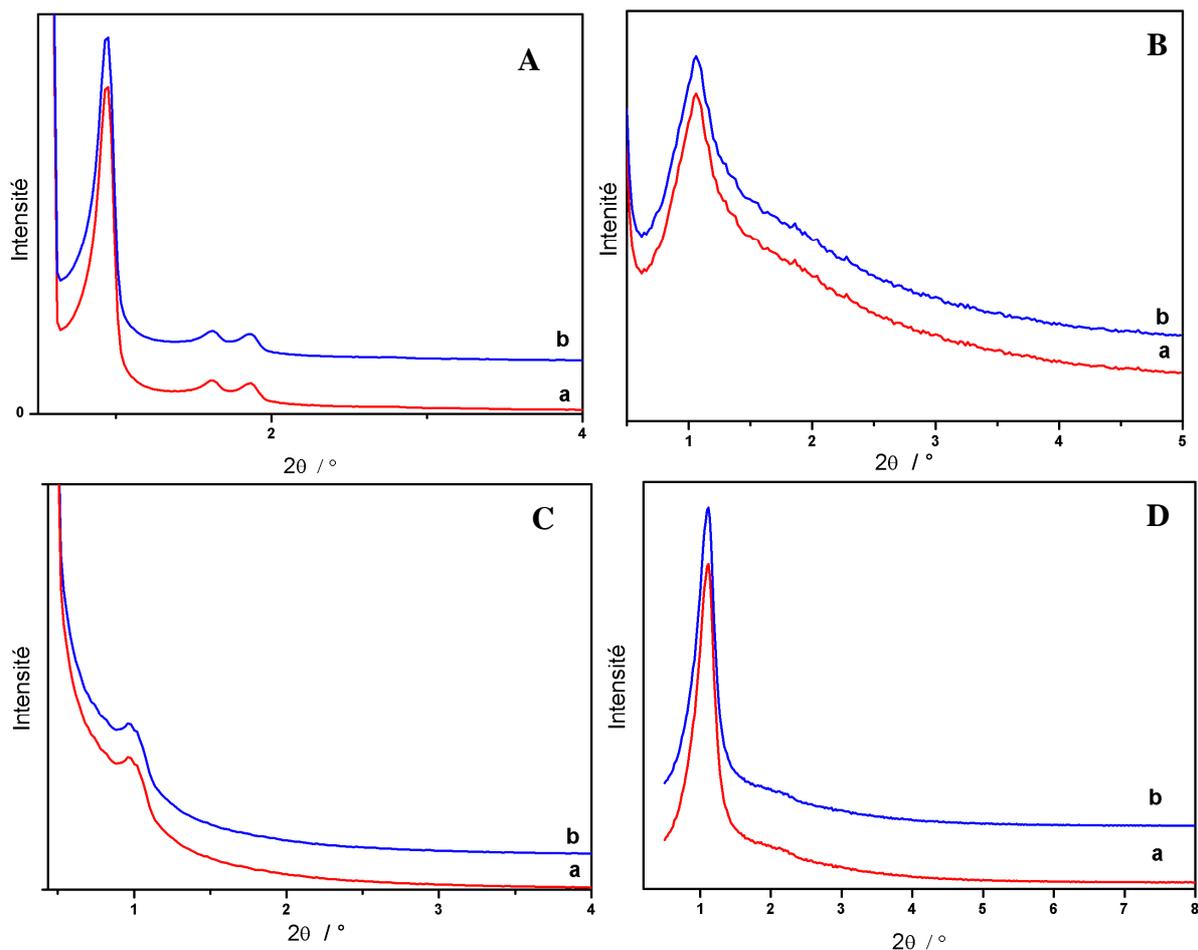
### V.3. Evolution des propriétés physicochimiques des catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub> au cours de la réduction des nitrites par l'hydrogène.

Il s'agit dans ce chapitre d'examiner spécifiquement l'évolution des propriétés physicochimiques de la phase active, en l'occurrence, si une détérioration de ces propriétés a lieu au cours de la phase d'imprégnation du platine et des traitements d'activation successifs ou au cours de la réaction. Dans ce dernier cas, l'altération des propriétés de surface du catalyseur peut être induit par le couple phase active/milieu réactionnel ou par une détérioration des propriétés structurales et texturales du support, en particulier, de leur macrostructure et mésosstructure.

#### V.3.1. Evolution des propriétés texturales

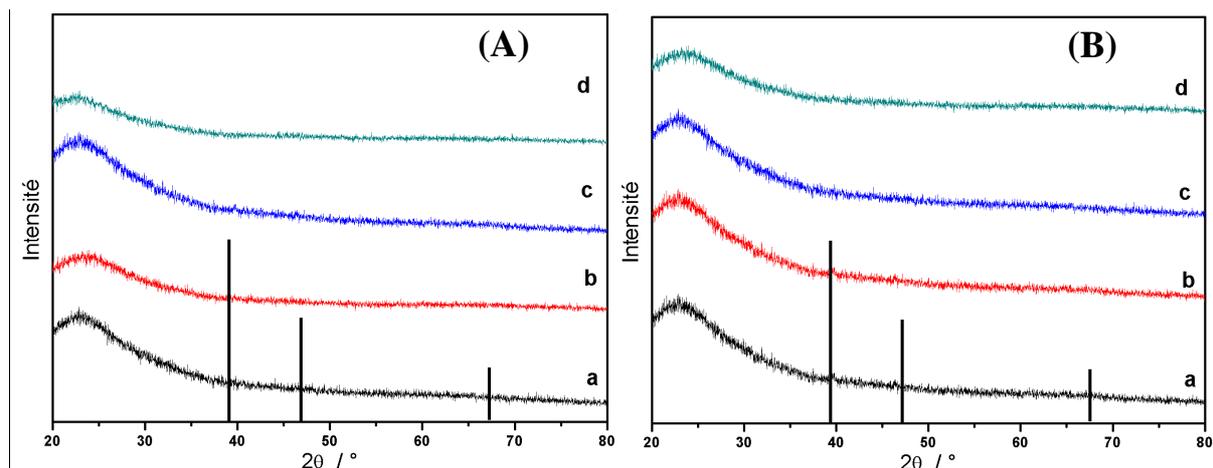
##### V.3.1.1. Analyse structurale par diffraction de rayons X

La Figure V.10 représente les diffractogrammes de rayons X enregistrés aux bas angles sur les catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub>, séchés puis calcinés sous air à 400°C.



**Figure.V. 10 : Diffractogrammes aux bas angles des catalyseurs A) 1%Pt-SBA15, B) 1%Pt-HS-65-96, C) 1%Pt-HS-100-96 et D) 1%Pt-HS-200-96 avec a) le support avant imprégnation et b) le catalyseur après imprégnation.**

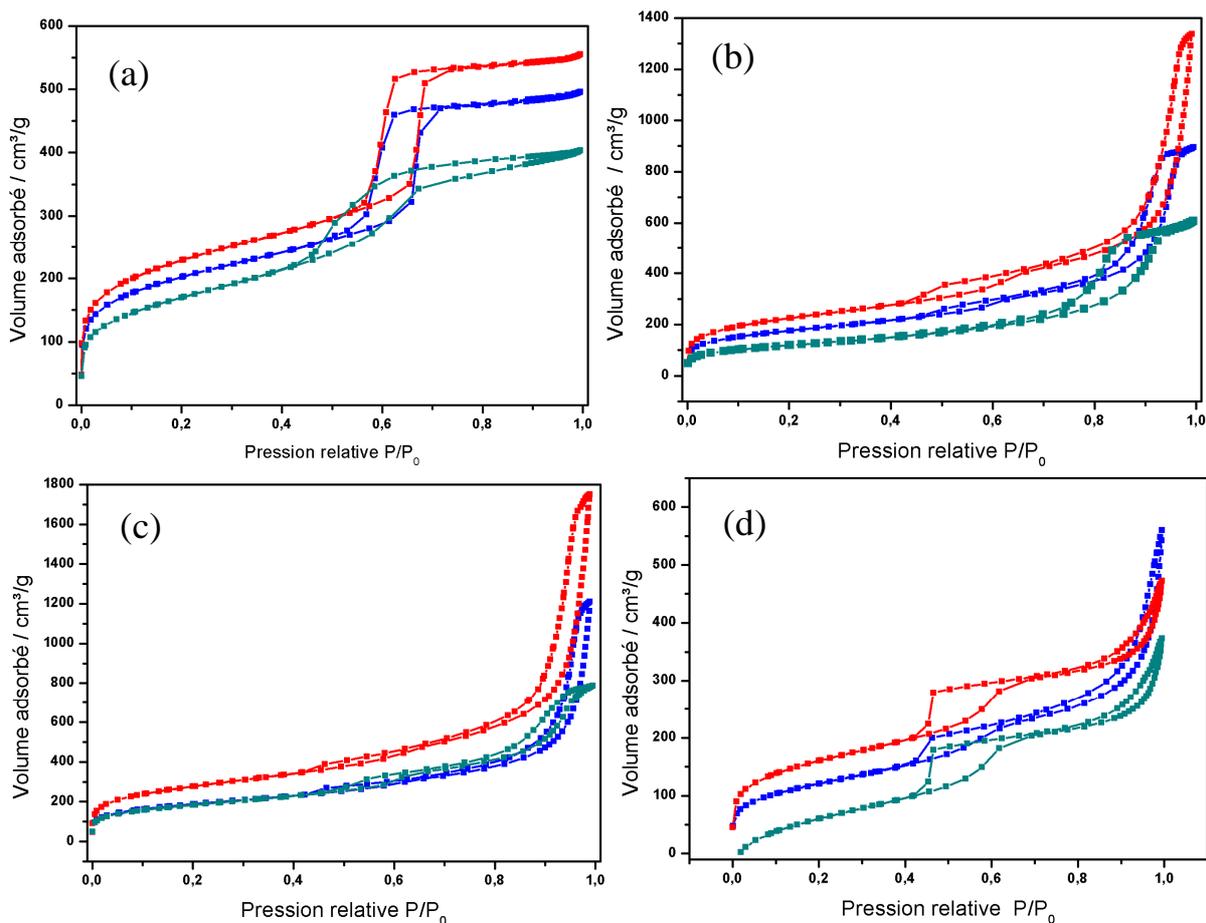
Globalement les diffractogrammes conservent la même allure avec une composante principale vers  $1^\circ$  correspondant au plan (100) caractéristique d'un arrangement hexagonal des mésopores. Cette structuration demeure après imprégnation. Indépendamment des conditions opératoires suivies pour la synthèse des supports siliciques et de leur degré d'organisation, les clichés de diffraction des rayons X ne montrent pas de raies de diffraction signalant la présence de clusters de platine sous forme métallique. Aux teneurs utilisées et compte tenu de son état de dispersion ce résultat était prévisible.



**Figure.V. 11 : Diffractogrammes aux grands angles des catalyseurs a) 1%Pt-SBA15, b) 1%Pt-HS-65-96, c) 1%Pt-HS-100-96 et d) 1%Pt-HS-200-96 réduits à 300°C (A) et 450°C (B).**

