

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

THESE

Présentée par

Rémy Michel AVERLANT

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Lille 1, Sciences et Technologies

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

Intitulée

**ELIMINATION CATALYTIQUE DU FORMALDEHYDE SUR OXYDES
DE MANGANESE SUPPORTES OU MASSIQUES**

Soutenance prévue le **25 juin 2015** devant le jury d'examen :

Rapporteurs :

Claude DESCORME, Directeur de Recherches,
Université Claude Bernard Lyon 1

Igor BEZVERKHYY, Chargé de Recherches HDR,
Université de Bourgogne

Membres:

Stéphane SIFFERT, Professeur, Université du Littoral
Côte d'Opale

Jean-Marc GIRAUDON, Maître de Conférences,
Université Lille 1

Aude-Claire HOUDON, Ingénieure, ADEME

Philippe SUISSE, Chargé de mission, Conseil Régional
Nord-Pas de Calais

Directeurs de thèse :

Jean-François LAMONIER, Professeur, Université Lille 1

Sébastien ROYER, Maître de Conférences HDR,
Université de Poitiers

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

THESE

Présentée par

Rémy Michel AVERLANT

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Lille 1, Sciences et Technologies

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

Intitulée

ELIMINATION CATALYTIQUE DU FORMALDEHYDE SUR OXYDES DE MANGANESE SUPPORTES OU MASSIQUES

Soutenance prévue le **25 juin 2015** devant le jury d'examen :

Rapporteurs :

Claude DESCORME, Directeur de Recherches,
Université Claude Bernard Lyon 1

Igor BEZVERKHYY, Chargé de Recherches HDR,
Université de Bourgogne

Membres:

Stéphane SIFFERT, Professeur, Université du Littoral
Côte d'Opale

Jean-Marc GIRAUDON, Maître de Conférences,
Université Lille 1

Aude-Claire HOUDON, Ingénieure, ADEME

Philippe SUISSE, Chargé de mission, Conseil Régional
Nord-Pas de Calais

Directeurs de thèse :

Jean-François LAMONIER, Professeur, Université Lille 1

Sébastien ROYER, Maître de Conférences HDR,
Université de Poitiers

Résumé

Le formaldéhyde est une molécule gazeuse qui pollue l'air intérieur des habitations. On le retrouve également en air industriel lorsqu'il est utilisé comme matière première. Ce polluant est très néfaste pour l'Homme. L'objectif de cette thèse a été de développer des matériaux catalytiques peu onéreux destinés à la transformation de ce polluant à basse température en produits inoffensifs pour l'homme.

Dans une première partie, les effets de différents paramètres de synthèse ont été étudiés dans le but d'optimiser la dispersion d'oxydes de manganèse dans la mésoporosité d'une silice organisée (SBA-15). Si l'agent structurant du support est conservé pour l'infiltration du précurseur de manganèse (méthode des sels fondus sans solvant), et si le temps de traitement en milieu clos est optimisé, alors les particules d'oxydes de manganèse sont hautement divisées dans la mésoporosité de la silice qui reste ouverte. Ces particules d'oxyde de manganèse sont très actives et très sélectives en dioxyde de carbone et en eau pour la réaction d'oxydation du formaldéhyde. La performance catalytique de ses nouveaux matériaux se compare directement à celle obtenue avec un matériau de référence (1%Pt/TiO₂). Dans une deuxième partie, des oxydes de manganèse massiques ont été modifiés par broyage réactif, à partir d'un matériau commercial (α -MnO₂) peu actif. Il a été démontré que l'énergie des broyages successifs permettait : (i) une diminution de la taille de domaine cristallin du matériau initial, et (ii) une augmentation significative de sa surface spécifique, qui a pu être directement reliée à l'amélioration des performances catalytiques du matériau pour l'oxydation totale du formaldéhyde.

Abstract

Formaldehyde is found either in indoor air or in industrial atmosphere due to its use as raw material for manufacture industry (especially wood and furniture industry). This pollutant has been recognized dramatic harmful effects on human health. The objective of the Ph.D. is to develop new low cost and efficient materials for the catalytic elimination of formaldehyde at low temperature.

The first step of the PhD work concerned the dispersion of manganese oxide in organized silica host (SBA-15), with a systematic study of the preparation parameters on the final materials properties. From this study, we demonstrated that the use of a hybrid structure directing agent / silica host as support, in the case of melt infiltration impregnation, is an efficient way to favor divided manganese oxide formation with maintain of the accessibility to active sites. So obtained materials are highly active and selective to CO₂, for the formaldehyde catalytic oxidation. Activities are directly comparable to the one obtained over reference platinum catalyst.

The second part of the Ph.D. was devoted to the study of bulk manganese oxide modification. Objective is, starting from a commercial poorly efficient material, to achieve the production of active manganese oxide, using a simple solvent free process. The developed approach, in two grinding steps, involved: (i) the reduction of crystal size, down to few nanometers (with high energy ball milling process), (ii) the development of accessible surface (with low energy ball milling process). The catalytic activity was directly related to the improvement in textural properties over the material.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille sous la direction de Jean-François LAMONIER, Professeur à l'Université Lille 1 et Sébastien ROYER, Maître de conférences à l'Université de Poitiers. Je tiens à les remercier très chaleureusement de m'avoir accordé leur confiance pour la réalisation de ce travail de thèse. Merci également d'avoir partagé avec moi vos connaissances, merci pour l'encadrement, les nombreux conseils, les discussions et la bonne ambiance de travail tout au long de ces années. Je tiens également à remercier M. Lionel MONTAGNE, Directeur de l'UCCS de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Bien évidemment, mes remerciements vont à l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et au Conseil Régional Nord-Pas de Calais pour le financement de cette thèse.

Durant ces années, j'ai eu l'opportunité d'effectuer des stages à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de l'Université de Poitiers ainsi qu'au Département de Génie des Mines, de la Métallurgie et des Matériaux de l'Université Laval à Québec (Canada). Je tiens encore une fois à remercier mes directeurs de thèse de m'avoir offert ces opportunités. Je veux également remercier M. Houshang ALAMDARI, Professeur à l'Université Laval de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir mis à disposition de nombreux moyens et ressources. Je remercie également l'Université Lille 1 et l'Université Laval pour le financement de ce stage au Québec.

Ce thèse est incluse au sein du projet « CAT » financé par l'ADEME. Je remercie l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu collaborer au sein de ce projet.

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres du jury, M. Claude DESCORME (Directeur de recherches, Université Claude Bernard Lyon 1), M. Igor BEZVERKHYY (Chargé de recherches HDR, Université de Bourgogne), M. Stéphane SIFFERT (Professeur, Université du Littoral), M. Jean-Marc GIRAUDON (Maître de conférences, Université Lille 1),

Mme Aude-Claire HOUDON (Ingénieure, ADEME) et M. Philippe SUISSE (Chargé de mission, Conseil Régional Nord-Pas de Calais) pour le temps consacré à l'évaluation de ce travail de thèse et pour les nombreuses questions et les nombreux commentaires pertinents effectués. Tout cela contribue à rendre cette thèse de meilleure qualité.

Je n'oublie pas l'ensemble des personnes qui m'ont aidé dans la préparation/caractérisation de matériaux tout au long de ce travail de thèse. Je tiens à remercier particulièrement Carmen CIOTONEA, doctorante à l'Université de Poitiers et à l'Université Technique « Gheorge Asachi » (Roumanie) pour la préparation de matériaux par infiltration à l'état fondu et Olivier GARDOLL, Assistant Ingénieur à l'UCCS, pour les nombreuses analyses thermiques qu'il a effectuées.

A titre plus personnel, je tiens à remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu rencontrer à Lille, à Poitiers et à Québec, parties ou encore présentes et qui sont devenues des amis : Cathy, Guillaume, Jhon Jhon, Dario, Minh Hong, Yihao, Duy Luan, Pierre, Anita, Sylvain, Jesus, Dayan, Parnian, Anastasia, Douglas, Paul, Ramiro, Zérémy, Maha, Mengdie, Gou-Gou, Alexia, Cyril, Mélanie, Selva, Lishil, Benjamin, Zhiping, Séverine, Mourad, Saïd, Carmen, Lise et Ramzi. Merci également à tous ceux que j'ai oublié de citer ici et ne m'en voulez pas trop de vous avoir oubliés.

Je veux également remercier l'ensemble des personnes pour qui la chimie est peut être resté un douloureux et lointain souvenir de lycée mais qui m'ont soutenu dès le jour où je leur ai annoncé que je souhaitais effectuer cette thèse : ma mère, ma sœur, mon frère, Cyril, Alexandre, Raphaël, Laure, Stéphane, Jérémie, Marjorie, Romain, Laurent, Ludivine, Marion, Anthony et tous les autres.

Pour finir, je souhaiterais exprimer toute ma gratitude à toutes les personnes qui ne sont pas citées ici mais qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont aidé ou soutenu tout au long de ces années.

Table des matières

Introduction.....	17
--------------------------	-----------

Chapitre I : Etude bibliographique.....	25
--	-----------

I. 1. Le COV ciblé dans le projet : le formaldéhyde.....	27
---	-----------

I. 1. 1. Généralités sur le formaldéhyde.....	27
---	----

I. 1. 2. Le formaldéhyde dans l'industrie.....	27
--	----

I. 1. 2. 1. La production industrielle de formaldéhyde.....	27
---	----

I. 1. 2. 2. Les applications du formaldéhyde dans l'industrie	28
---	----

I. 1. 3. L'exposition au formaldéhyde en milieu industriel	30
--	----

I. 1.3. 1. Les risques engendrés par une exposition à un air pollué par le formaldéhyde	30
--	----

I. 1. 3. 2. Aspect réglementaire de l'exposition au formaldéhyde en milieu professionnel	32
---	----

I. 1. 3. 3. Les niveaux d'exposition retrouvés dans l'industrie – Exemple de l'industrie du bois	32
---	----

I. 2. Les solutions pour limiter l'exposition au formaldéhyde	34
--	-----------

I. 2. 1. La substitution du formaldéhyde dans l'industrie	34
---	----

I. 2. 2. L'adsorption	35
-----------------------------	----

I. 2. 2. 1. Matériaux carbonés	35
--------------------------------------	----

I. 2. 2. 2. Autres matériaux	39
------------------------------------	----

I. 2. 3. L'oxydation catalytique	39
--	----

I. 2. 3. 1. Oxydation catalytique du formaldéhyde avec des métaux nobles supportés...40	
---	--

I. 2. 3. 2. Oxydes de métaux de transition pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde	52
--	----

I. 2. 3. 3. Métaux nobles supportés sur oxydes de métaux de transition pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde.....	59
I. 3. Objectifs de la thèse.....	61
I. 4. Travaux cités.....	65
Chapitre II : Caractérisation physico-chimique des matériaux et tests catalytiques.....	71
II. 1. Introduction.....	73
II. 2. Caractérisation physico-chimique des matériaux.....	73
II. 2. 1. Analyse par diffraction de rayons X sur poudre	73
II. 2. 1. 1. Description de la technique	73
II. 2. 1. 2. Appareillage et mode opératoire	74
II. 2. 2. Evaluation des propriétés texturales	75
II. 2. 2. 1. Classification IUPAC des isothermes de physisorption d'azote à -196°C.....	75
II. 2. 2. 2. Détermination de la surface spécifique : Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET).....	77
II. 2. 2. 3. Détermination de la taille des mésopores : Méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH).....	79
II. 2. 2. 4. Appareillage et mode opératoire.....	79
II. 2. 3. Evaluation des propriétés d'oxydoréduction	79
II. 2. 3. 1. Réduction en Température Programmée sous hydrogène (RTP – H ₂) – Description générale de la technique.....	79
II. 2. 3. 2. Appareillage et mode opératoire.....	80
II. 2. 3. 3. Calcul de degré d'oxydation moyen du cation.....	81