### V.3.1.2. Physisorption d'azote

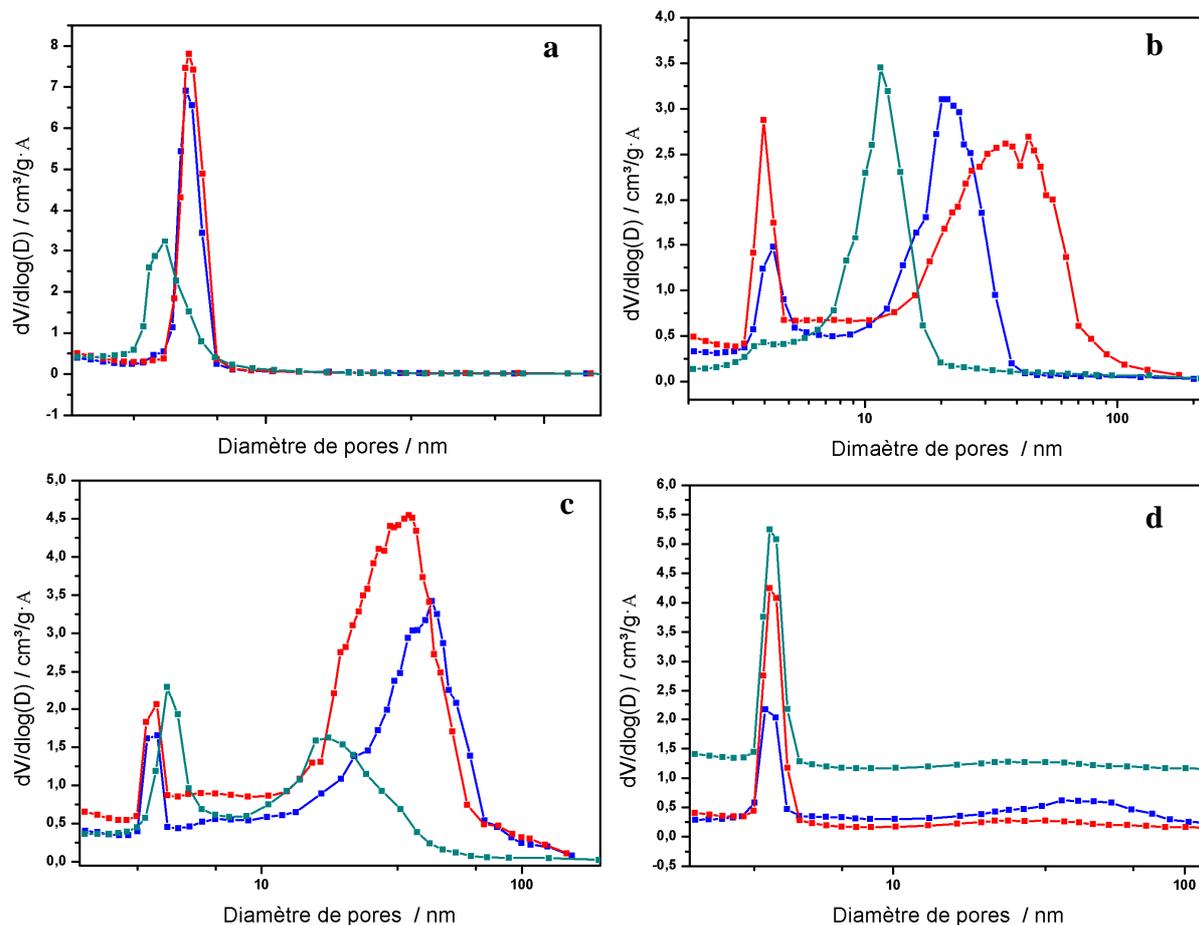
L'étude des propriétés texturales sur les supports imprégnés et après catalyse a été réalisée sur la série préparée après 96 heures de vieillissement conduisant à une structuration plus ouverte du réseau macroporeux. Les isothermes obtenues sont reportées sur la Figure V.12. Les surfaces spécifiques, volumes poreux après imprégnation diminuent de façon homogène sans observer d'effets notables liés aux variations d'un paramètre expérimental, tels que la taille des billes du polymère, le temps de vieillissement sur l'amplitude de variation des propriétés texturales. En revanche des disparités importantes apparaissent sur certains catalyseurs après réaction. Les isothermes mesurées sont reportées sur la Figure V.10.



**Figure V.12** Comparaison des isothermes des supports avant imprégnation (rouge), catalyseurs après imprégnation (bleu) et les catalyseurs après réaction avec a) 1%Pt-SBA15, b) 1%Pt-HS-65-96, c) 1%Pt-HS-100-96, d) 1%Pt-HS-200-96.

La forme et la taille de l'hystérèse associée au premier domaine mésoporeux compris entre  $0,4 < P/P_0 < 0,7$  observée après réaction sur les catalyseurs 1%Pt-SBA15, 1%Pt-HS-65-96 et 1%Pt-HS-100- est modifiée. La boucle d'hystérèse s'étire après réaction, caractérisant une désorganisation et/ou un effondrement partiel du domaine mésoporeux. Par contre son allure est conservée sur 1%Pt-HS-200-96 qui se distingue des autres catalyseurs par la taille des billes de polymères (200 nm) utilisées comme gabarit au cours de la synthèse. L'examen des diagrammes de répartition de tailles de pores souligne également des résultats contrastés qui ne permettent pas de dégager une tendance générale claire. On constate que les mésopores issus de la combustion du copolymère à bloc sont altérés aussi bien que le réseau de mésopores plus ouverts résultant d'un vieillissement plus long. Notons néanmoins que la comparaison des volumes poreux montre des variations accentuées sur 1%Pt-HS-65-96 et 1%Pt-HS-100-96 avec une perte de volume poreux respectivement de 30 et 33% vraisemblablement associé à une altération préférentielle des réseaux mésoporeux.

Parallèlement, les pertes de surface spécifique les plus importantes sont enregistrées sur ces deux catalyseurs.



**Figure V. 13** Comparaison de distributions de taille de pores des supports avant imprégnation (rouge), catalyseurs après imprégnation (bleu) et les catalyseurs après réaction avec a) 1%Pt-SBA15, b) 1%Pt-HS-65-96, c) 1%Pt-HS-100-96, d) 1%Pt-HS-200-96.

**Tableau.V.7.** Evolution des propriétés texturales des matériaux silicieux après introduction du platine et après réaction en phase aqueuse à 20°C.

Catalyseur	SSA ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$V_p$ total ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	Diamètre mésopores (nm)	Diamètre macropore (nm)	$D_{Pt}$ (%)
1%Pt-SBA-15	706	0,74	4,7	-	92%
1%Pt-SBA-15 après réaction	605	0,65	4,1	-	43%
1%Pt-HS-65- 96	620	1,39	4,3	58	62%

1%Pt-HS-65- 96 après réaction	421	0,97	3,7	50	25%
1%Pt-HS-100- 96	660	1,87	4,0	74	66%
1%Pt-HS-100- 96 après réaction	650	1,25	4,3	68	38%
1%Pt-HS-200- 96	430	0,89	3,9	185	43%
1%Pt-HS-200- 96 après réaction	566	0,73	3,8	176	6%

Les mesures de chimisorption d'hydrogène sont comparées dans le Tableau V.7 de façon à examiner l'impact que peut avoir les modifications texturales sur l'état de dispersion du platine. Globalement, on observe une perte importante de dispersion indépendamment de la taille des billes de polymères utilisées. Paradoxalement, la perte de dispersion la plus élevée est observée sur le catalyseur 1%Pt-HS-200-96 qui présente un seul réseau mésoporeux. Il ne semble donc pas y avoir de corrélation directe entre la dispersion en platine et la structure poreuse du matériau silicique.

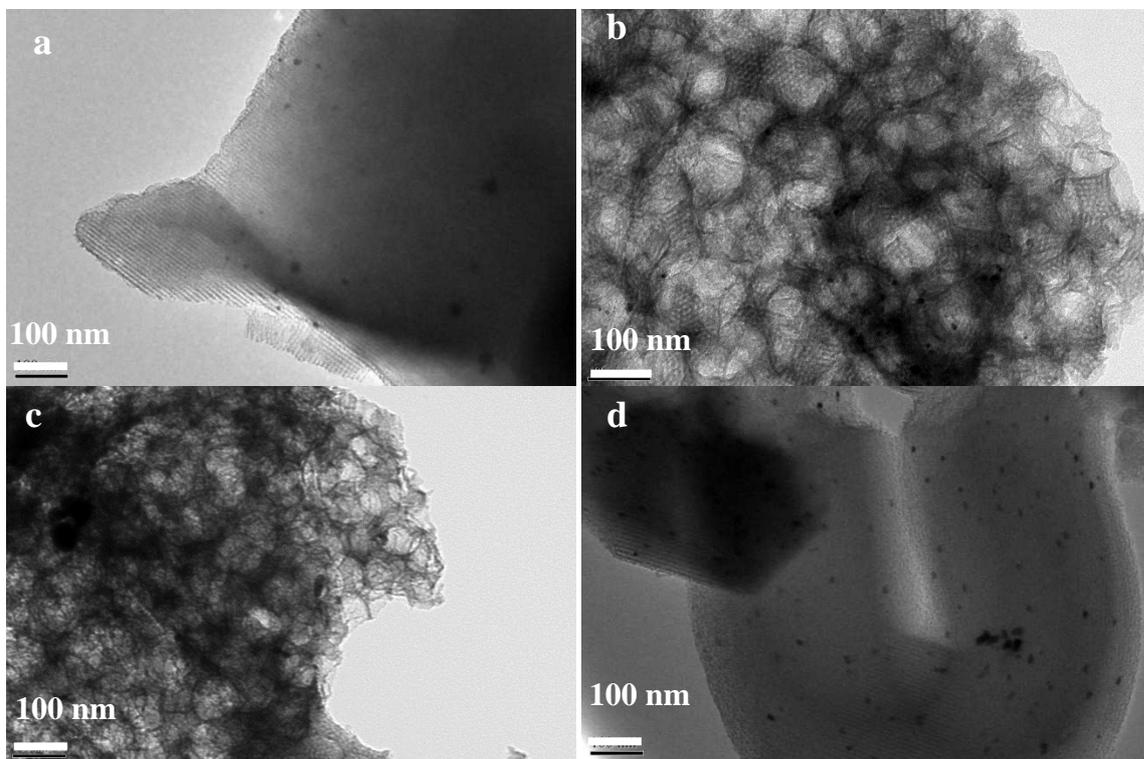
#### V.3.1.3. Microscopie électronique en transmission

Les catalyseurs ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET) afin de visualiser les particules métalliques de Pt, de construire les diagrammes de distribution de tailles de particules et d'en déduire la taille moyenne. Les catalyseurs ont été étudiés après imprégnation et après réaction.

- *Analyse TEM sur les supports imprégnés*

L'analyse TEM confirme la préservation des arrangements mésoporeux et macroporeux des supports après l'imprégnation du métal par l'observation des longs canaux caractéristiques de la mésostructure (Cf. figure. V.14). Nous nous intéresserons plus particulièrement à la distribution de la taille des particules de platine. Les clichés reportés sur la Figure V.14 ont été enregistrés sur des catalyseurs pré-réduits sous hydrogène à 300°C. Ils montrent une répartition en taille homogène d'environ 3 nm sur l'ensemble des catalyseurs.

La comparaison des histogrammes ne met pas en évidence une distribution bimodale pouvant résulter d'une structuration macro/mésoporeuse ou de la coexistence de deux domaines de mésopores dans le cas particulier des catalyseurs 1%Pt-HS-65-96 et 1%-HS-100-96. En fait l'examen sur les 1%Pt-HS-65-24 et 1%-HS-100-24, pour lesquels des vieillissements plus courts ont été mis en œuvre, ne montre pas d'incidence notable sur la dispersion en dépit d'une distribution macroporeuse moins bien organisée. En revanche, une décroissance de la taille moyenne des particules est observable lorsque la taille des billes de polymère augmente. Cette tendance est surtout observable sur les solides présentant des vieillissements de 96 heures. Par contre, elle est beaucoup moins évidente dans de cas de vieillissements raccourcis à 24 heures.



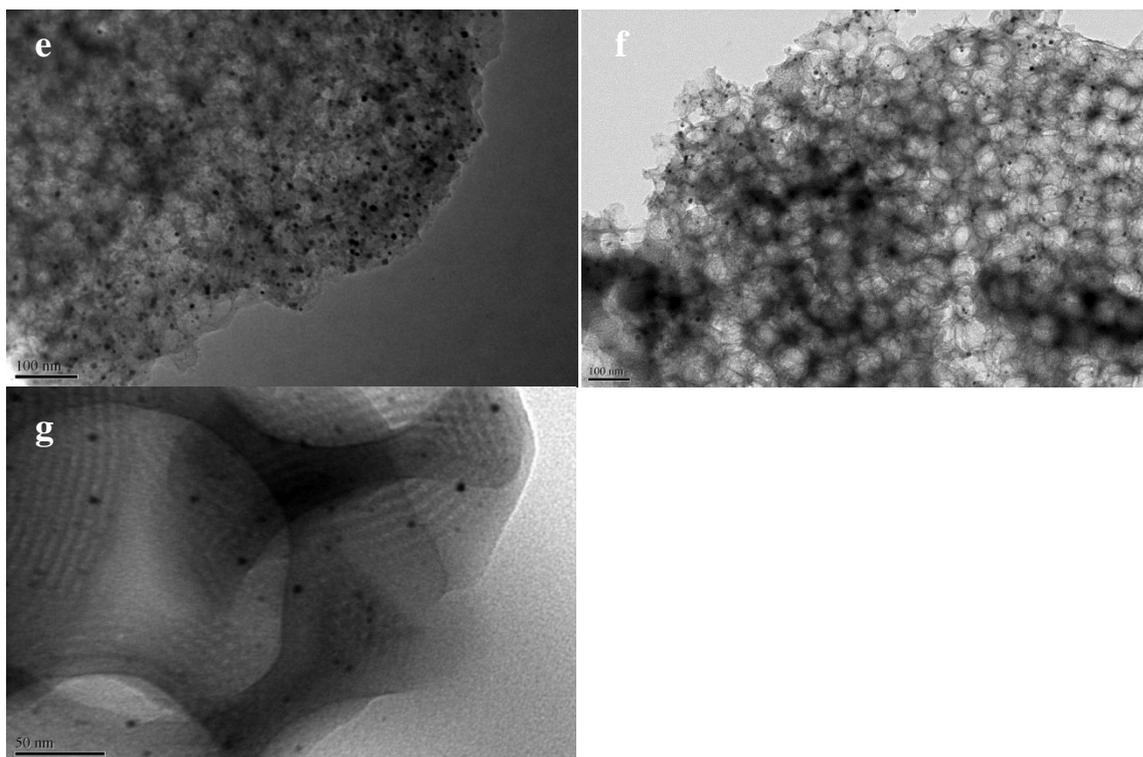
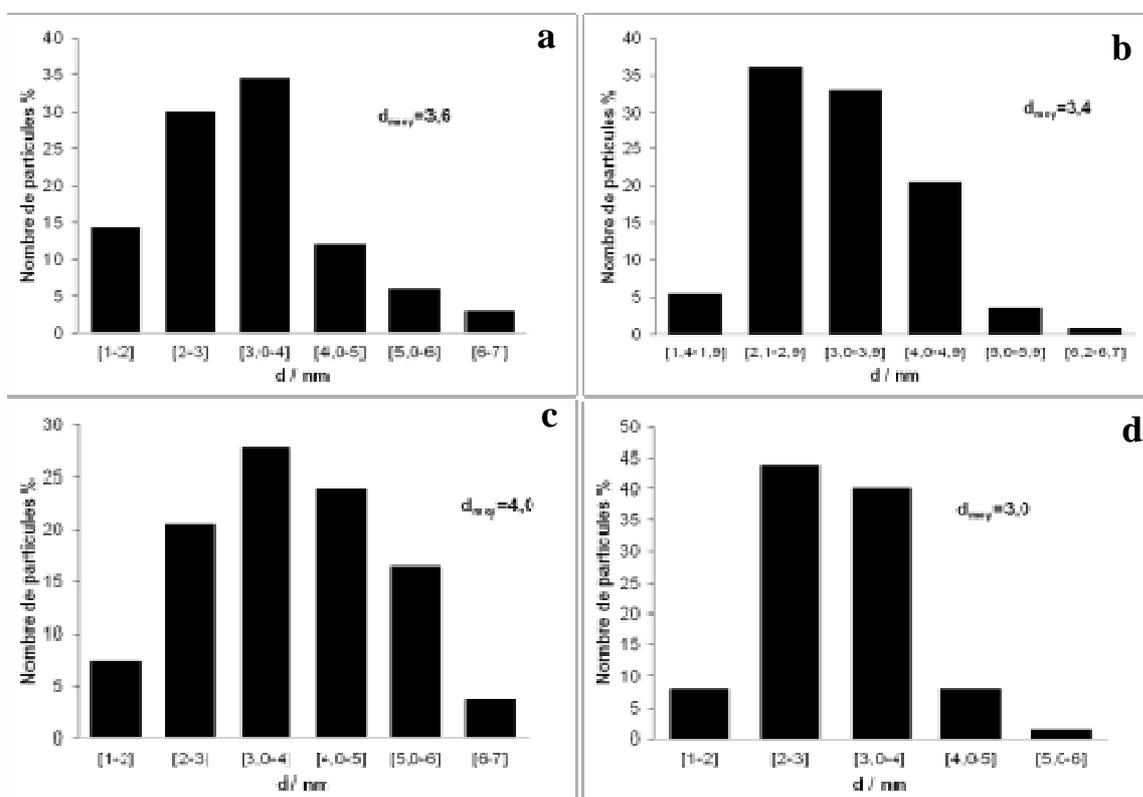


Figure V.14 : Clichés MET des catalyseurs a) 1%Pt-SBA15, b) 1%Pt-HS-65-24, c) 1%Pt-HS-100-24, d) 1%Pt-HS-200-24, e) 1%Pt-HS-65-96, f) 1%Pt-HS-100-96 et g) 1%Pt-HS-200-96 réduits à 300°C.



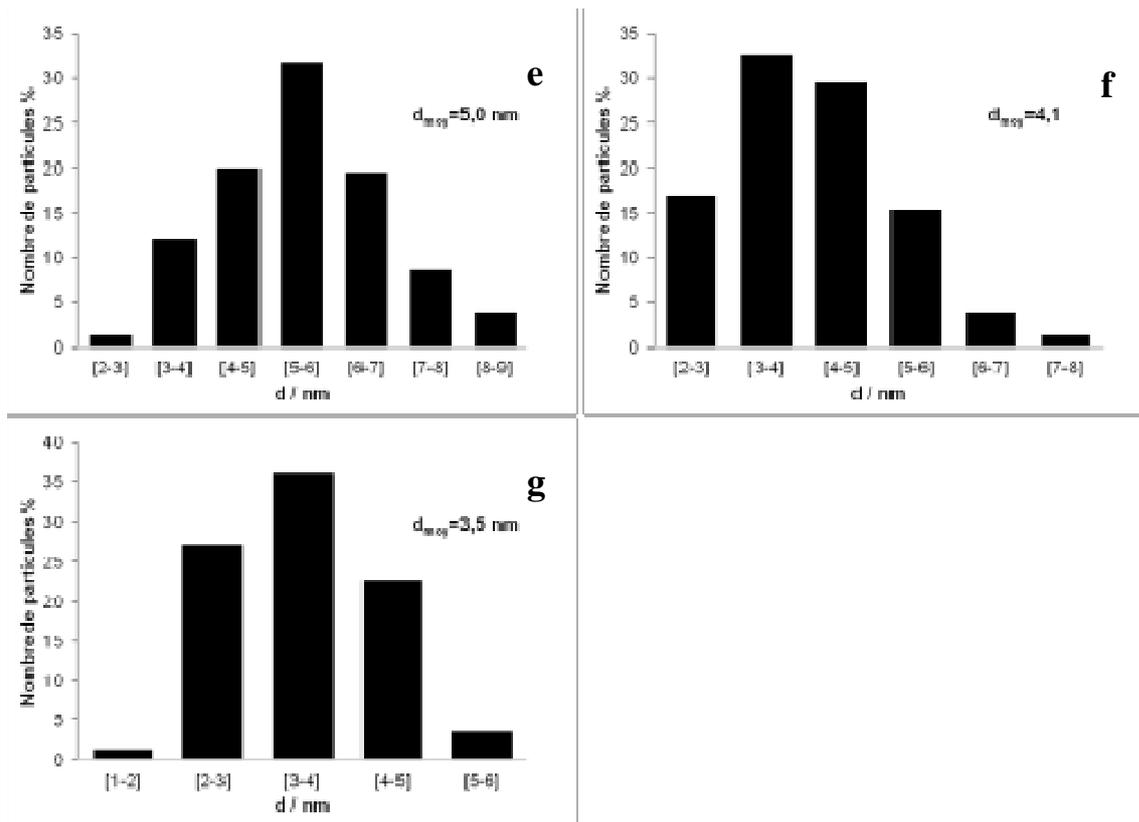
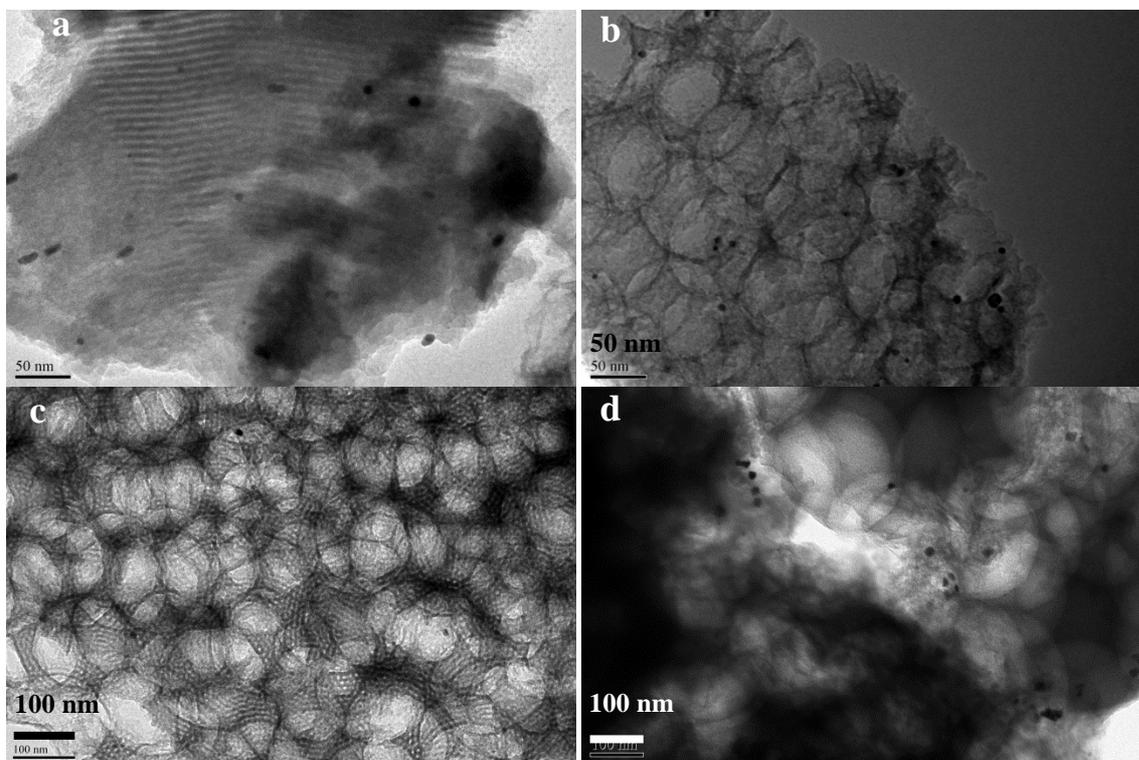


Figure V.15 : Distribution en taille des particules de platine au sein des catalyseurs a) 1%Pt-SBA15, b) 1%Pt-HS-65-24, c) 1%Pt-HS-100-24, d) 1%Pt-HS-200-24, e) 1%Pt-HS-65-96, f) 1%Pt-HS-100-96 et g) 1%Pt-HS-200-96 réduits à 300°C.