II. 2. 4. Analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES).....	81
II. 2. 4. 1. Description générale.....	81
II. 2. 4. 2. Description de l'appareillage et de l'analyse	82
II. 2. 5. Microscopie Electronique à Transmission (MET)	82
II. 2. 5. 1. Appareillage.....	83
II. 2. 5. 2. Préparation des échantillons.....	83
II. 2. 6. Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X.....	83
II. 2. 6. 1. Description générale de la technique.....	83
II. 2. 6. 2. Appareillage et mode opératoire	84
II. 3. Evaluation des propriétés catalytiques des matériaux pour l'oxydation totale du formaldéhyde	85
II. 3. 1. Description du micro-pilote.....	85
II. 3. 1. 1. Génération du formaldéhyde en phase gazeuse.....	86
II. 3. 1. 2. Réacteur de test catalytique et contrôle de la température du réacteur.....	88
II. 3. 1. 3. Analyse des produits de réaction	89
II. 3. 1. 4. Protocoles de test catalytique	91
II. 4. Travaux cités.....	93
Chapitre III : Oxydes de manganèse supportés sur silice mésoporeuse préparés par voie humide.....	95
III. 1. Introduction du chapitre	97
III. 2. Résumé de l'article :	98
III. 3. Introduction de l'article	98

III. 4. Partie expérimentale.....	101
III. 4. 1. Préparation de matériaux.....	101
III. 4. 2. Caractérisation physico-chimique.....	102
III. 4. 3. Tests catalytiques d'oxydation du formaldéhyde	103
III. 5. Résultats et discussion.....	103
III. 5. 1. Propriétés texturales des matériaux	103
III. 5. 1. 1. Effet de la teneur en manganèse	104
III. 5. 1. 2. Effet de la température de calcination.....	108
III. 5. 2. Propriétés structurales de la phase oxyde de manganèse	108
III. 5. 2. 1. Effet de la teneur en manganèse.....	108
III. 5. 2. 2. Effet de la température de calcination.....	111
III. 5. 3. Morphologie de la phase manganèse dans les composites.....	112
III. 5. 3. 1. Evolution avec la teneur en manganèse	112
Cas des matériaux préparés dans l'eau	112
Cas des matériaux préparés par la méthode « deux solvants »	113
III. 5. 3. 3. Effet de la température de calcination.....	115
III. 5. 4. Propriétés d'oxydoréduction de la phase manganèse dans les composites	116
III. 5. 4. 1. Effet de la teneur en manganèse.....	116
III. 5. 4. 2. Effet de la température de calcination.....	121
III. 6. Performances des nano-composites en oxydation du formaldéhyde à basse température.....	123
III. 6. 1. Effet de la méthode d'imprégnation et de la teneur en manganèse	123
III. 6. 2. Effet de la température de calcination	125
III. 7. Conclusion.....	128
III. 8. ANNEXES	129

Préparation et caractérisation de Pt/TiO ₂	131
III. 9. Travaux cités.....	134
Chapitre IV : Oxydes de manganèse supportés sur silice mésoporeuse préparés par infiltration à l'état fondu.....	137
IV. 1. Introduction	139
IV. 2. Préparation et caractérisation.....	140
IV. 3. Résultats et discussion	143
IV. 3. 1. Caractérisation physico-chimique des matériaux	143
IV. 3. 1. 1. Influence de la présence de l'agent directeur de structure lors de l'infiltration	143
IV. 3. 1. 2. Influence du traitement en milieu clos.....	149
IV. 3. 1. 3. Influence de la teneur en manganèse.....	155
IV. 3. 1. 4. Influence du temps de traitement en milieu clos	163
IV. 3. 1. 5. Influence de la température de calcination	170
IV. 3. 2. Tests catalytiques d'oxydation du formaldéhyde	172
IV. 3. 2. 1. Influence de la présence de l'agent directeur de structure lors de l'infiltration	172
IV. 3. 2. 2. Effet de la teneur en manganèse.....	176
IV. 3. 2. 3. Effet de la température de calcination	177
IV. 3. 2. 4. Effet du traitement en milieu clos.....	178
IV. 4. Conclusion.....	181
IV. 5. Travaux cités	182

Chapitre V : Oxydes de manganèse massiques préparés par broyage réactif.....	183
V. 1. Introduction	185
V. 2. Partie expérimentale	188
V. 3. Résultats et discussion	191
V. 3. 1. Caractérisation physico-chimique	191
V. 3. 2. Propriétés structurales des échantillons.....	192
V. 3. 3. Propriétés texturales des échantillons.....	193
V. 3. 4. Morphologie des échantillons	194
V. 3. 5. Propriétés d'oxydoréduction des matériaux	196
V. 3. 6. Propriétés de surface des matériaux	198
V. 3. 8. Evaluation des performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde.....	206
V. 4. Conclusion.....	213
V. 5. Travaux cités.....	215
Conclusion et perspectives.....	219

INTRODUCTION

Introduction générale

A température ambiante et pression atmosphérique, le formaldéhyde est sous forme d'un gaz incolore possédant une forte odeur âcre [1]. Sa grande solubilité dans l'eau induit une rapide absorption par les voies respiratoires. Les effets néfastes sur la santé humaine d'une exposition à court-terme ou à long-terme à un air contenant une faible concentration en formaldéhyde sont aujourd'hui reconnus. Il a été classé en 2004 comme « cancérigène certain pour l'Homme » (groupe 1) par le Centre International de la Recherche sur le Cancer [2]. En France, des valeurs seuils, appelées Valeur Limite d'Exposition Professionnelle (VLEP) ont été définies par le Ministère du Travail. Elles ont été fixées à 0,5 ppm pour une exposition sur une période de huit heures (VLEP-8 h) et 1 ppm pour une exposition sur une période de quinze minutes (VLEP-15 min ou VLCT) [3].

Le formaldéhyde est produit à grande échelle par oxydation catalytique partielle du méthanol [4]. Dans l'industrie, il est surtout utilisé en tant qu'intermédiaire réactionnel pour la production de résines type urée-formaldéhyde, par exemple, à destination de très nombreux secteurs industriels [4]. En France, dans les industries du bois et de l'ameublement, des études ont montré que les concentrations mesurées dans l'air dépassent régulièrement les valeurs limites d'exposition professionnelle. La limitation de l'exposition au formaldéhyde est donc un enjeu important qui faisait notamment partie des objectifs du second Plan National Santé Environnement (PNSE 2) [5].

Il existe différentes solutions pour limiter la concentration du formaldéhyde dans l'air comme la substitution, l'adsorption ou l'oxydation catalytique [6]. La substitution du formaldéhyde dans les procédés industriels doit être la solution privilégiée car elle réduira l'exposition des travailleurs et des utilisateurs des produits finis. L'enjeu consiste à développer des solutions garantissant les mêmes propriétés que les solutions classiques, mais s'affranchissant de l'utilisation de ce composé. L'exemple du projet Colacry, financé par l'ADEME, qui a permis de développer avec succès une colle à faibles émissions de COV pour le secteur du bois et

de l'ameublement et qui a mobilisé différents partenaires comme Arkema et l'institut technologique FCBA, peut être cité [7].

Dans le cas où la substitution n'est pas possible, des solutions de traitement doivent être envisagées [6]. L'adsorption est une technique pour laquelle le polluant gazeux est piégé à la surface d'un solide. Elle permet en général l'abattement de faibles concentrations de COV. Les matériaux adsorbants étudiés sont de natures diverses (charbons actifs, silices fonctionnalisées, zéolithes, ...). Les silices fonctionnalisées semblent présenter les meilleures performances d'adsorption. L'influence de paramètres comme l'humidité relative et le problème de la régénération de l'adsorbant sont encore des problématiques qui méritent d'être étudiées.

L'oxydation catalytique est une technique qui permet la conversion du polluant en dioxyde de carbone et en eau, deux molécules non toxiques pour l'Homme [6]. Le meilleur matériau catalytique reporté dans la littérature pour l'oxydation du formaldéhyde est un matériau de type 1 % Pt/TiO₂. En effet, il permet la transformation totale et sélective du formaldéhyde en dioxyde de carbone et en eau à des températures proches de l'ambiante dans certaines conditions. Le coût élevé des métaux nobles pousse cependant les chercheurs au développement de matériaux catalytiques sans métaux nobles mais tout aussi performants. Les oxydes de manganèse semblent posséder les propriétés catalytiques les plus intéressantes pour l'oxydation du formaldéhyde à basse température [6].

Ce projet de thèse s'inscrit dans le cadre du projet CORTEA « CAT » financé par l'ADEME. L'objectif général de ce projet est le développement d'un procédé économique d'élimination des composés organiques volatils (formaldéhyde et toluène) en faible concentration dans l'air. L'objectif plus spécifique de cette thèse a été le développement de matériaux catalytiques peu onéreux destinés à l'oxydation du formaldéhyde à basse température.

Structure de ce manuscrit

Ce manuscrit est constitué de cinq chapitres.