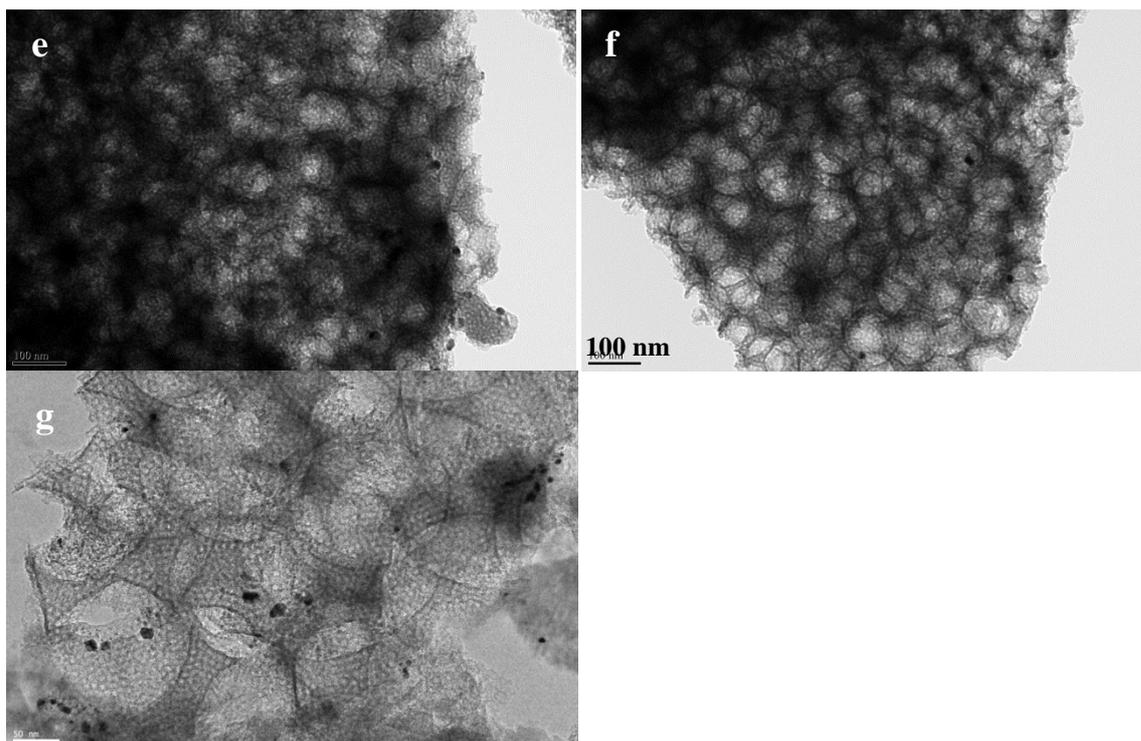
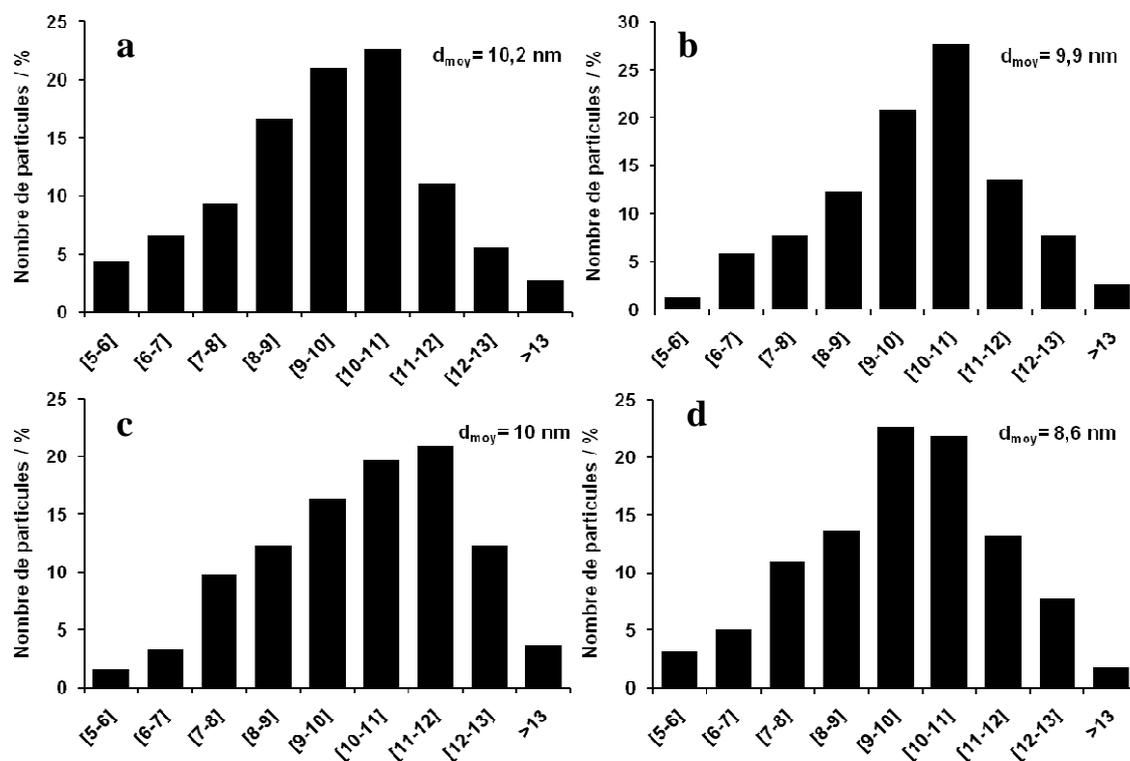
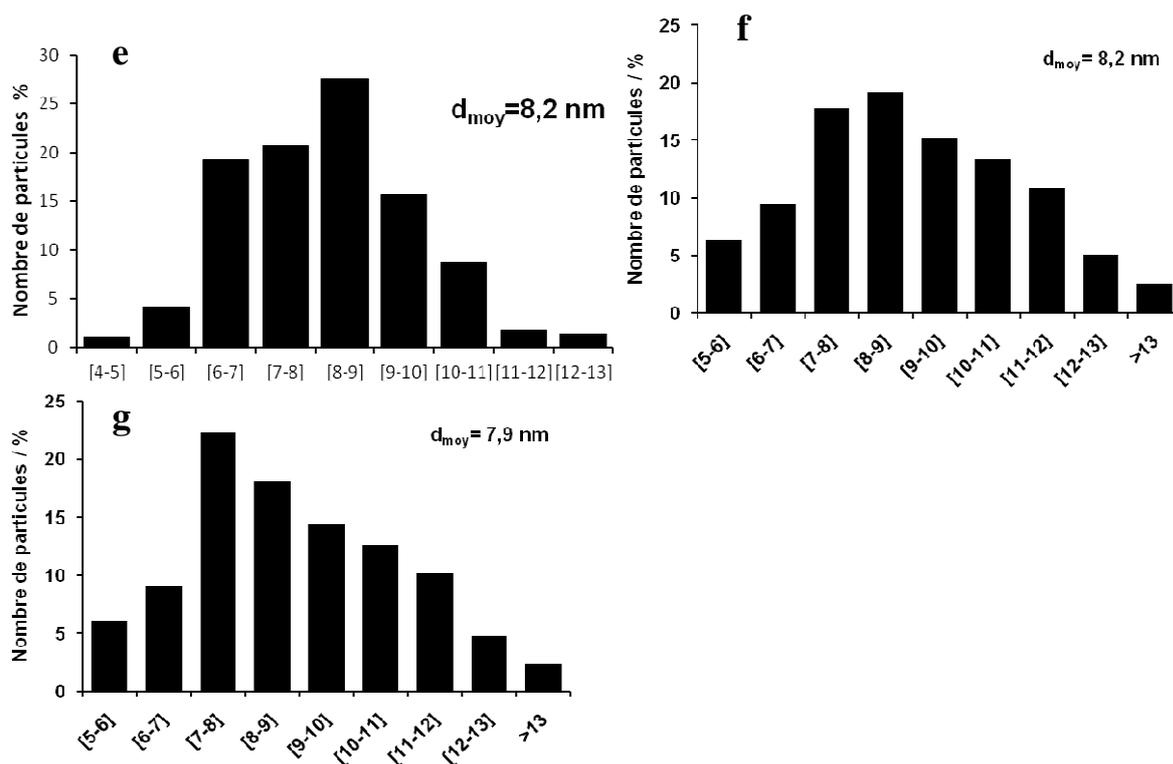


Figure.V. 16 : Clichés MET des catalyseurs a) 1%Pt-SBA15, b) 1%Pt-HS-65-24, c) 1%Pt-HS-100-24, d) 1%Pt-HS-200-24, e) 1%Pt-HS-65-96, f) 1%Pt-HS-100-96 et g) 1%Pt-HS-200-96 réduits à 450°C.

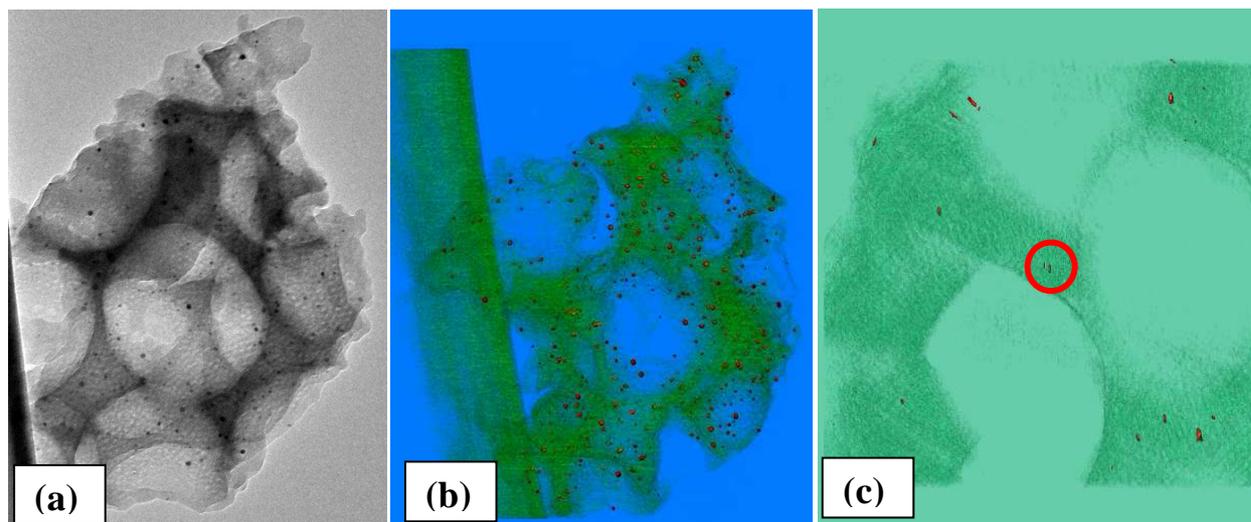




**Figure V. 17 : Distribution en taille des particules de platine au sein des catalyseurs a) 1%Pt-SBA15, b) 1%Pt-HS-65-24, c) 1%Pt-HS-100-24, d) 1%Pt-HS-200-24, e) 1%Pt-HS-65-96, f) 1%Pt-HS-100-96 et g) 1%Pt-HS-200-96 réduits à 450°C.**

Dans les cas des catalyseurs pré-réduits à 450°C, les observations précédentes sur les échantillons réduits à 300°C subsistent, notamment la présence d'une distribution monomodale. Toutefois, la température de réduction élevée active le frittage des particules de platine. Les tailles moyennes des particules déduites des histogrammes sont environ 2 à 3 fois supérieures à celles mesurées sur les catalyseurs pré-réduits à 300°C.

. Nous avons complété cette étude par tomographie. Elle avait pour objectif de déterminer la localisation des particules métalliques dans un élément de volume, soit dans les mésopores ou les macropores. Les films de tomographie et de reconstruction montrent que les particules métalliques sont localisées sur les canaux de mésopores (Figure V.18). Un montage à partir des images 2D tiltés entre -70° et +70° permet d'observer la distribution homogène des particules de Pt dans le volume d'une particule. A l'aide de logiciel « digital micrograph », il a été possible de reconstruire fidèlement le volume de cette particule (Figure V.18-b). À l'intérieur de ce volume reconstruit, on peut découper des tranches qui permettront de valider l'éventuelle présence de particules dans la mésoporosité (Figure V.18-c).



**Figure V.18 : film de tomographie de 1%Pt-HS-200-96 (a), reconstruction du volume (b) et tranche de volume reconstruit (c).**

Nous avons comparé les mesures de dispersion expérimentales à partir de la chimisorption d'hydrogène avec une dispersion théorique calculée à partir de tailles moyenne de particules de Pt observées par TEM. Le calcul prend en compte l'existence de particules de forme hémisphérique. A partir des valeurs collectées dans le Tableau V.7 on constate une divergence importante et de façon systématique. En effet, les valeurs issues de la chimisorption sont très supérieures. A ce stade il semble difficile d'expliquer cette absence de convergence. Une surestimation des quantités d'hydrogène consécutif à l'intervention de phénomène de spill-over du le métal sur le support pourrait expliquer des valeurs de dispersion surestimées.

**Tableau V.7. Comparaison des dispersions du platine à partir de mesure de chimisorption d'hydrogène et calculées à partir des tailles des particules extraites de l'analyse TEM sur les catalyseurs pré-réduit à 300°C.**

Echantillon	SSA $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	$V_p$ total $(\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$	$D_p$ mésopores (nm)	$D_{Pt H_2}$ adsorption (%)	$D_{Pt TEM}$ (%)
Pt-SBA-15	800	0,83	5,2	92	27,7
1%Pt-HS-65-24	728	1,17	4,3	82	29,4
1%Pt-HS-100-24	780	1,42	4,7	41	25,0
1%Pt-HS-200-24	500	0,73	4,0	66	33,3
1%Pt-HS-65-96	620	1,39	4,3	62	20,0
1%Pt-HS-100-96	660	1,87	4,0	66	24,4
1%Pt-HS-200-96	430	0,89	3,9	43	28,6

**Tableau V.8. Comparaison des dispersions du platine à partir de mesure de chimisorption d'hydrogène et calculées à partir des tailles des particules extraites de l'analyse TEM sur les catalyseurs pré-réduit à 450°C.**

Echantillon	SSA m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	V <sub>P</sub> total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>P</sub> mésopores (nm)	D <sub>Pt</sub> H <sub>2</sub> adsorption (%)	D <sub>Pt</sub> TEM (%)
Pt-SBA-15	800	0,83	5,2	62	9,8
1%Pt-HS-65-24	728	1,17	4,3	69	10,1
1%Pt-HS-100-24	780	1,42	4,7	39	10,0
1%Pt-HS-200-24	500	0,73	4,0	48	11,6
1%Pt-HS-65-96	620	1,39	4,3	42	12,2
1%Pt-HS-100-96	660	1,87	4,0	62	12,2
1%Pt-HS-200-96	430	0,89	3,9	24	12,7

- *Analyse TEM sur les catalyseurs après réaction*

Les clichés MET des catalyseurs après réaction montrent la conservation de l'organisation structurale mésoporeuse et macroporeuse. Par contre on constate un frittage important des particules de platine ainsi qu'une distribution très large en taille. Les clichés électroniques montrent des ensembles de particules aux bords des pores. L'augmentation de leur taille provient du frittage du platine confirmant les fortes diminutions de dispersions mesurées par chimisorption d'hydrogène. Le catalyseur 1%Pt-HS-200-96 se singularise avec une perte importante de son état de dispersion passant de 43% à 6%. La construction des diagrammes de distribution de tailles de particules est également instructive. Sur la série analysée correspondant aux supports siliciques vieillis 96 heures, on observe une distribution bimodale indépendamment de la texture du catalyseur. Cette distribution ne semble pas liée à la distribution poreuse associée notamment à la formation d'un réseau de pores plus ouverts sur les catalyseurs. En effet, malgré qu'ils soient minoritaires sur 1%Pt-HS-200-96, on observe distinctement deux contributions centrées à 5,5 et 9,5 nm. L'examen de ces diagrammes souligne un frittage plus important sur Pt-SBA-15 ce qui permet de mettre en relief l'intérêt de supports à structure poreuse hiérarchisée pour mieux stabiliser la dispersion même si cette stabilisation doit être relativisée sur ces matériaux.

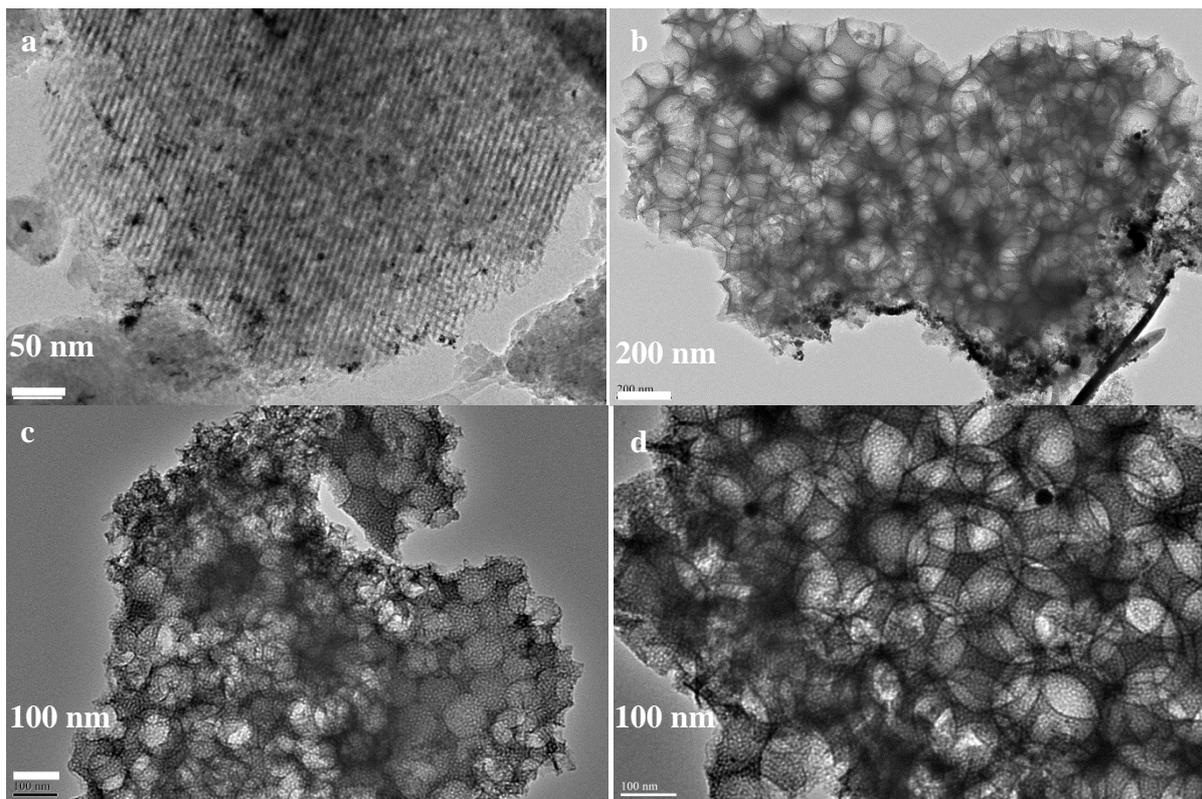


Figure V. 19 Clichés MET des catalyseurs a) 1%Pt-SBA-15, b) 1%Pt-HS-65-96, c) 1%Pt-HS-100-96, d) 1%Pt-HS-200-96 après réaction.

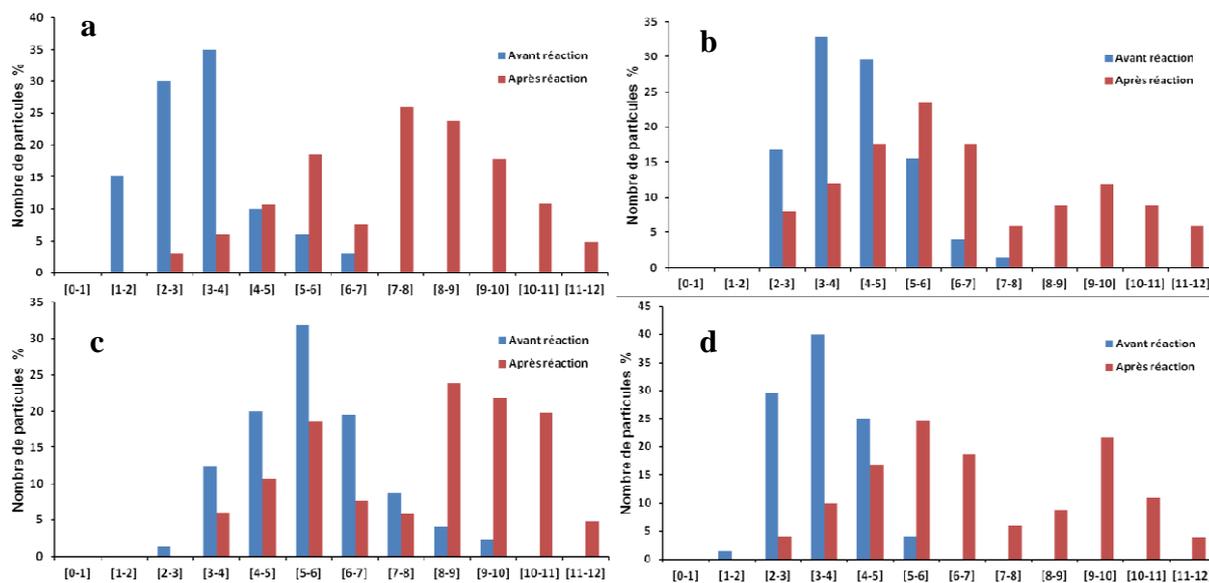


Figure V.20 : Distribution en taille des particules de platine dans les catalyseurs a) 1%Pt-SBA-15, b) 1%Pt-HS-65-96, c) 1%Pt-HS-100-96, d) 1%Pt-HS-200-96 avant et après réaction.

#### V.3.1.4. Caractérisation de surface par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (SPX)

L'analyse SPX permet d'accéder à deux informations importantes relatives au degré d'oxydation de l'élément analysé et à sa composition de surface. Généralement l'épaisseur analysée varie entre 5 et 10 nm selon la composition de l'échantillon correspondant à l'équivalent d'une dizaine de monocouches. Cette technique n'est donc pas sensible à l'extrême surface en particulier dans le cas de catalyseurs supportés où la phase active se retrouve très dispersée. C'est le cas des catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub> avec des particules de platine de taille moyenne de l'ordre de 3-4 nm. Dans les conditions de l'analyse les compositions relative en platine ne seront donc pas forcément représentatives de la composition de l'extrême surface impliquée en catalyse. Les spectres enregistrés pour le niveau de cœur 4f du platine présentent deux photopics caractéristiques, Pt 4f7/2 et Pt 4f5/2, localisés respectivement aux énergies de liaison 72,7 et 74,8 eV. La dissymétrie observée sur le signal global suggère l'existence de différentes contributions qu'il est possible de distinguer après décomposition spectrale. Pour illustration, l'allure du photopic Pt 4f7/2 enregistré sur le catalyseur 1%Pt-HS-200-96 montre après décomposition 3 composantes distinctes aux énergies de liaison égales à 71,1, 72,2 et 74,8 eV correspondant à Pt stabilisé aux degrés d'oxydation Pt<sup>0</sup>, Pt<sup>2+</sup> et Pt<sup>4+</sup>.<sup>9</sup> Le catalyseur est initialement réduit *ex situ* sous hydrogène à 300°C. En revanche, il ne subit aucun prétraitement réducteur *in situ* avant analyse. Par conséquent, un contact prolongé à l'air peut occasionner une ré-oxydation superficielle du métal avec la détection d'espèces Pt(II) et Pt(IV) stabilisées sous la forme d'oxydes de platine (PtO et PtO<sub>2</sub>), d'oxy-hydroxyde PtO(OH)<sub>2</sub> ou d'hydroxyde Pt(OH)<sub>n</sub>. En revanche, le spectre enregistré sur 1%Pt-HS-200-96 réduit à plus haute température est déplacé vers des énergies de liaison plus faibles ce qui correspond à un caractère métallique plus accentué. L'examen des contributions relatives de ces trois composantes sur le signal global confirme bien les tendances soulignées ci-dessus avec une fraction Pt<sup>0</sup> métallique plus importante résultant vraisemblablement d'une plus grande réductibilité des espèces Pt<sup>2+</sup> après réaction en phase aqueuse.

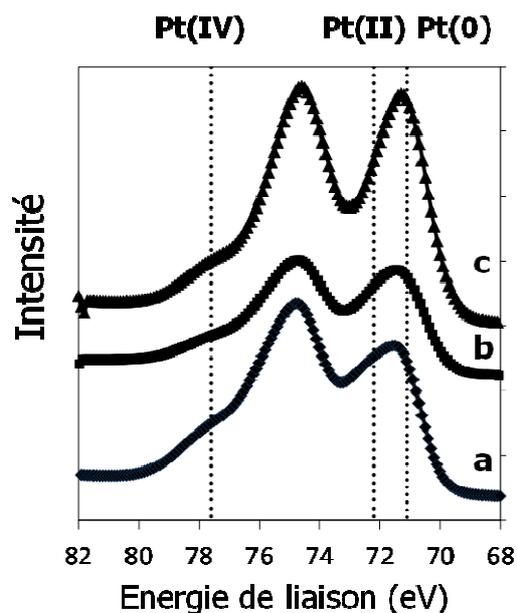


Figure V.21 : Spectres SPX des catalyseurs (a) 1%Pt-HS-200-96 calciné, (b) 1%Pt-HS-200-96 réduit à 300°C sous H<sub>2</sub> et (c) 1%Pt-HS-200-96 réduit à 450°C sous H<sub>2</sub>

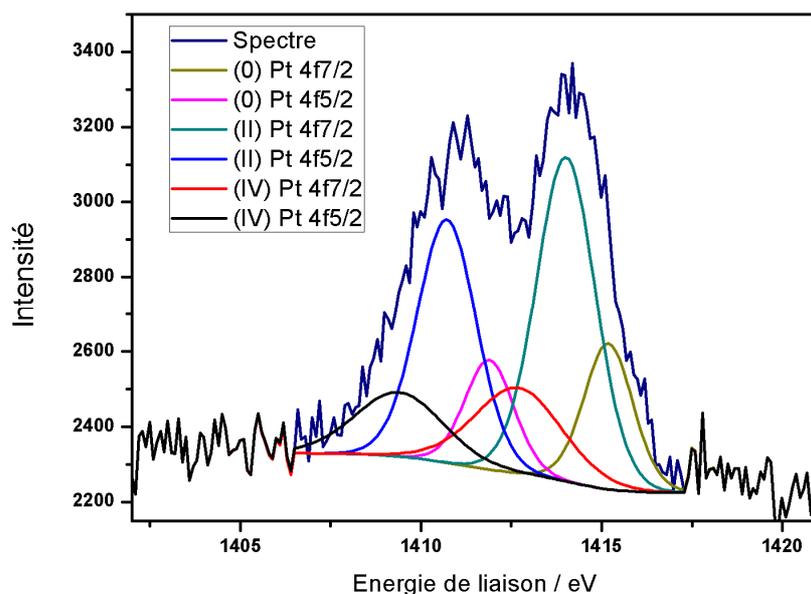


Figure V.22 : Spectre de SPX du catalyseur 1%Pt HS-100-96 réduit à 450°C avec les différentes contributions de platine

Tableau.V.9. Rapports atomiques de platine obtenus par SPX.

Catalyseur	Prétraitement	B.E. Pt4f7/2 (eV)	Rapport atomique Pt/Si	Pt <sup>0</sup>	Pt <sup>2+</sup> (%)	Pt <sup>4+</sup>
Pt-HS-200-96	Calc. 400°C	72,2	0,16	25,4	43,9	30,7
	Réd. 300°C	72,2	0,12	36,4	42,9	20,7
	Réd. 450°C	71,2	0,10	49,9	29,1	21,0
	Après réaction	71,3	0,26	56,9	43,1	-

Pt-HS-100-96	Calc. 400°C	71,1	0,23	10,6	66,5	22,9
	Réd. 300°C	71,3	0,42	18,1	46,4	35,5
	Réd. 450°C	71,5	0,46	21,2	56,6	22,1
	Après réaction	71,1	0,38	36,9	63,1	-
Pt-HS-65-96	Calc. 400°C	71,3	0,23	12,1	63,1	24,8
	Réd. 300°C	71,5	0,46	11,8	42,4	45,8
	Réd. 450°C	71,5	0,36	33,7	48,5	17,8
	Après réaction	71,5	0,38	56,8	43,2	-

L'examen des compositions relatives en platine ne montre pas d'évolution significative sur le rapport atomique Pt/SiO<sub>2</sub>. En revanche on constate des tendances importantes sur les distributions en espèces Pt(0), Pt(II) et Pt (IV). En effet, après la réaction catalytique, on ne détecte plus d'espèces Pt (IV). En parallèle on constate une fraction métallique plus importante quelque soit le catalyseur considéré.