Le premier chapitre propose une synthèse de la littérature reliée au formaldéhyde. Après quelques généralités, les dangers liés à l'exposition à un air contenant du formaldéhyde ainsi que les aspects réglementaires sont présentés. La suite de ce chapitre concerne les solutions étudiées dans la littérature pour réduire la concentration du formaldéhyde dans l'air en se concentrant sur la substitution mais surtout l'adsorption et l'oxydation catalytique. A la fin de ce chapitre, les objectifs de cette thèse sont définis.

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des techniques et des procédures utilisées pour la caractérisation physico-chimique des matériaux cités dans ce manuscrit.

Les chapitres III, IV et V présentent les résultats obtenus au cours de cette thèse. Après une brève introduction, la préparation des matériaux étudiés dans le chapitre est détaillée. S'en suit un bref rappel sur les techniques de caractérisations physico-chimiques, les tests catalytiques et leurs procédures. Enfin, les résultats de caractérisations physico-chimiques et de tests catalytiques sont présentés et discutés.

Les chapitres III et IV sont consacrés au développement de matériaux de type oxydes de manganèse supportés. Le support utilisé est une silice mésoporeuse de type SBA-15 (Matériau de type « Santa Barbara Amorphous ») qui est constitué de canaux hexagonaux mésoporeux ordonnés et réguliers [8] au sein desquels une grande quantité d'oxydes de manganèse pourrait être déposée.

Dans le chapitre III, les méthodes utilisées pour l'imprégnation d'oxydes de manganèse sur cette silice sont des méthodes par voie humide. Des imprégnations dans l'eau avec différentes quantités de précurseur de manganèse ont été réalisées. La méthode « 2 solvants » [9], qui exploite les propriétés hydrophiles de la surface de la silice et qui permet, selon la littérature, une bonne infiltration du précurseur a également été utilisée. La discussion est orientée autour de l'influence de différents paramètres sur les propriétés

catalytiques dans l'oxydation du formaldéhyde: la méthode d'imprégnation utilisée, la teneur en manganèse et la température de calcination du matériau.

Le chapitre IV est focalisé sur l'utilisation de la méthode d'infiltration à l'état fondu pour la préparation d'oxydes de manganèse infiltrés dans la porosité de la silice SBA-15. Avec cette méthode, le précurseur d'oxyde de manganèse est mis en contact (sans solvant) avec la silice à une température légèrement supérieure à sa température de fusion de façon à ce qu'il soit à l'état fondu [10]. Par rapport à ce qui a été fait dans la littérature, une étape de traitement en milieu clos de deux à douze jours a été ajoutée pour améliorer l'infiltration. De plus, l'infiltration dans une silice avec une très faible porosité (contenant encore l'agent structurant carboné) a été réalisée afin de favoriser la formation de petites particules d'oxydes de manganèse. La discussion est orientée autour de l'influence de ces paramètres sur les propriétés catalytiques dans l'oxydation du formaldéhyde mais également autour de l'influence de la teneur en manganèse et de la température de calcination du matériau.

Le chapitre V traite de la préparation, de la caractérisation physico-chimique et du test catalytique d'oxydation du formaldéhyde d'oxydes de manganèse massiques préparés par broyage réactif [11]. Les préparations ont été effectuées lors d'un stage au Département de Génie des Mines, de la Métallurgie et des Matériaux de l'Université Laval à Québec (Québec, Canada) en collaboration avec Houshang ALAMDARI, Professeur dans ce département. Ce stage a été financé par l'Université Lille 1 et l'Université Laval. Un oxyde de manganèse commercial de type α -MnO₂ a été utilisé comme matière première. La discussion dans ce chapitre est orientée autour de l'influence de ces broyages successifs sur les propriétés physico-chimiques de ces matériaux et sur leurs performances catalytiques dans l'oxydation du formaldéhyde.

Travaux cités

- [1] J. Ameille, M. Guillemin, L. Danièle, K. Straif et R. Vincent, «Exposition professionnelle au formaldéhyde et effets sur la santé,» 2007.
- [2] Centre International de Recherche sur le Cancer, *Communiqué de presse n°153*, 2004.
- [3] INRS, «Valeurs limites d'exposition professionnelles aux agent chimiques en France» 2012.
- [4] T. Salthammer, S. Mentese et R. Marutzky, *Chemical Reviews*, pp. 2536-2572, 2010.
- [5] « 2^{ème} Plan National Santé Environnement (PNSE 2) 2009-2013 », <http://www.sante.gouv.fr/deuxieme-plan-national-sante-environnement-pnse-2-2009-2013.html> [Accès le 25 Avril 2015].
- [6] J. Quiroz Torres, S. Royer, J.-P. Bellat, J.-M. Giraudon et J.-F. Lamonier, *ChemSusChem*, vol. 6, pp. 578-592, 2013.
- [7] *Magazine ADEME&Vous*, n°63, 2013.
- [8] D. Zhao, J. Feng., Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka et G. D. Stucky, *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.
- [9] M. Imperor-Clerc, D. Bazin, M. D. Appay, P. Beaunier et A. Davidson, *Chemistry of Materials*, vol. 16, pp. 1813-1821, 2004.
- [10] P. E. de Jongh et T. M. Eggenhuisen, *Advanced Materials*, vol. 25, pp. 6672-6690, 2013.
- [11] S. Laassiri, D. Duprez, S. Royer et H. Alamdari, *Catalysis Science & Technology*, vol. 1, pp. 1124-1127, 2011.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Le COV ciblé dans le projet : le formaldéhyde

I. 1. 1. Généralités sur le formaldéhyde

Le formaldéhyde est un composé gazeux incolore à forte odeur âcre dans les conditions normales de pression et de température. Cet aldéhyde est très réactif et facilement polymérisable. Dans certaines conditions de concentration, il peut former des mélanges explosifs dans l'air [1].

Il est très soluble dans l'eau. Pour cette raison, il est souvent commercialisé sous forme de solutions aqueuses, appelées formol, contenant 30 à 55% de formaldéhyde en poids. Du méthanol est généralement ajouté à la solution pour éviter la polymérisation du formaldéhyde [2]. Les applications du formaldéhyde sont nombreuses dans l'industrie.

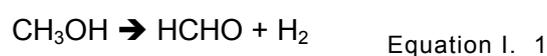
Dans cette partie, la production industrielle de formaldéhyde et ses applications seront présentées. Nous nous intéresserons ensuite à la pollution de l'air par le formaldéhyde dans les secteurs industriels concernés et les risques engendrés. Enfin, une revue de la littérature des solutions existantes pour réduire l'exposition au formaldéhyde sera effectuée.

I. 1. 2. Le formaldéhyde dans l'industrie

I. 1. 2. 1. La production industrielle de formaldéhyde

Le formaldéhyde est produit industriellement par oxydation catalytique partielle (procédé BASF) ou totale (procédé Formox) de méthanol en présence d'air. Deux types de catalyseurs sont généralement utilisés : des catalyseurs à base d'argent (procédé BASF) et des catalyseurs à base d'oxydes de fer et de molybdène (procédé Formox) [2,3].

Dans le procédé BASF, la production de formaldéhyde s'effectue selon deux réactions [3]:



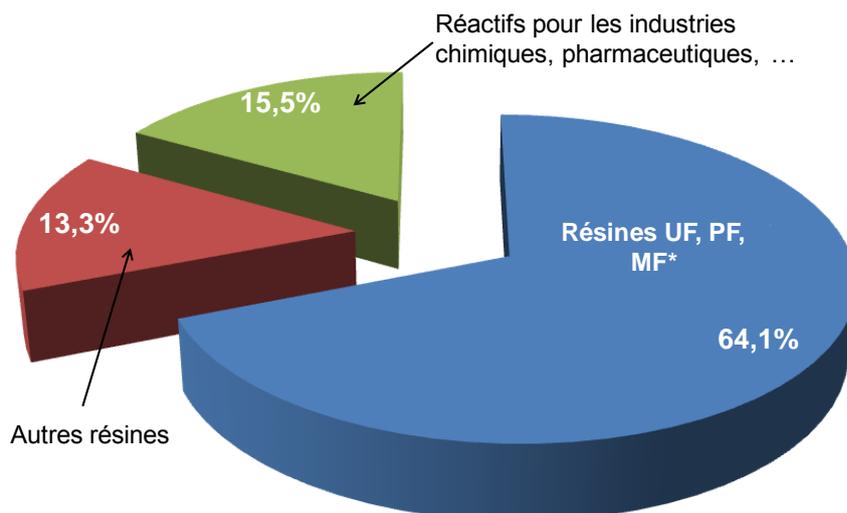
Le méthanol industriel de qualité courante (pureté = 99,85 % ; Densité ~ 0,793) est utilisé. La réaction est effectuée à une température de 600°C à pression atmosphérique. Le rendement en formol est de 90 – 92%. Des réactions secondaires peuvent conduire à la formation de sous-produits comme le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'acide formique et l'eau. Par ce procédé, des solutions de formol à 30 – 55% de formaldéhyde en masse sont produites.

Dans le procédé Formox, la production de formaldéhyde s'effectue selon la réaction décrite à l'Equation I. 2 [3]. Le méthanol de qualité courante est également utilisé. La réaction est effectuée à une température inférieure ou égale à 400°C à pression atmosphérique et le rendement en formol est de 93%. Des sous-produits comme le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'acide formique et le diméthyléther peuvent être formés. Par ce procédé, des solutions de formol à 30 – 55% en masse sont produites.

En 2010, la production mondiale de formaldéhyde s'est élevée à 29 millions de tonnes essentiellement à destination de l'Amérique du Nord, l'Asie et l'Europe [4].

1. 1. 2. 2. Les applications du formaldéhyde dans l'industrie

Le formaldéhyde est utilisé dans l'industrie en tant qu'intermédiaire pour la production de résines, en tant qu'intermédiaire pour la production de produits chimiques ou comme bactéricide ou fongicide [4]. La Figure I. 1 présente les parts des différentes applications du formaldéhyde dans l'industrie dans le monde en 2006.



* UF: Urée – Formaldéhyde; PF: Phénol – Formaldéhyde; MF: Mélanine - Formaldéhyde

Figure I. 1 : Applications du formaldéhyde dans l'industrie dans le monde en 2006 (inspiré d'un article de X. Tang et. al. [4])

Plus de 75% de la production mondiale de formaldéhyde est utilisée pour la production de résines de différents types. La résine de type urée-formaldéhyde représente la part la plus importante (~ 44%). Il s'agit d'un polymère thermodurcissable produit par polycondensation d'urée et de formaldéhyde [2]. Les applications industrielles de cette résine sont très nombreuses. Elle est par exemple utilisée comme liant dans les industries du bois comme liant, les industries de fabrication de matériaux isolants (pour la fabrication de mousses). La Figure I. 2 présente une vue d'ensemble des différents produits issus du formaldéhyde et leurs applications dans l'industrie.