#### **V.4. Conclusion**

Ce chapitre avait pour objectif de valoriser des supports siliciques à porosité hiérarchisée, par rapport à une silice de référence SBA-15. Deux volets ont été examinés : (i) l'influence de la structure poreuse sur la dispersion de la phase active, constituée de nanoparticules de platine stabilisé sous sa forme métallique, et sur les vitesses de réaction. L'intervention de limitations dues à la diffusion intra-granulaire a notamment été discutée – (ii) l'influence de la tailles des particules sur les vitesses intrinsèques estimées dans le cas de systèmes où la diffusion intra-granulaire n'interviendrait pas de façon significative montrant que l'activité et la stabilité des catalyseurs dépend conjointement de l'état de dispersion initial des catalyseurs et des conditions opératoires dans lesquelles la réaction est étudiée.

Les silices sélectionnées ont toutes été préparées en maintenant un rapport optimal TEOS/polymère égal à 3,5. En revanche, les paramètres suivants : (i) La taille des sphères de polymère et (ii) le temps de vieillissement ont été étudiés. Ces deux paramètres permettent de moduler un réseau macro/mésoporeux et la formation d'un réseau macroporeux mieux organisé avec un second réseau de mésopores plus ouverts pour des temps de vieillissement plus longs. L'imprégnation du support altère modérément les propriétés texturales. Aucune altération préférentielle n'est mise en évidence. Globalement les dispersions mesurées sur les solides hiérarchisés sont plus faibles que celle obtenue sur SBA-15. Les distributions mesurées sont toutes monomodales ne démontrant pas une influence notable de l'organisation

de la structure poreuse du matériau sur la distribution en taille des particules de platine. Une réduction à plus haute température ( $T = 450^{\circ}\text{C}$  au lieu de  $300^{\circ}\text{C}$ ) induit une agglomération des particules de platine. Cette tendance est uniforme sur l'ensemble des catalyseurs, l'analyse TEM révélant des tailles moyennes environ 2 à 3 fois supérieures par rapport à celles mesurées sur les échantillons réduits à  $300^{\circ}\text{C}$ . Là encore, l'observation d'une distribution monomodale ne permet pas de déceler une sensibilité plus importante des nanoparticules de platine au frittage selon leur localisation dans le réseau poreux du matériau.

L'étude des propriétés catalytiques a été menée dans des conditions opératoires où les processus de diffusion extra-granulaires n'interviennent pas de façon significative. En revanche les mesures de vitesse initiale sur deux solides présentant des propriétés texturales différentes mais où Pt est maintenu à iso-dispersion montrent que la diffusion intragranulaire peut entacher les mesures de vitesse de réaction en particulier sur les solides préparés avec des temps de vieillissement courts correspondant à une macrostructuration moins bien organisée. Notons que dans nos conditions opératoires, les ions nitrites ne sont pas complètement convertis. Ceci peut s'expliquer par des quantités de phase active relativement faibles. En effet, si nos résultats doivent être comparés avec ceux de la littérature, obtenus sur des catalyseurs Pd/support contenant 5% en masse de Pd, nous devons considérer dans notre cas une quantité de phase active réduite d'un facteur 10. La comparaison des conversions mesurées en fin de réaction, au bout de 6 heures, varient également d'un solide à l'autre de façon significative. Il est intéressant de remarquer que les conversions mesurées sont systématiquement supérieures pour la série 1%Pt-HS-X-96 comparé à 1%Pt-HS-X-24. Cette différence peut s'expliquer par des vitesses de diffusion plus importantes pour la première série de catalyseurs réduisant localement les concentrations en ions  $\text{OH}^-$  formés au cours de la réaction. Dans ces conditions, l'augmentation de la vitesse de conversion des ions nitrites pourrait également s'expliquer par une atténuation de l'effet inhibiteur des ions  $\text{OH}^-$ .<sup>6</sup>

Au regard de ces observations, nous avons estimé les vitesses intrinsèques, exprimée par atome de métal accessible, sur les catalyseurs 1%Pt-HS-X-96 où X représente la dimension des sphères de polymère qui vont déterminer la taille des macrosopores. Le paramètre le plus important est la température de réduction. Une réduction à  $450^{\circ}\text{C}$  engendre une augmentation de la taille des particules de platine. Paradoxalement, les valeurs des vitesses spécifiques initiales et des TOF correspondants sont les plus élevées. Nous reviendrons ultérieurement au cours de la discussion sur cette comparaison qui a priori pourrait suggérer que la réduction des nitrites dans l'eau est une réaction sensible à la structure du catalyseur à base de platine.

La caractérisation des catalyseurs a posteriori est riche d'information. Elle met en évidence l'importance du milieu réactionnel sur la stabilité des particules métalliques. L'information la plus marquante est sans doute, d'une part, le frittage important observé sur particules métallique et l'observation d'une distribution bimodale des particules de platine sur les catalyseurs caractérisés après réaction. Ceci n'est vraisemblablement pas la conséquence de la température et de la phase aqueuse où siège la réduction des nitrites. Si c'était le cas, cette distribution bimodale aurait été observée après imprégnation et activation des catalyseurs. Or, l'analyse TEM met en évidence une distribution monomodale sur les catalyseurs imprégnés. En fait, cette comparaison suggère le rôle clé joué par l'hydrogène dissous au cours de la réaction catalytique conjointement avec la distribution en taille des particules de platine selon la température de réduction. A ce propos l'analyse SPX rend compte de la stabilité relative du caractère métallique lorsque les catalyseurs exposés à l'air sont ensuite caractérisés. En effet, on constate que l'adsorption d'oxygène sur les petites particules est sans doute à l'origine de la formation d'espèces Pt(II) et Pt(IV) dans des proportions beaucoup plus importantes lorsque les catalyseurs sont réduits à plus faible température. En solution aqueuse, l'adsorption forte des ions  $\text{OH}^-$  sur des sites de faible coordinance, correspondant à des atomes situés sur les arêtes ou les coins d'une particule métallique, a déjà été mise en évidence<sup>4</sup> et jugée responsable de leur désactivation. De la même façon, le terme d'inhibition dû aux ions  $\text{OH}^-$  sur la vitesse de réduction des ions nitrite va donc dépendre de leur concentration et vraisemblablement de la coordinance des atomes de Pt, par conséquent de leur dispersion. Les plus petites particules devraient préférentiellement adsorber les ions  $\text{OH}^-$  et corrélativement perdre leur caractère métallique. Ceci pourrait expliquer, en dépit d'une densité de sites plus faible, pourquoi les catalyseurs réduits à 450°C sont plus actifs.

## Références bibliographiques

- 1.Höroid, S., Vorlop, K.-D., Tacke, T. & Sell, M. Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water. *Catal. Today* **17**, 21–30 (1993).
- 2.Devard, A., Ulla, M. A. & Marchesini, F. A. Synthesis of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating onto a cordierite monolith and its application to nitrite reduction in water. *Catal. Commun.* **34**, 26–29 (2013).
- 3.Prüsse, U. & Vorlop, K.-D. Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction. *J. Mol. Catal. Chem.* **173**, 313–328 (2001).
- 4.Yoshinaga, Y., Akita, T., Mikami, I. & Okuhara, T. Hydrogenation of Nitrate in Water to Nitrogen over Pd–Cu Supported on Active Carbon. *J. Catal.* **207**, 37–45 (2002).
- 5.Wada, K., Hirata, T., Hosokawa, S., Iwamoto, S. & Inoue, M. Effect of supports on Pd–Cu bimetallic catalysts for nitrate and nitrite reduction in water. *Catal. Today* **185**, 81–87 (2012).
- 6.D’Arino, M., Pinna, F. & Strukul, G. Nitrate and nitrite hydrogenation with Pd and Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts: the effect of the support porosity and the role of carbon dioxide in the control of selectivity. *Appl. Catal. B Environ.* **53**, 161–168 (2004).
- 7.Deganello, F., Liotta, L. F., Macaluso, A., Venezia, A. M. & Deganello, G. Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd–Cu catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **24**, 265–273 (2000).
- 8.Krawczyk, N., Karski, S. & Witońska, I. The effect of support porosity on the selectivity of Pd–In/support catalysts in nitrate reduction. *React. Kinet. Mech. Catal.* **103**, 311–323 (2011).
- 9.Barr, T. L. An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals. *J. Phys. Chem.* **82**, 1801–1810 (1978).



## **VI. Discussion générale**



L'objectif de cette étude était, d'une part, de développer une méthodologie pour la synthèse de support de phases actives, qui permette de moduler la distribution en taille des pores du support. En effet, la structure poreuse doit être accessible, ce qui suppose des tailles de pores adaptées à l'application catalytique considérée, afin que les réactifs et les produits puissent diffuser rapidement. D'autre part, selon la distribution poreuse l'idée était de voir s'il était également possible de moduler en taille la distribution des particules de platine métallique. Ce point est rarement évoqué dans la littérature et plus particulièrement dans le cas de la réduction des ions nitrite en diazote. Cet exemple pouvait être probant car la réaction semble être sensible à la structure du catalyseur. En effet Yoshinaga et coll.<sup>1</sup> suggèrent que la réduction des ions nitrites en diazote et en ammonium met en œuvre des sites constitués d'atomes de palladium présentant des coordinances différentes. La réduction des ions nitrite en diazote serait promue sur les plans d'une particule, tandis que les atomes de faible coordinance, situés sur les arêtes et les coins de la particule, orienteraient la réaction préférentiellement vers la formation d'ions ammonium. Nous ne pourrions pas juger de l'influence de la structure du catalyseur directement sur la sélectivité car nous n'avons pas mesuré les concentrations en ammonium au cours de la réaction. En revanche les calculs de TOF permettent de discuter plus amplement.

Nous avons montré qu'il est possible d'adapter des protocoles de synthèse de matériaux siliciques de façon à obtenir un réseau de mésopores plus ouverts, dont une des conséquences est d'améliorer l'efficacité du catalyseur en favorisant la diffusion des réactifs et des produits. Les caractérisations physico-chimiques, notamment par microscopie électronique, suggèrent également une plus grande stabilité des particules de platine au sein du réseau poreux par rapport à une silice de type SBA-15 qui nous a servi de référence. Cette stabilité est liée au couple catalyseur/réactifs mais sans doute au degré de dispersion initiale du catalyseur, les catalyseurs fortement dispersés étant plus sensibles au frittage.

Cette étude a également dévoilé les effets de la désactivation qui rendent, également, plus complexe l'interprétation des mesures d'activité catalytique en particulier s'il s'agit de déceler dans le cas des catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub> hiérarchisés une sensibilité de la réaction à la structure du catalyseur. En effet, les résultats ont montré clairement que l'interaction Pt/réactif conduit à sa reconstruction. Toutefois, là encore ces processus de reconstruction ne sont pas à dissocier de la structure poreuse du matériau. En effet, l'importance de favoriser la diffusion des ions OH<sup>-</sup> produits au cours de la réaction apparaît être une condition pour atténuer les termes d'inhibition sur la vitesse de réaction. Cette discussion sera donc articulée autour de

deux parties qui recouvrent principalement les chapitres 4 et 5 concernant : (i) l'optimisation des paramètres mis en jeu au cours de la synthèse des matériaux en vue de l'étude de leurs propriétés catalytiques en conversion des ions nitrites, (iii) la compréhension des mécanismes de désactivation.

### **VI.1. Influence de la porosité sur la distribution des particules métalliques et leurs propriétés en réduction catalytique des nitrites**

Il n'est pas aisé de trouver dans la littérature des approches expérimentales qui démontrent la plus-value de la porosité d'un support. La plupart se limitent à l'observation d'un gain de dispersion de la phase active. En revanche, peu d'études abordent le problème épineux de l'impact du milieu poreux sur les processus de transport autre que par des approches prédictives<sup>2</sup>. Clairement, la production d'ions OH<sup>-</sup> au cours de la réaction pose problème aussi bien sur l'activité en raison de l'effet inhibiteur induit par une concentration local trop importante que sur la sélectivité. Globalement, la littérature s'accorde sur le fait qu'une introduction de CO<sub>2</sub> va permettre une meilleure régulation du pH. Toutefois, même dans ces conditions favorables, la modélisation cinétique du système suggère qu'un gradient de concentration peut subsister entre la phase homogène et le cœur du réseau poreux<sup>2</sup>.