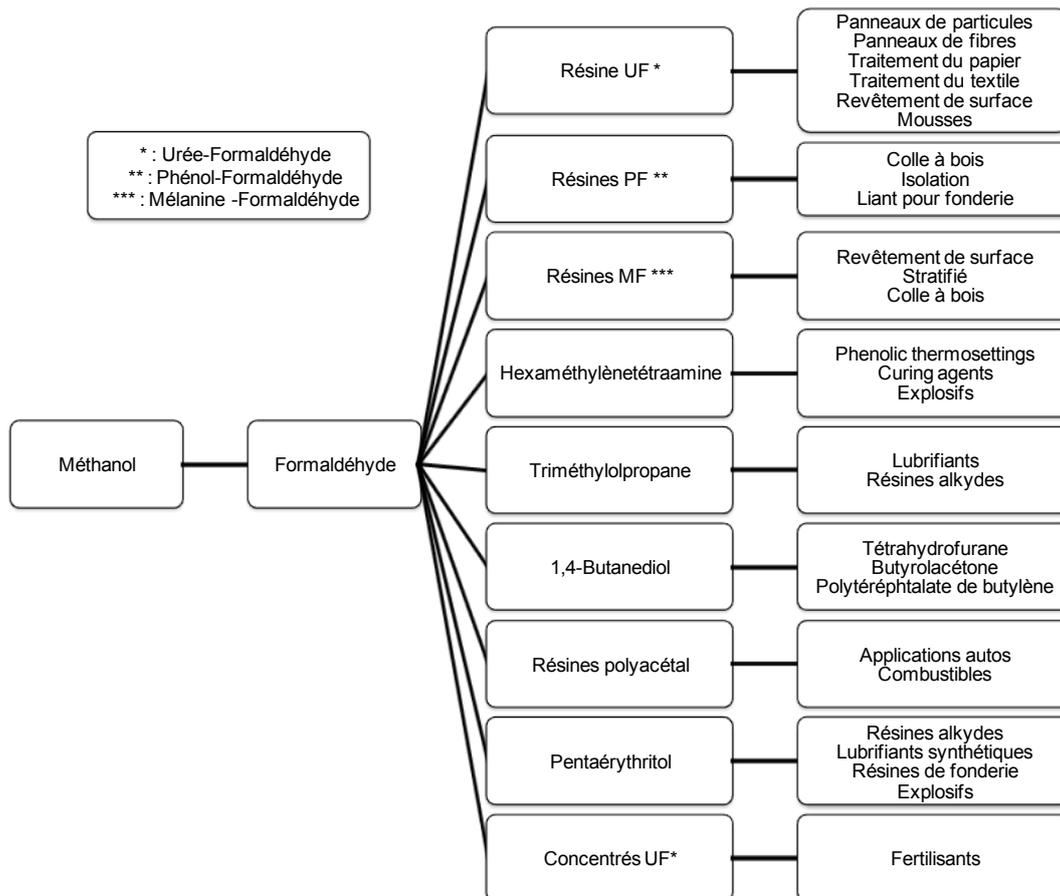


Figure I. 2 : Vue d'ensemble des applications du formaldéhyde dans l'industrie [2]

I. 1. 3. L'exposition au formaldéhyde en milieu industriel

I. 1. 3. 1. Les risques engendrés par une exposition à un air pollué par le formaldéhyde

L'exposition au formaldéhyde présent dans l'air s'effectue principalement par inhalation. Ce composé se dépose facilement dans la partie supérieure des voies respiratoires et réagit rapidement avec les différents composants organiques des cellules avec lesquels il entre en contact. Dans l'industrie, l'exposition au formaldéhyde peut également s'effectuer par voie cutanée puisque le formaldéhyde utilisé dans les procédés est la plupart du temps sous la forme d'une solution de formol.

Deux paramètres ont une influence majeure sur la nature des effets induits par une exposition au formaldéhyde : la concentration dans l'air et le temps d'exposition. Les

expositions dites « à court terme » et les expositions dites « à long terme » sont donc distinguées. Les effets d'une exposition court-terme à un air contenant du formaldéhyde dépendent de sa concentration. Dans le cas d'un air contenant une faible concentration en formaldéhyde (entre 0,3 et 1 ppm selon l'individu), les vapeurs provoquent une irritation sensorielle transitoire et réversible des yeux et des voies respiratoires (picotements, rougeurs ou brûlures du nez et de la gorge, écoulements nasaux, yeux larmoyants). Lors d'une exposition à une plus forte dose de formaldéhyde, les effets ressentis aux faibles concentrations s'aggravent et une irritation de la trachée et des bronches est ressentie au-delà de 4 – 5 ppm. De plus, cette exposition ne peut être tolérée de façon prolongée. Si l'air contient environ 10 ppm de formaldéhyde, les symptômes ressentis aux plus faibles concentrations sont si graves que des difficultés respiratoires apparaissent. Enfin, au-delà de 50 ppm, de graves lésions des voies respiratoires peuvent apparaître.

L'exposition répétée (pendant plusieurs années) à un air contenant une faible concentration en formaldéhyde (de l'ordre du ppm) peut avoir divers effets sur la santé humaine. Des études réalisées sur des groupes de travailleurs mentionnent une diminution des capacités respiratoires et l'apparition de certains symptômes comme une toux, une rhinite et des douleurs à la poitrine. Le formaldéhyde peut également provoquer des allergies cutanées qui peuvent être reliées avec des contacts directs et répétés avec un produit contenant ou libérant du formaldéhyde comme les résines par exemple.

En Juin 2004, par la voix d'un communiqué de presse, le Centre International de la Recherche sur le Cancer (CIRC), *via* un comité d'experts, a jugé qu'il existait suffisamment de preuves d'un risque accru chez l'Homme de cancer du rhinopharynx suite à des expositions répétées au formaldéhyde. Le classement de cette substance par le CIRC a donc évolué de « cancérogène probable pour l'Homme » (groupe 2A) à « cancérogène certain pour l'Homme » (groupe 1). La relation de causalité entre l'exposition au formaldéhyde et l'apparition d'autres types de cancers comme la leucémie n'a pu pour le moment être établi avec certitude du fait d'un manque d'éléments de preuves [5].

1. 1. 3. 2. Aspect réglementaire de l'exposition au formaldéhyde en milieu professionnel

Les risques qui peuvent être engendrés par une exposition brève ou des expositions répétées à un air contenant du formaldéhyde en petite quantité ont incité les états à imposer des concentrations dans l'air qu'une personne peut respirer pendant un temps déterminé [6]. Ces concentrations sont appelées Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP). En France, le ministère du travail a pour mission de fixer ces valeurs limites en s'appuyant sur des évaluations scientifiques effectuées par l'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES).

Pour prévenir des effets induits par une exposition brève ou une exposition prolongée, deux valeurs limites sont définies : la Valeur Limite d'Exposition Professionnelle à court terme (VLEP-CT ou VLCT) et la Valeur Limite d'Exposition Professionnelle à long terme (VLEP-8h). La VLCT est définie à partir de concentrations mesurées sur une période référence de 15 minutes et est destinée à éviter les effets toxiques d'un pic de concentration. La VLEP-8h est définie à partir de concentrations mesurées sur une période de travail de 8h et est destinée à protéger les travailleurs des effets à long terme d'une exposition. A condition de ne pas dépasser la VLCT, la VLEP-8h peut être dépassée sur une courte période.

En France, pour le formaldéhyde, les VLCT et VLEP-8h sont fixées à $1,23 \text{ mg.m}^{-3}$ (1 ppm) et $0,61 \text{ mg.m}^{-3}$ (0,5 ppm) [6,7]. L'ANSES recommande cependant des valeurs de $0,25 \text{ mg.m}^{-3}$ (0,2 ppm) et $0,5 \text{ mg.m}^{-3}$ (0,4 ppm).

1. 1. 3. 3. Les niveaux d'exposition retrouvés dans l'industrie – Exemple de l'industrie du bois

En 1987, en France, la base de données Colchic a été mise en place pour regrouper des données, issues de prélèvements réalisés par les laboratoires des Caisses Régionales d'Assurance Maladie (CRAM) et par le laboratoire de l'Institut National de Recherche et de

Sécurité (INRS), sur les expositions professionnelles aux risques chimiques. Puisque l'institut technologique « Forêt, Bois, Construction et Ameublement » (FCBA) est partenaire du projet CORTEA CAT (en lien étroit avec ce projet de thèse), nous nous intéresserons ici aux données de la base Colchic qui concernent les industries du bois.

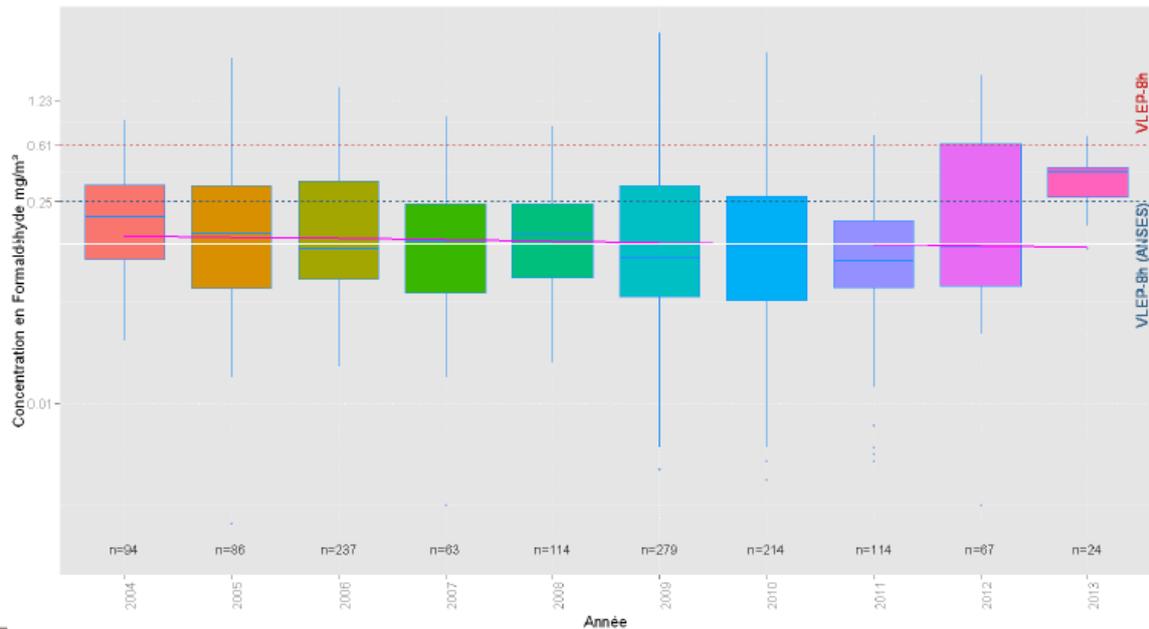


Figure I. 3 : Niveau d'exposition au formaldéhyde de 2004 à 2013 dans les industries du bois

La Figure I. 3 montre la répartition des niveaux d'exposition sur 8h au formaldéhyde retrouvés dans les industries du bois de 2004 à 2013 (données issues de la base de données Colchic). Les niveaux d'exposition mesurés ont dans la plupart des cas été inférieurs à la VLEP-8h. Cependant, il arrive régulièrement que les niveaux d'expositions dépassent la VLEP-8h que recommande l'ANSES. De plus, des grandes disparités sont observées en fonction des années. Par exemple, en 2011, les niveaux d'exposition ont globalement été faibles et l'écart-type relativement faible alors qu'en 2012, des niveaux d'exposition plus élevés ont été mesurés avec un écart-type plus important (cf. Figure I. 3).