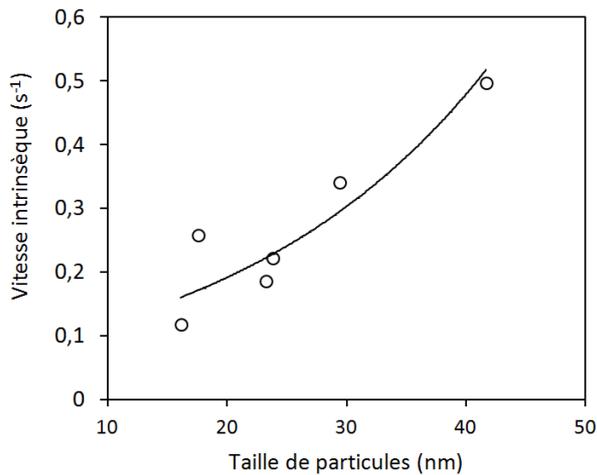
Une méthode expérimentale pour démontrer un gain d'efficacité induit par une meilleure organisation du réseau poreux n'est pas triviale. On retrouve quelques exemples extraits de la littérature. Pour illustration D'Arino et coll.<sup>3</sup> ont remarqué de fortes résistances à la diffusion conduisant à des gradients de concentrations en ions OH<sup>-</sup> importants. Ces auteurs ont étudiés la réduction des ions nitrates sur Pd déposé sur des supports de surfaces spécifiques décroissantes (60-11 m<sup>2</sup>/g) correspondant à un élargissement des pores (73-369Å). Le raisonnement était relativement simple : Si la diffusion est l'étape lente alors une augmentation de l'activité devrait être observée en direction du support de plus faible aire spécifique. Strictement ce raisonnement pourrait s'appliquer à la seule condition d'isoler la diffusion extra-granulaire. Une des premières étapes de cette étude a donc été de vérifier que la diffusion extra-granulaire n'intervenait pas de façon significative sur une silice non poreuse et ensuite d'isoler l'effet de la dispersion sur la vitesse mesurée en comparant les activités initiales de deux catalyseurs présentant des dispersions comparables. De cette façon, il est possible d'examiner l'impact du degré d'organisation de la structure mésoporeuse de la silice hiérarchisée sur les vitesses mesurées et de conclure qu'une ouverture des mésopores semble favorable à une meilleure diffusion des réactifs et des produits, en particulier des ions OH<sup>-</sup>. Cette démarche n'est pas triviale car elle est aussi contradictoire à celle usuellement mise en œuvre pour caractériser les fonctionnalités d'un catalyseur. En effet, il s'agissait ici

d'observer un gain d'efficacité du catalyseur en se plaçant délibérément en régime diffusionnel interne.

Dans la seconde partie, nous avons examiné l'influence de la dispersion sur la vitesse mesurée, cette fois-ci en recherchant les conditions favorables au régime cinétique. Nous avons privilégié la série de catalyseurs 1%Pt-HS-X-96. Les valeurs de vitesse calculées peuvent être entachées par la diffusion même si pour cette série, le réseau poreux semble le mieux adapté pour favoriser le transport des réactifs et des produits. Remarquons des variations modiques sur les valeurs du TOF. En revanche, il apparaît qu'une réduction à haute température conduit systématiquement à des valeurs de TOF supérieures à celles obtenues sur un catalyseur pré-réduit à 300°C. Cette tendance semble en accord avec la littérature notamment avec les résultats obtenus sur Pt/SnO<sub>2</sub> par D'Arino et coll. <sup>3</sup> qui observent également un gain de conversion lorsque le catalyseur est réduit à plus haute température.

**Tableau VI.1. Influence des paramètres opératoires de la synthèse du support et de la température de réduction sur les propriétés catalytiques de Pt/SiO<sub>2</sub> en réduction des ions nitrites en diazote.**

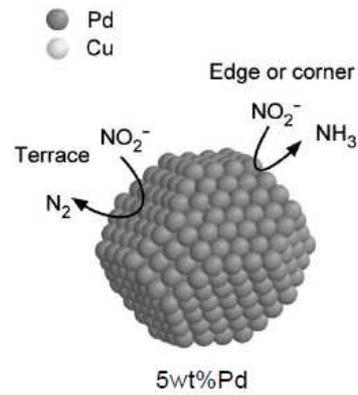
Catalyseur	Dispersion de Pt (%)	Vitesse initiale (mol/h/g)	TOF (s <sup>-1</sup> )
1%Pt-HS-65-96 Réduit 300°C	42	1,72.10 <sup>-2</sup>	0,222
1%Pt-HS-65-96 Réduit 450°C	34	2,14.10 <sup>-2</sup>	0,341
1%Pt-HS-100-96 Réduit 300°C	62	1,35.10 <sup>-2</sup>	0,118
1%Pt-HS-100-96 Réduit 450°C	57	2,72.10 <sup>-2</sup>	0,258
1%Pt-HS-200-96 Réduit 300°C	43	1,48.10 <sup>-2</sup>	0,186
1%Pt-HS-200-96 Réduit 450°C	24	2,20.10 <sup>-2</sup>	0,497



**Fig. VI.1. Influence de la taille de particule sur le Turn-Over-Frequency lors de la réduction des ions nitrites sur 1%Pt/SiO<sub>2</sub>.**

La tendance générale extraite de l'examen de la Fig. VI.1. semble indiquer une augmentation des TOF avec la taille de particules. Toutefois, l'amplitude de variation est faible d'un facteur 2 qui pourrait ne pas être significative compte tenu des commentaires précédents. Ces résultats peuvent être confrontés aux interprétations suggérées par Yoshinaga et coll. <sup>1</sup> sur des catalyseurs Pd supporté. Ces auteurs concluent que les atomes de palladium de faible coordinance dans les nano particules de Pd présenteraient des activités intrinsèques très supérieures pour l'hydrogénation profonde de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> conduisant à la formation d'ions d'ammonium. En revanche, la formation de diazote serait promue sur les plans constitués d'atomes de coordinance plus élevée pour lesquels l'activité en hydrogénation serait plus faible (Cf. Fig. VI.2). L'adsorption d'ions nitrite sur ces sites Pd isolés va privilégier la formation d'ions d'ammonium. En effet, dans cette configuration la recombinaison de deux atomes d'azote pour libérer N<sub>2</sub> ne sera pas stériquement permise.

En théorie, la discussion de la sensibilité de la structure dans cas de catalyseurs polycristallins n'est pas évidente en raison de l'intervention du support. Elle se fonde sur une donnée expérimentale qu'est la dispersion métallique pour vérifier une dépendance du TOF sur la taille des particules. Le résultat observé serait le même que celui obtenu d'une façon discontinue sur des monocristaux présentant des faces différentes. Pour continuer la discussion, Ligthart et coll.<sup>4</sup> fondent leur démonstration sur les travaux préliminaires de Jones et Coll.<sup>5</sup> qui considèrent que la vitesse globale est la somme des vitesses individuelles associées aux atomes (N) situés sur les coins, les arêtes et les terrasses :



**Fig. VI.2. Schéma représentatif de sites de palladium impliqués dans la réduction des ions nitrite en ammonium et diazote<sup>1</sup>.**

$$(1) \quad r_{\text{totale}} = N_{\text{terrasse}} \times r_{\text{terrasse}} + N_{\text{arête}} \times r_{\text{arête}} + N_{\text{coin}} \times r_{\text{coin}}$$

Pratiquement seule la dispersion métallique ( $D$ ) est accessible par l'expérience et permet de dénombrer le nombre total de sites accessibles au réactif. On peut de cette façon estimer la vitesse intrinsèque :

$$(2) \quad r_{\text{intr.}} = r_{\text{exp}} / N_{\text{total}}$$

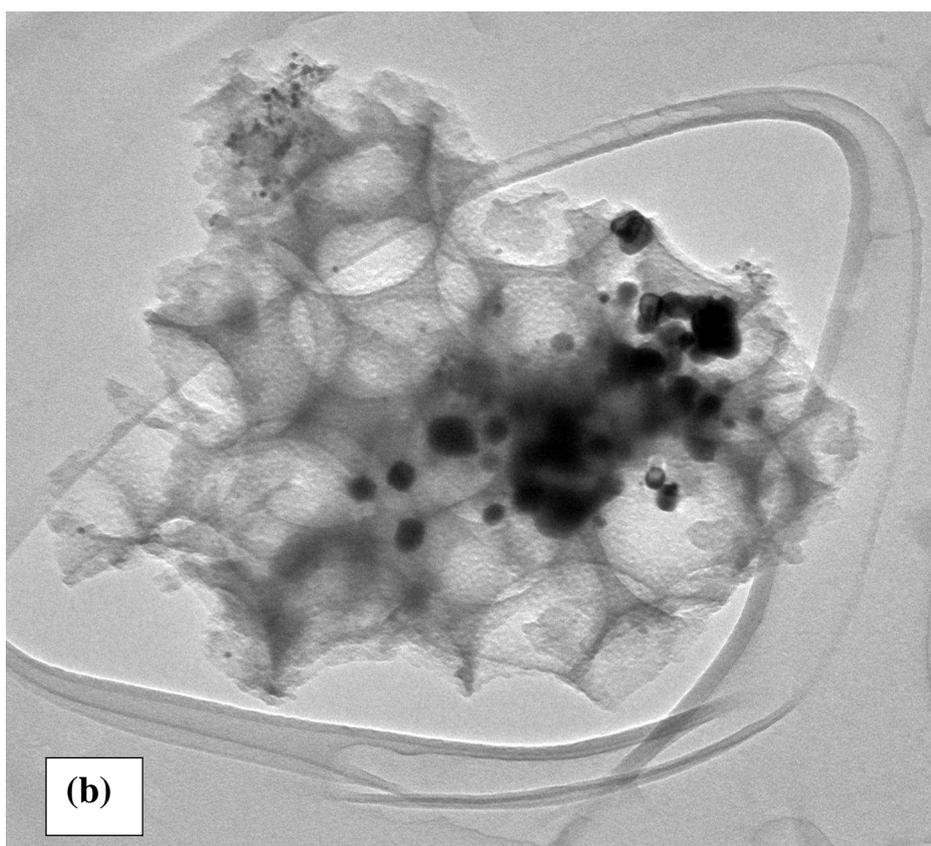
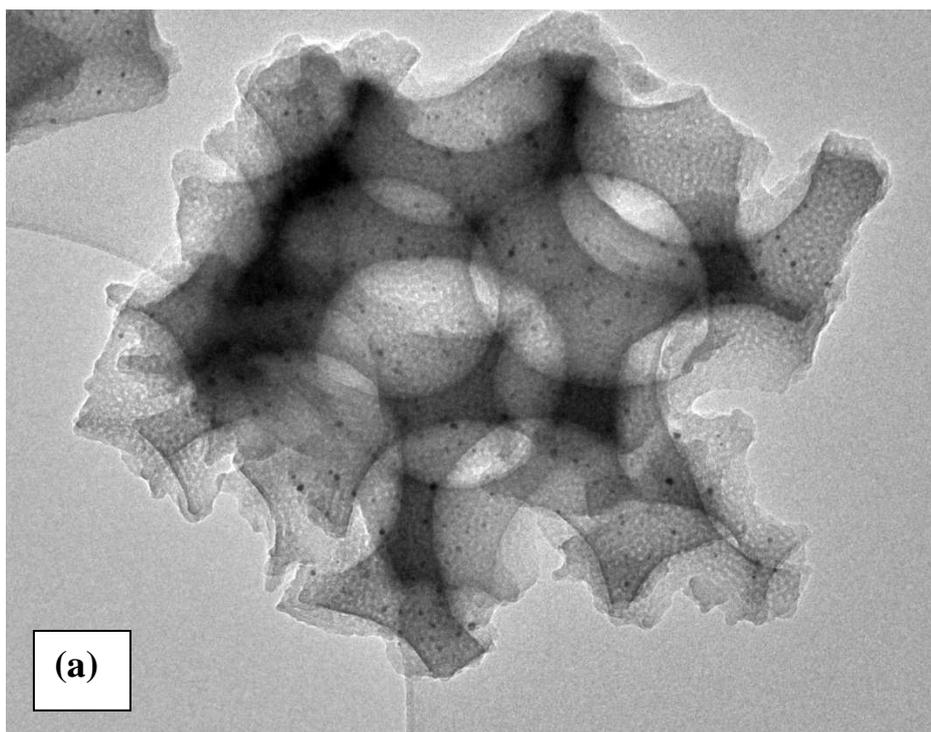
La question est comment caractériser à partir de la vitesse intrinsèque  $r_{\text{intr.}}$  une réaction dite sensible à la structure? Une réponse est suggérée par Ligthart et coll. sur la base des comparaisons suivantes : (i) Si la vitesse de réaction est contrôlée par les sites sur les terrasses  $r_{\text{intr.}}$  ne devrait pas dépendre de la dispersion car le rapport  $N_{\text{terrasse}} / N_{\text{total}}$  ne dépend pas de la taille de particule – (ii) Si la vitesse de réaction est limitée par la vitesse des étapes intervenant sur les arêtes alors  $r_{\text{intr.}}$  devrait varier linéairement avec la dispersion – Enfin, (iii) si la vitesse de réaction est limitée par la vitesse des étapes intervenant sur les coins alors  $r_{\text{intr.}}$  serait corrélée à  $D^2$ . La proposition qui semble le mieux correspondre à nos observations semble être la première proposition où la réaction serait plutôt activé sur les plans de la particule. Cela semble cohérent avec les variations de TOF observées après réduction à 450°C. Toutefois un indice manque pour être décisif. En effet, si on privilégie cette conclusion une amélioration de sélectivité en faveur de la formation de  $N_2$  devrait être observée.