1. 2. Les solutions pour limiter l'exposition au formaldéhyde

Pour limiter l'exposition au formaldéhyde des travailleurs, la solution qui doit être privilégiée est la substitution du formaldéhyde dans les procédés où il est utilisé. Pour des raisons qui seront explicitées dans la sous-partie suivante, la substitution est souvent difficile voire parfois impossible. Il faut dans ce cas en limiter l'utilisation et mettre en place des solutions technologiques de traitement de l'air. Les sous-parties suivantes présenteront une revue de la littérature des technologies existantes pour limiter la quantité de formaldéhyde dans l'air.

1. 2. 1. La substitution du formaldéhyde dans l'industrie

De nombreux paramètres sont à prendre en compte lors de la mise en place d'une solution de substitution, qui peut être partielle ou totale. Il s'agit en fait de véritablement modifier un procédé industriel, ce qui aura un impact sur le plan économique. L'impact sanitaire et environnemental des produits de substitution doit être évalué. Dans le cas d'une substitution partielle, il faut déterminer la quantité de formaldéhyde dégagée (et donc quantifier l'exposition éventuelle). Dans le cas d'une substitution totale, il faut vérifier que l'impact sanitaire et environnemental du produit de substitution n'est pas supérieur.

La disponibilité des nouvelles matières premières et leur coût sont également des paramètres à prendre en compte afin de limiter l'impact de la substitution sur le rythme de la chaîne de production et sur le coût du produit final. Enfin, la substitution ne doit pas impacter les performances et la qualité du produit final.

Par exemple, pour le cas du formaldéhyde dans les industries du bois, certaines études proposent de le substituer par des liants pétrosourcés (de type isocyanate) ou bien issus de la biomasse. Dans le cas du liant à base d'isocyanate se pose le problème de l'impact environnemental en plus des problèmes de manipulation par les utilisateurs de ce type de

produit. Le problème de disponibilité se pose notamment dans le cas de liants issus de la biomasse.

En conclusion, dans certains secteurs industriels utilisant le formaldéhyde, il n'existe pas à l'heure actuelle de solution rentable sur le plan économique. De plus, à terme, il sera difficile de proposer des solutions de substitution dans tous les secteurs industriels concernés. Dans ce cas, il est nécessaire de mettre en place une solution de traitement de l'air qui permettra de réduire la concentration du formaldéhyde. Différentes solutions sont étudiées à l'heure actuelle. Nous nous intéresserons dans la suite à différentes techniques récupératives ou destructives : l'adsorption et l'oxydation catalytique. Les partenaires du projet CORTEA CAT ont d'ailleurs publié en 2013, dans le journal ChemSusChem, une revue de la littérature disponible concernant les procédés d'adsorption et d'oxydation catalytique/photocatalytique pour l'élimination du formaldéhyde [8].

I. 2. 2. L'adsorption

I. 2. 2. 1. Matériaux carbonés

L'adsorption est le phénomène selon lequel des solides pulvérulents ou poreux retiennent à leur surface des molécules, des ions en phase gazeuse ou liquide [9]. Il faut également prendre en compte l'étape de régénération de l'adsorbant par désorption et la dégradation du polluant. Cette technologie a souvent été étudiée pour l'élimination de divers polluants dans l'air. Pour le formaldéhyde, la plupart des études réalisées se sont intéressées à l'utilisation de matériaux carbonés (charbons actifs et fibres de carbone activé) en tant que matériaux adsorbants [10-18] à cause de leur surface spécifique importante, leurs abondantes micropores et leur prix peu élevé en comparaison avec d'autres matériaux adsorbants [16]. Les paramètres qui ont une influence sur les performances d'adsorption de ces matériaux sont la taille des pores, leur géométrie et la chimie de surface des matériaux carbonés. Certains auteurs ont montré l'effet bénéfique de l'amélioration de la surface

spécifique et du volume poreux sur les performances d'adsorption [10,12]. Une quantité plus importante de sites d'adsorption peut être formée lorsque les propriétés texturales du matériau sont améliorées [10].

B. Virote *et. al.* ont cependant montré que, plus encore que l'amélioration des propriétés texturales, la quantité et la nature des sites d'adsorption en surface du matériau avaient une influence encore plus importante sur les performances d'adsorption [15]. En effet, ils ont préparé des charbons actifs à partir de résidus de café. Ils ont ensuite traité leurs matériaux avec le chlorure de zinc $ZnCl_2$ puis activé sous diazote N_2 ou sous dioxyde de carbone CO_2 . Le matériau activé sous dioxyde de carbone présentait la meilleure surface spécifique et un important volume de pores ($914 \text{ m}^2.g^{-1}$ et $1,010 \text{ cm}^3.g^{-1}$ contre $470 \text{ m}^2.g^{-1}$ et $0,454 \text{ cm}^3.g^{-1}$ pour le matériau activé sous diazote). Ils ont évalué les performances d'adsorption du formaldéhyde à haute concentration (13767 – 74216 ppm). Le matériau activé sous diazote présente une capacité d'adsorption du formaldéhyde de 245 mg.g_c^{-1} qui est presque deux fois supérieure à celle du matériau activé sous dioxyde de carbone (130 mg.g_c^{-1}). Cet effet a été attribué à la présence de fonctions hydrophiles de type O – H, C = O et C – O, favorables à l'adsorption du formaldéhyde, à la surface du charbon actif lorsque le matériau a été activé sous diazote. Dans le cas d'une activation sous dioxyde de carbone, des fonctions hydrophobes de type C – H et C = C, peu favorables à l'adsorption du formaldéhyde ont été détectées à la surface.

La fonctionnalisation de surface par des groupes aminés [13,14] ou oxygénés [17] a donc été étudiée dans la littérature pour l'adsorption de formaldéhyde. Ces fonctions permettent d'améliorer l'affinité du formaldéhyde avec la surface du matériau adsorbant. Par exemple, C. Ma *et. al.* ont réalisé la fonctionnalisation de surface d'un charbon actif avec l'hexaméthylènediamine (HDMA). Ils ont réalisé l'étude des performances d'adsorption de ces matériaux fonctionnalisés à faible concentration en formaldéhyde (2,2 ppm et 30% d'humidité relative à 25°C) et ont montré que le temps de percée, qu'ils ont défini comme le temps où le rapport de la concentration en formaldéhyde sur la concentration initiale vaut

0,10, est grandement amélioré lorsque le charbon actif est fonctionnalisé avec 0,04 g d'hexaméthylènediamine par gramme de carbone (le temps de percée vaut 245 minutes pour le matériau fonctionnalisé alors qu'il est inférieur à cinq minutes pour le matériau non fonctionnalisé). Que le matériau soit fonctionnalisé ou non, le formaldéhyde est adsorbé à la surface du charbon actif par un phénomène de chimisorption. Les expériences de thermo-désorption qu'ils ont réalisées montrent que l'énergie d'adsorption du formaldéhyde est plus importante pour le matériau fonctionnalisé. En effet, la température de désorption du formaldéhyde est plus importante pour le charbon actif fonctionnalisé avec des groupements HDMA (Pic de désorption à 823 K au lieu de 573 K pour le charbon actif non fonctionnalisé). Ceci pourrait être expliqué par une forte interaction entre le formaldéhyde et les groupements HDMA de surface. De plus, il est suggéré que l'introduction de ces groupements amines en surface permet d'améliorer la capacité d'adsorption de ces matériaux grâce à une réaction entre l'amine et le formaldéhyde pour former probablement une imine¹ (les auteurs n'ont cependant pas montré la formation de l'imine en surface).

Parmi tous les matériaux carbonés étudiés, ceux préparés à partir de polyacrylonitrile présentent également de bonnes performances d'adsorption [18]. Selon les auteurs, l'abondance de fonctions azotées pourrait promouvoir l'adsorption du formaldéhyde. Ce matériau présente une surface spécifique et un volume poreux de $378 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de $0,22 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ respectivement et une capacité d'adsorption du formaldéhyde de $14,3 \text{ mg}.\text{g}_c^{-1}$ (L'étude a été réalisée sous un flux continu d'air contenant 20 ppm de formaldéhyde).

Le développement d'une technologie de piégeage du formaldéhyde par adsorption doit prendre en compte de nombreux paramètres. Parmi ceux-là, la présence d'autres composés gazeux (polluants ou non) dans l'air à traiter doit être prise en compte. Parmi ces composés, l'eau est le composé qui est toujours présent quelque soit le lieu, l'activité sur le site, ... Il est donc important d'évaluer l'influence de l'humidité sur les performances d'adsorption des matériaux utilisés.

¹ Composé organique de type $\text{R}_1\text{R}_2\text{CNR}_3$ caractérisé par une double liaison entre le carbone et l'azote

L'humidité a une influence négative sur les performances d'adsorption du formaldéhyde des matériaux carbonés. J. Li *et. al.* [11] ont étudié les performances d'adsorption du formaldéhyde de matériaux carbonés préparés à partir de déchets de noix de coco sous flux continu (expérience de percée) avec une atmosphère contenant de 30 à 80% d'humidité relative à 25°C. La Figure I. 4 montre les courbes de percée du formaldéhyde qu'ils ont obtenues avec un air contenant une certaine humidité relative.

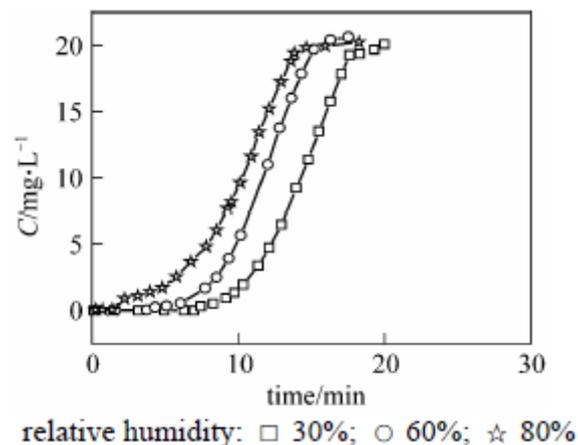


Figure I. 4 : Courbes de percée du formaldéhyde obtenues pour des matériaux carbonés préparés à partir de déchets de noix de coco avec une atmosphère contenant de 30 à 80% d'humidité relative à 25°C [11]

Cette figure montre clairement l'influence négative de l'humidité sur les performances d'adsorption de ce matériau carboné. En effet, plus l'atmosphère est humide, plus le temps de percée du formaldéhyde diminue. La surface du matériau étant hygroscopique, la compétition d'adsorption entre le formaldéhyde et l'eau conduit à une altération des performances d'adsorption du formaldéhyde. Pour contrecarrer cet effet, ces mêmes auteurs ont réalisé la fonctionnalisation de surface de leur matériau carboné par des groupements de type organosilane. Quand l'humidité relative à 25°C passe de 30% à 80%, le temps de percée du formaldéhyde passe de 6,39 à 1,35 minutes pour le matériau non fonctionnalisé (diminution de près de 80%) alors qu'il diminue de 8,28 minutes à 4,47 minutes (diminution

de 46%). La fonctionnalisation de surface par des groupements de type organosilane permet donc d'atténuer l'influence de l'humidité relative sur les performances d'adsorption.

I. 2. 2. 2. Autres matériaux

D'autres matériaux, comme des zéolithes [19-21] ou des silices fonctionnalisées [22,23] ont été envisagés dans la littérature pour l'adsorption du formaldéhyde. S. Srisuda *et. al.* ont montré que les silices mésoporeuses fonctionnalisées avec des groupements amines sont d'excellents candidats pour l'adsorption du formaldéhyde [22]. En effet, ce matériau présente une capacité d'adsorption du formaldéhyde de 1200 mg.g^{-1} alors que le meilleur matériau carboné pour cette application présente une capacité d'adsorption de 245 mg.g^{-1} [15]. Enfin, des auteurs ont montré qu'une zéolithe de type Faujasite peut adsorber 72 mg.g^{-1} de formaldéhyde. Ils ont également montré la forte affinité de ce type de matériau avec le formaldéhyde. L'affinité d'adsorption est directement reliée à la quantité de matière gazeuse adsorbée à faible pression (dont l'évolution est linéaire selon le modèle de Henry [24]) donc plus elle est élevée et plus la quantité de matière gazeuse adsorbée est importante.

A cause de la forte affinité du formaldéhyde avec la surface, ce matériau est, selon ses auteurs, un bon candidat pour l'élimination de faibles concentrations de formaldéhyde.

I. 2. 3. L'oxydation catalytique

L'oxydation catalytique est une technique reconnue comme intéressante dans la littérature pour l'abatement de composés organiques volatils. En effet, elle permet, en présence d'un catalyseur de transformer sélectivement le polluant organique en dioxyde de carbone et en eau à une température plus basse que celle qui serait nécessaire dans le cas d'une oxydation thermique. En fonction de la nature du polluant (présence d'hétéroatomes par exemple), d'autres produits de réaction peuvent apparaître.

Cependant, pour le traitement de l'air industriel ou de l'air intérieur, la gamme de concentration en formaldéhyde trouvée (≤ 1 ppm) nécessite un catalyseur présentant une grande activité et travaillant à la température la plus basse possible pour limiter la consommation énergétique. De plus, il ne faut pas oublier que ce matériau catalytique doit travailler dans des conditions réelles, c'est-à-dire en présence d'autres molécules de l'air, comme l'eau.

Dans la littérature, des matériaux de différentes natures ont été étudiés pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde. Les métaux nobles supportés (platine, palladium, ...) sont considérés comme d'excellents candidats pour ce genre de procédés. Néanmoins, des recherches sont toujours effectuées afin de limiter la quantité de métal noble utilisé et l'étude de l'effet de l'humidité sur les performances catalytiques doit être approfondie.

Le développement de catalyseurs sans métaux nobles, donc moins coûteux, et présentant de bonnes performances catalytique d'oxydation du formaldéhyde à basse température (capable également de résister à l'humidité et aux autres inhibiteurs potentiels présent dans l'air) reste un challenge important pour la recherche.

1. 2. 3. 1. Oxydation catalytique du formaldéhyde avec des métaux nobles supportés

La première fois que l'oxydation du formaldéhyde avec des matériaux catalytiques à base de métaux nobles supportés a été reportée dans la littérature date de 1991 [25]. Les auteurs avaient utilisé des matériaux catalytiques à base de platine, de palladium, de rhodium et de ruthénium supportés sur une cérine CeO_2 . Ils ont reporté que Ru/CeO_2 présentait les meilleures performances catalytiques avec une oxydation totale du formaldéhyde sélective en CO_2 et en H_2O à 200°C ($\text{Ru} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt}$, comparaison à 90% de conversion).

Ces dernières années, l'utilisation du dioxyde de titane (TiO_2 anatase) en tant que support a été particulièrement étudiée [8, 26-30]. C. Zhang *et. al.* ont montré que Pt/TiO_2 présentait les meilleures performances catalytiques [26-28]. Dans leurs conditions de réaction, avec 1% de

platine en poids, la conversion totale du formaldéhyde et sélective en dioxyde de carbone et en eau est obtenue à 20°C alors qu'elle est très limitée pour les autres métaux considérés (cf. Figure I. 5). Les auteurs ont expliqué la très bonne activité de 1% Pt/TiO₂ par une très bonne dispersion de particules nanométriques de platine.

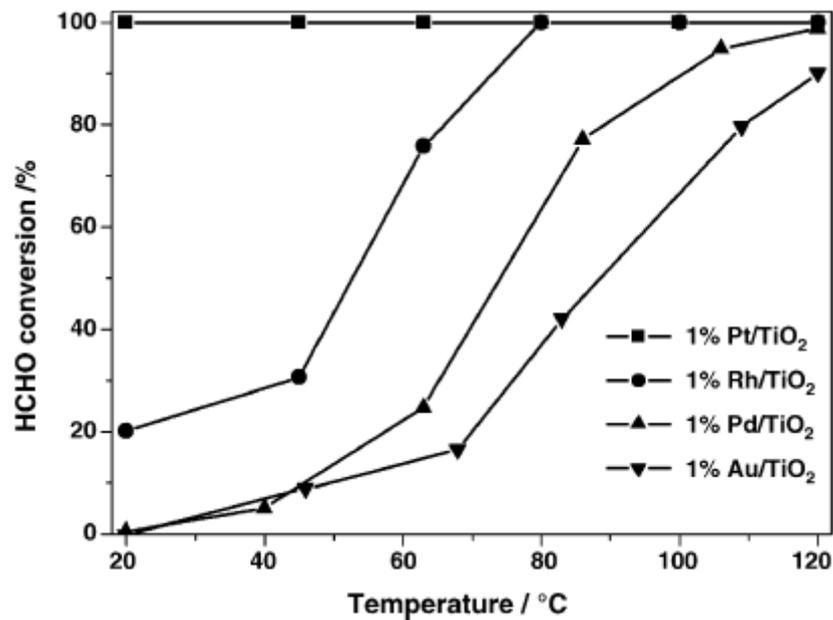


Figure I. 5 : Courbes de conversion du formaldéhyde en fonction de la température obtenues avec des matériaux à base de métaux nobles supportés sur TiO₂ (tiré de l'article de C. Zhang *et.al.* [26])

En se basant sur des études par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, un schéma simplifié de réaction a été proposé pour l'oxydation du formaldéhyde sur un matériau de type platine supporté sur TiO₂ [30]:

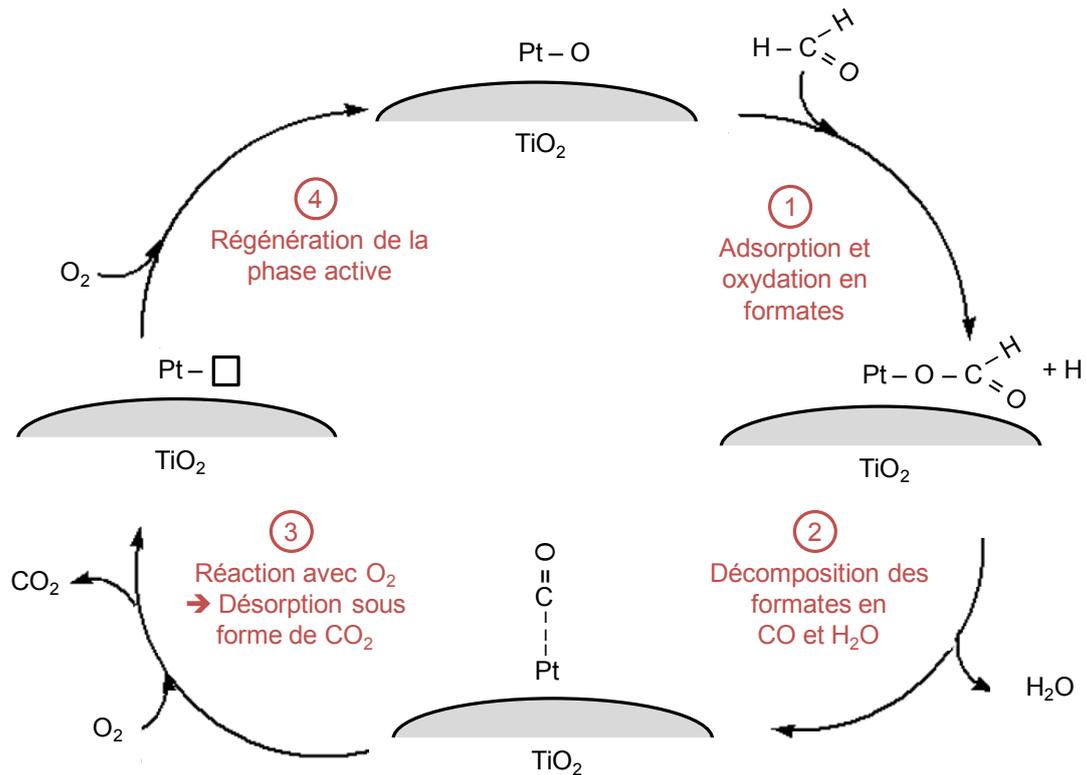


Figure I. 6 : Schéma réactionnel simplifié de l'oxydation du formaldéhyde sur Pt/TiO₂ (inspiré de l'article de H.Chen *et. al.* [30])

Selon ce schéma réactionnel, le formaldéhyde s'adsorbe en surface et se décompose en formiates. Ces espèces en surface se décomposent ensuite en CO (cette étape constitue l'étape limitante) qui sont ensuite oxydées avec le dioxygène de l'air et finalement désorbées en dioxyde de carbone.