## **VI.2. Désactivation des catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub>**

Dans cette dernière partie nous aborderons les modifications observées par chimisorption d'hydrogène et microscopie électronique sur la distribution et la taille des particules de platine. Malgré les conditions douces dans lesquelles la réaction est étudiée, on observe un frittage important des particules métalliques. Celui-ci ne semble pas résulter d'une altération profonde des propriétés texturales même si on observe dans certains cas des variations importantes sur les surfaces spécifiques et les volumes poreux (Cf. 1%Pt-HS-100-96 et 1%Pt-SBA-15). En effet, il n'apparaît pas de corrélations évidentes qui permettraient d'expliquer que le frittage est engendré par une altération des propriétés de surface de la silice. Toutefois, cette hypothèse n'est pas à exclure.

Les mesures de chimisorption d'hydrogène et l'analyse TEM convergent vers une même conclusion énoncée au paragraphe précédent sur le frittage du métal. Cependant, des disparités sont observées quant aux valeurs obtenues sur les tailles de cristallites. Au-delà des

hypothèses de calcul adoptées, une surestimation de la quantité d'hydrogène n'est pas à exclure dans le cas de la chimisorption d'hydrogène. L'analyse TEM apporte une information importante en plus de la croissance des particules. La comparaison des diagrammes de distribution de tailles de particules montre que l'on passe d'une distribution monomodale à une distribution bimodale sur les catalyseurs caractérisés après réaction. Au regard de ce résultat, on pourrait conclure que les petites particules disparaissent au profit des plus grosses qui vont voir leur taille croître au cours de l'avancement de la réaction. Jusqu'à présent peu d'information est accessible concernant les processus de désactivation des catalyseurs supportés en phase liquide. A. Doudah et coll.<sup>6</sup> ont étudié la stabilité de catalyseurs Pt supporté en phase aqueuse sous pression d'hydrogène. En revanche, le frittage des particules métalliques en phase gaz fait l'objet d'un grand nombre de publications qui ont abouti à l'énoncé de deux mécanismes génériques<sup>7,8</sup> incluant : (i) Un processus de « *migration de particules* » où les nanoparticules diffuses sur le support et coalescent avec d'autres nanoparticules – (ii) Un processus de migration atomique, plus communément appelé Ostwald Ripening qui considère que la concentration d'espèces qui vont engendrer un courant de diffusion à la surface du catalyseur est plus importante à la surface des petites particules que des grosses<sup>7</sup>. Par conséquent, un gradient de concentration en espèces diffusantes va s'établir des petites particules vers les plus grosses. Ce processus conduisant à la disparition des petites particules au profit des plus grosses semble en accord avec les diagrammes de distribution de particules obtenu après réaction. Nous avons complété cette étude par tomographie. Elle avait initialement pour objectif de voir, selon la localisation des particules métalliques dans un élément de volume, si il y avait une altération préférentielle du réseau poreux et corrélativement si celle-ci était à l'origine du frittage. A ce stade, nous ne pouvons pas conclure de façon définitive. En revanche une information essentielle apparaît sur les clichés reportés sur la Fig. VI.3).



**Fig. VI.3.** Image obtenu sur 1%Pt-HS-200-96 réduit à 450°C (a) et après réaction (b).

On constate dans l'élément de volume une densité homogène des particules de platine métallique sur 1%Pt-HS-200-96 réduit. Ce n'est plus le cas après réaction où apparaît distinctement différents domaines où vont prédominer les grosses particules et d'en d'autres des petites particules. Ces résultats semblent également en accord avec les observations extraites de la littérature dans le cas d'applications en phase liquide où un frittage des particules de platine est observé et interprété par un mécanisme de type « *Ostwald Ripening* » via la diffusion d'espèces ioniques en solution ou dans la couche de diffusion<sup>9</sup>. Il apparaît donc que l'état de surface du catalyseur, en particulier, le degré d'oxydation de l'élément stabilisé sur le support et les conditions opératoires dans lesquelles la réaction est étudiée vont intervenir comme cela a pu être par ailleurs démontré<sup>6</sup>. A Doudah et coll.<sup>6</sup> ont montré que l'instabilité des particules de platine était en partie due à la présence d'espèces Pt oxydées. En phase aqueuse, l'adsorption de groupements hydroxyle électro-attracteurs sur les petites particules métalliques peut engendrer une diminution de leur densité électronique et une perte de leur comportement métallique. Cette tendance semble être cohérente avec les analyses SPX réalisées sur les catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub> préalablement réduits à 300°C et 450°C puis remis à l'air à température ambiante. En effet, l'adsorption d'oxygène engendre également la détection d'espèces Pt oxydées. Il est intéressant de constater que la proportion d'espèces Pt(II) et Pt(IV) diminue lorsque les catalyseurs sont réduits à 450°C. Les mesures TEM après réaction sur cette dernière série de catalyseurs sont en cours de façon à voir si le degré d'oxydation initial du catalyseur va être déterminant sur le processus de croissance des particules de platine. Au regard de ces différentes observations nous pouvons tenter d'expliquer le frittage des particules de Pt via l'instabilité des petites particules de platine ou d'atomes de platine de faible coordinance dans le milieu réactionnel ensuite convertis sous forme Pt<sup>n+</sup>. Dans ces conditions leur diffusion sur le support serait favorisée. Leur dissolution pour former dans la couche de diffusion des espèces en solution n'est pas à exclure. Par la suite, l'hydrogène dissocié sur les plus grosses particules préservant leur caractère métallique au contact des espèces Pt<sup>n+</sup> pourrait réduire ces espèces et expliquer de façon satisfaisante les résultats observés par microscopie électronique. Les mesures SPX réalisées sur les catalyseurs après réaction semblent en accord également avec l'interprétation proposée, montrant la disparition des espèces Pt(IV) et corrélativement une augmentation de la fraction métallique en platine.

En conclusion de cette étude les mécanismes de désactivation apporte des éléments de discussion supplémentaire pour expliquer les variations de TOF observées en fonction de la

taille de la particule. Celle-ci permet d'une certaine façon de nuancer les explications jusqu'à présent proposées concernant la sensibilité de cette réaction à la structure. Il apparaît que dans les conditions de la réaction la forte adsorption des ions OH<sup>-</sup> préférentiellement sur des sites de faible coordinance situés sur les arêtes et les coins de la particule devrait modifier leurs propriétés électroniques conduisant à la formation d'espèces électrophiles instables qui seront à l'origine du frittage.

## Références :

1. Yoshinaga, Y., Akita, T., Mikami, I. & Okuhara, T. Hydrogenation of Nitrate in Water to Nitrogen over Pd–Cu Supported on Active Carbon. *J. Catal.* **207**, 37–45 (2002).
2. Rocha, E. P. A., Passos, F. B. & Peixoto, F. C. Modeling of Hydrogenation of Nitrate in Water on Pd–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Estimation of Microkinetic Parameters and Transport Phenomena Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 8726–8734 (2014).
3. D'Arino, M., Pinna, F. & Strukul, G. Nitrate and nitrite hydrogenation with Pd and Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts: the effect of the support porosity and the role of carbon dioxide in the control of selectivity. *Appl. Catal. B Environ.* **53**, 161–168 (2004).
4. Ligthart, D. A. J. M., van Santen, R. A. & Hensen, E. J. M. Influence of particle size on the activity and stability in steam methane reforming of supported Rh nanoparticles. *J. Catal.* **280**, 206–220 (2011).
5. Jones, G. *et al.* First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *J. Catal.* **259**, 147–160 (2008).
6. Doudah, A., Marécot, P., Labruquère, S. & Barbier, J. Stability of supported platinum catalysts in aqueous phase under hydrogen atmosphere. *Appl. Catal. Gen.* **210**, 111–120 (2001).
7. Wynblatt, P. & Gjostein, N. A. Supported metal crystallites. *Prog. Solid State Chem.* **9**, 21–58 (1975).
8. Bartholomew, C. H. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (ed. B. Delmon and G.F. Froment) **Volume 88**, 1–18 (Elsevier, 1994).
9. Bett, J. A. S., Kinoshita, K. & Stonehart, P. Crystallite growth of platinum dispersed on graphitized carbon black: II. Effect of liquid environment. *J. Catal.* **41**, 124–133 (1976).



# **Conclusion générale**



Le but de ce travail était, d'une part, de développer des matériaux catalytiques à double texturation ayant une mésoporosité plus ouverte de façon à faciliter le transport des réactifs et des produits dans le réseau poreux de la silice et, d'autre part, de moduler la distribution de la phase active en fonction des propriétés texturales du support. La silice a été sélectionnée comme support et le platine comme phase active dans la réduction catalytique des nitrites en diazote. L'efficacité du catalyseur est liée aux gradients de concentration qui peuvent s'établir localement au voisinage des sites de platine et engendrer des phénomènes d'inhibition importants sur la vitesse de transformation des ions nitrite et des changements de sélectivité associés à la formation de sous-produits tels que les ions ammonium. Une modulation des propriétés texturales pouvait donc aboutir à un meilleur contrôle de la taille des cristallites sachant cette réaction est supposée être sensible à la structure du catalyseur.

Une première partie a consisté à optimiser les propriétés du support à partir d'une méthode sol-gel à double texturation consistant à utiliser un gabarit constitué de billes de polystyrène obtenues par polymérisation en émulsion sans et avec ajout d'agent surfactant permettant d'obtenir des billes de polyméthacrylate de méthyle de taille plus petites de l'ordre de 50 nm tout en conservant leur morphologie sphérique. Dans une première étape les billes de polymère ont été utilisées comme agent texturant de façon à obtenir pour les matériaux siliciques des macropores de différentes tailles après combustion des billes de polymère. Ceci est réalisé en contrôlant les paramètres de la polymérisation en émulsion de température et la concentration en surfactant donnant une gamme de tailles entre 50 et 400 nm. Pour avoir une bonne organisation structurale de la silice, deux paramètres ont été étudiés : Le rapport bille de polymère/précurseur silicique (TEOS) afin d'atteindre le volume suffisant pour créer une distribution homogène de macropores et les conditions de vieillissement (temps et température). Les résultats montrent qu'un rapport de billes de polymère/TEOS de 3,5 permet d'obtenir une bonne distribution des macropores. Dans un second temps, une étude de la taille des macropores et du temps de vieillissement a été réalisée en conservant un rapport optimal TEOS/polymère égal à 3,5. Les résultats les plus significatifs ont été obtenus pour des temps de vieillissement de 96 heures permettant d'avoir, d'une part, une meilleure organisation du réseau macroporeux et, d'autre part, de former des pores plus ouverts.

L'étude de la réaction catalytique a été réalisée sur des catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub> contenant 1% en masse de Pt ce qui correspond à des quantités de matière 10 fois inférieures à celles couramment utilisées sur des catalyseurs à base de palladium. Les analyses physicochimiques

montrent après incorporation du platine que les propriétés texturales n'influencent pas notablement la distribution en taille des particules de platine avec, dans tous les cas, une distribution monomodale. En revanche, une réduction des catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub> à plus haute température (T = 450°C au lieu de 300°C) induit une agglomération des particules de platine avec des tailles moyennes environ 2 à 3 fois supérieures à celles mesurées sur les catalyseurs réduits à 300°C. Plusieurs étapes ont été considérées dans le traitement des données catalytiques, la première consistant à isoler un régime de fonctionnement où la diffusion extra-granulaire n'intervient pas significativement. Ceci a permis de caractériser à iso-dispersion le comportement des solides dans les conditions où les mesures de vitesse sont entachées par la diffusion intra-granulaire. Nous avons observé que la diffusion est favorisée sur les solides vieillis pendant 96 heures pour lesquelles on observe une ouverture de la mésoporosité. Des niveaux de conversion supérieurs sont également enregistrés après 6 heures de réaction pouvant être associés à une atténuation de l'effet inhibiteur dû aux ions OH<sup>-</sup> grâce à leur diffusion plus rapide dans le milieu poreux. La caractérisation des catalyseurs après réaction montre, d'une part, une perte de dispersion importante associée à une croissance de la taille des particules platine et, d'autre part, une distribution bimodale. L'analyse par tomographie confirme ces observations, montrant la coexistence de gros agrégats et de petites particules de platine. Ces résultats peuvent être rationalisés sur la base d'un mécanisme de frittage de type Ostwald Ripening où les petites particules vont disparaître au profit des grosses. L'adsorption forte de groupements OH<sup>-</sup> en solution aqueuse sur les petites particules de platine pourrait entraîner la perte de leur caractère métallique induisant consécutivement une re-dissolution ou une migration d'espèce Pt(II) ou Pt(IV) à la surface du solide. En revanche les grosses particules voient leur caractère métallique et leur capacité à dissocier l'hydrogène préservés. La migration des espèces Pt oxydé au voisinage des grosses particules et leur réduction successive par l'hydrogène adsorbé permettrait d'expliquer la distribution bimodale observée. L'analyse SPX des échantillons après réaction montre clairement une diminution de la fraction de palladium oxydé qui semble corroborer l'explication proposée pour le frittage de particules de platine en phase aqueuse.