Les excellentes performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde de ces matériaux doivent cependant être nuancées par le fait que de grandes quantités de platine sont nécessaires. ($\geq 1\%$ en poids), ce qui limite grandement leur application à grande échelle à cause du prix du platine. Des auteurs se sont donc attelés à préparer des matériaux à base de Pt/TiO₂ en réduisant la teneur en platine. J. X. Peng *et. al.* ont préparé ce type de matériaux avec des teneurs en platine allant de 0,01% à 1% en poids de platine [29]. La Figure I. 7 présente les courbes de conversion du formaldéhyde en fonction de la température qu'ils ont obtenus avec les matériaux à différentes teneurs en platine (0,01 % à

1 % en poids). Il faut tout d'abord souligner qu'avec 1 % de platine, ces auteurs obtiennent des résultats catalytiques inférieurs à ceux de C. Zhang *et. al.* [26]. En effet, C. Zhang *et. al.* présentent une courbe de conversion en fonction de la température telle que le formaldéhyde est converti totalement en dioxyde de carbone à 20°C (GHSV = 50 000 h⁻¹). Ils montrent également qu'une augmentation du débit total conduit à une diminution des performances catalytiques (courbe non montrée ici). J. X. Peng *et. al.* [29] présentent une conversion du formaldéhyde inférieure à 20 % à la même température (GHSV ~ 1.10⁶ h⁻¹) mais cela s'explique aisément par le fait que le débit qu'ils ont employé est bien plus important. Concernant l'influence de la teneur en platine, les performances catalytiques de ce matériau sont améliorées lorsque la teneur en platine augmente jusqu'à 0,6%. En effet, une température de 72°C est nécessaire avec le matériau à 0,1% de platine pour obtenir 50% de conversion du formaldéhyde (T₅₀) alors qu'il suffit d'une température inférieure à 30°C pour obtenir la même conversion avec le matériau à 0,6 % de platine. Au-delà de 0,6 % de platine (1 %), la diminution de la dispersion du platine induit une diminution des performances catalytiques.

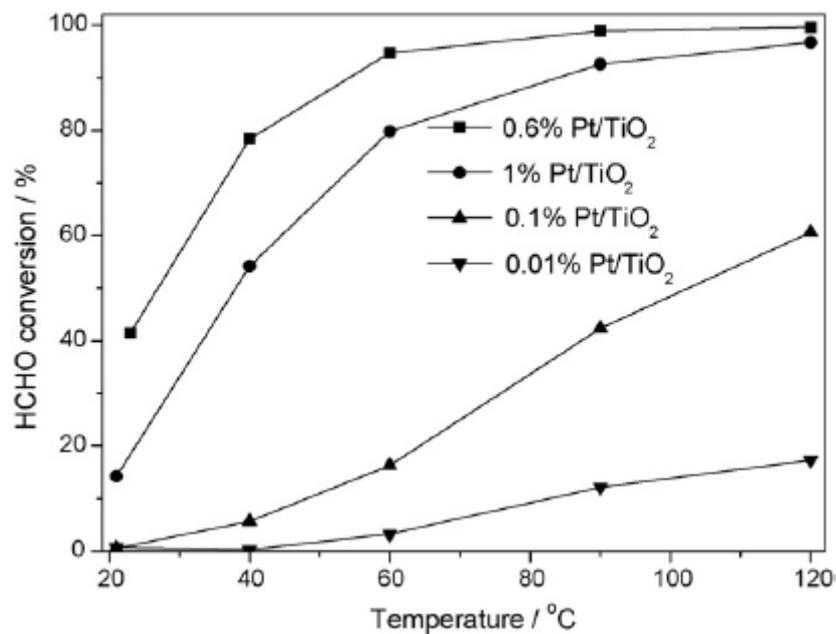


Figure I. 7 : Courbes de conversion du formaldéhyde obtenues pour des matériaux de type Pt/TiO₂ avec une teneur en platine allant 0,01 à 1% en poids (tiré de l'article de J. X. Peng *et. al.* [29])

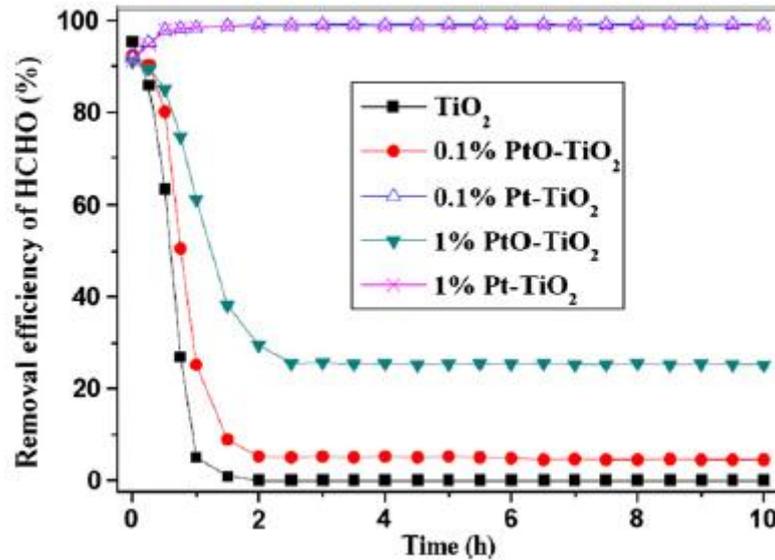


Figure I. 8 : Courbes de conversion du formaldéhyde obtenues pour des matériaux de type Pt/TiO₂ ayant subi ou non un traitement de réduction avec NaBH₄ (humidité relative de 80 %) [31]

L'état d'oxydation du platine est un paramètre important pour les performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde de ces matériaux. Dans cette optique, des auteurs ont proposé dans la littérature diverses méthodes pour la réduction du platine. H. Huang *et. al.* [31] ont préparés un matériau catalytique à base de platine à très faible teneur (0,1% en poids) supporté sur oxyde de titane et en effectuant un traitement de réduction du platine à l'aide de borohydrure de sodium (NaBH₄). A 25°C, ils ont montré que, dans leurs conditions (25°C, 10 ppm HCHO, 50% d'humidité relative), ce matériau présentait une conversion du formaldéhyde stable dans le temps de 99,1% (échantillon 0,1% Pt-TiO₂ sur la Figure I. 8) qui est très proche de celle obtenue avec un matériau de même nature mais avec une teneur en platine dix fois supérieure (1%, échantillon 1% Pt-TiO₂ sur la Figure I. 8). Une dispersion améliorée à faible teneur, une forte interaction entre le support et les nanoparticules de platine, qui facilite probablement le transfert d'électrons et la formation d'oxygènes actifs apporte, selon ces auteurs, un nombre supérieur de sites actifs pour l'oxydation du formaldéhyde.

Ces mêmes auteurs se sont également intéressés à l'influence de l'humidité relative sur les performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde de leur matériau. La Figure I. 9 présente les courbes de conversion du formaldéhyde qu'ils ont obtenues avec 0,1% Pt/TiO₂ avec une atmosphère contenant de 0 à 97,5% d'humidité relative à 25°C.

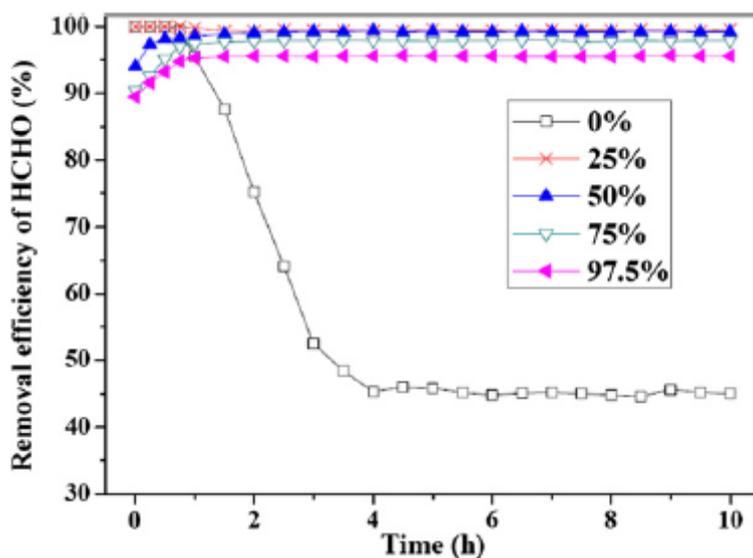


Figure I. 9 : Courbes de conversion du formaldéhyde obtenues avec 0,1% Pt/TiO₂ avec une atmosphère contenant de 0 à 97,5% d'humidité relative à 25°C (GHSV = 80 000 h⁻¹) [31]

L'humidité semble avoir un rôle important pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde à basse température sur ce matériau. En effet, une désactivation progressive pendant 4h est observée lorsque l'atmosphère ne contient pas d'humidité (la conversion du formaldéhyde est de 100% en début d'expérience et atteint 45% après 4h) alors que la conversion du formaldéhyde reste stable et proche de 100% lorsque l'air contient 25% et 50% d'humidité relative à 25°C. Au-delà de 50%, la conversion du formaldéhyde se stabilise à ~ 95%. Les auteurs expliquent qu'un mécanisme similaire à celui qui a été montré pour l'oxydation du monoxyde de carbone par des catalyseurs à base d'or, dans lequel l'humidité permet l'activation de l'oxygène et la décomposition des carbonates en surface, pourrait être mis en jeu lors de l'oxydation du formaldéhyde sur Pt/TiO₂.

C. Zhang et al. [32] précisent que le sodium pourrait avoir un effet promoteur sur les performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde des matériaux de type Pt/TiO₂. Ils ont préparé des matériaux de type Na-Pt/TiO₂ par imprégnation d'une poudre de TiO₂ anatase commerciale avec une solution aqueuse contenant du chlorure de platine PtCl₄ et du carbonate de sodium. Après séchage, leur matériau a été calciné à 400°C sous air pendant 2h et réduit sous hydrogène à 300°C pendant 30 minutes. Dans leurs conditions de test, ils ont montré que les matériaux contenant du sodium permet d'améliorer grandement les performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde (cf. Figure I. 10). Les auteurs ont proposé que l'oxydation du formaldéhyde s'effectue sur des sites Pt-O(OH)_x-Na sur lesquels le formaldéhyde est dégradé en dioxyde de carbone par une réaction de surface entre les espèces formiates et hydroxyles à température ambiante (et non plus *via* le mécanisme de la Figure I. 6). Ces espèces hydroxyles sont régénérées grâce à l'eau présente dans l'atmosphère et permettrait ainsi une nette amélioration des performances catalytiques à basse température.

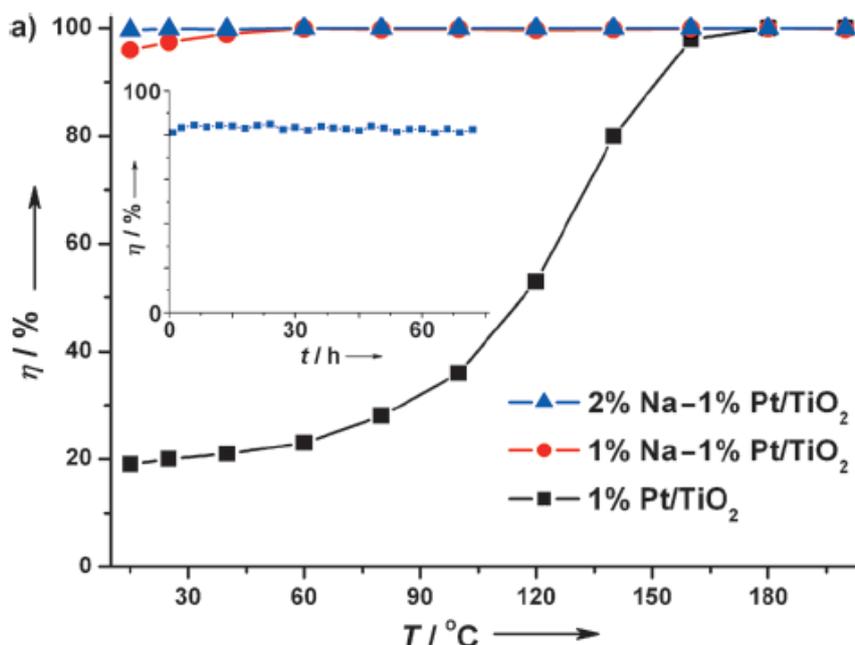


Figure I. 10 : Conversions du formaldéhyde en fonction de la température obtenues avec des matériaux de type x% Na-1% Pt/TiO₂ (GHSV = 120 000 h⁻¹, 600 ppm HCHO, RH = 50%) [32]

La recherche s'est également orientée vers l'utilisation d'autres métaux nobles et d'autres supports que le platine et le dioxyde de titane pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde. Depuis quelques années, de nombreuses études ont porté sur l'utilisation de catalyseurs à base d'or supporté [33-37]. Récemment, S. Colussi *et. al.* ont étudié l'influence du support utilisé (CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2) sur les performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde de catalyseurs de type platine supporté [38]. Dans leurs conditions de test (25°C , 100 ppm HCHO + 500 ppm H_2O + 20 % O_2/N_2), ils ont montré que les performances catalytiques les meilleures étaient obtenues lorsque le dioxyde de titane était employé en tant que support et ont expliqué que le support doit avoir les propriétés suivantes :

- Une bonne capacité d'adsorption et une grande surface spécifique pour optimiser la concentration d'intermédiaires réactionnels en surface et pour garantir une bonne accessibilité aux sites actifs également ;
- Une forte affinité avec l'eau pour permettre une bonne hydroxylation en surface pour promouvoir l'adsorption et l'oxydation du formaldéhyde ;
- Des propriétés d'oxydoréduction qui favorisent une bonne dispersion du platine et une interaction métal-support appropriée.

B. B. Chen *et. al.* ont étudié les performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde d'un matériau de type $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ par spectroscopie DRIFT [39]. Les résultats qu'ils ont obtenus suggèrent le rôle très important des groupements hydroxyles de surface dans l'oxydation partielle du formaldéhyde sous forme de formiates.

L'utilisation de silices commerciales ($\sim 400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et préparées au laboratoire (type SBA-15, $\sim 800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) en tant que support de catalyseur à base de platine supporté (1 %pds) a également été étudiée dans la littérature [40]. L'amélioration des propriétés texturales de ce type de support n'est pas, dans leurs conditions de test (sans humidité), le facteur qui influence le plus les performances catalytiques. En effet, la silice présentant la meilleure performance catalytique d'oxydation du formaldéhyde est la silice commerciale présentant la surface spécifique la plus faible ($\sim 380 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, cf. Figure I. 11). Les auteurs ont relié la

meilleure performance du catalyseur Pt/SiO₂ à la taille des particules de platine qui est plus petite dans le cas de ce catalyseur.

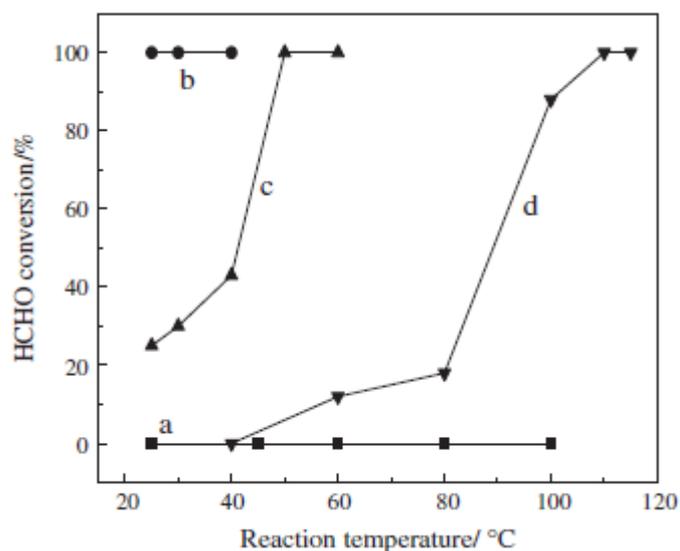


Figure I. 11 : Courbes de conversion du formaldéhyde en fonction de la température obtenues avec une silice commerciale (Type Degussa AEROSIL, ~ 380 m².g⁻¹) (a), avec des matériaux de type Pt/SiO₂ (Degussa Aerosil) (b), Pt/SBA-15 (~ 800 m².g⁻¹), Pt/SiO₂ (Qingdao Haiyang Chemical Co., ~ 400 m².g⁻¹) (d) [40]

Le Tableau I. 1 reprend l'ensemble des résultats catalytiques de la littérature cités dans cette sous-partie.

Tableau I. 1 : Données concernant l'oxydation totale du formaldéhyde avec des métaux nobles supportés issues de la littérature

Catalyseur	Quantité	Conditions	GHSV	T ₅₀ (°C) (ou C _{HCHO} (T) ¹)	Réf.
Ru/CeO ₂				< 150	
Pd/CeO ₂				< 150	
Rh/CeO ₂		900 ppm		< 150	
Pt/CeO ₂		HCHO, 160		< 150	
Ir/CeO ₂	1 mL	ppm methanol,	20 000 h ⁻¹	207	[25]
Ru/ZrO ₂		18 % H ₂ O, 5 %		188	
Ru/Al ₂ O ₃		pds de métal		210	
Ru/zéolithe				212	
Ru/TiO ₂				238	
1 % Pt/TiO ₂				< 20	
1 % Rh/TiO ₂	-	100 ppm HCHO	50 000 h ⁻¹	55	[26]
1 % Pd/TiO ₂				70	
1 % Au/TiO ₂				85	
1 % Pt/TiO ₂	-	100 ppm HCHO + 20 % O ₂ /He; 50 mL.min ⁻¹ ; 25°C	50 000 h ⁻¹ 100 000 h ⁻¹ 200 000 h ⁻¹	100 % (25°C) 97 % (25°C) 60 % (25°C)	[27]
TiO ₂				0 % (120°C)	
1 % Pt/TiO ₂		100 ppm HCHO		100 % (20°C)	
1 % Rh/TiO ₂	-	+ 20 % O ₂ /He;	50 000 h ⁻¹	50°C	[28]
1 % Pd/TiO ₂		50 mL.min ⁻¹		70°C	
1 % Au/TiO ₂				90°C	

0,6 % Pt/TiO ₂				25°C	
0,6 % Pt/SiO ₂				50°C	
0,6 % Pt/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂		100 mg.m ⁻³		> 120°C	
0,6 % Pt/Ce _{0,2} Zr _{0,8} O ₂	0,25 g	HCHO + 22 % O ₂ /N ₂ ; 1200 mL.min ⁻¹	300 000 cm ³ .g ⁻¹ .h ⁻¹	> 120°C	[29]
1% Pt/TiO ₂				40°C	
0,1% Pt/TiO ₂				100°C	
0,01% Pt/TiO ₂				> 120°C	
0,12 % Pt/TiO ₂		50 ppm HCHO		45°C	
ordonné		+ O ₂ /N ₂ ;	30 000		
0,4 % Pt/TiO ₂ anatase	0,2 g	HR ² = 35 %;	cm ³ .g ⁻¹ .h ⁻¹	50°C	[30]
0,4 % Pt/P25		100 mL.min ⁻¹		85°C	
0,1 % PtO/TiO ₂		10 ppm HCHO;		8 % (25°C)	
1 % PtO/TiO ₂	0,5 g	HR = 50 %; 1	80 000 h ⁻¹	100 % (25°C)	
0,1 % Pt/TiO ₂		L.min ⁻¹ ; 25°C		30 % (25°C)	[31]
1 % PtO/TiO ₂				100 % (25°C)	
1 % Pt/TiO ₂		600 ppm		110°C	
1 % Na-1 % Pt/TiO ₂	-	HCHO;	120 000 h ⁻¹	< 20°C	[32]
2 % Na-1 % Pt/TiO ₂		HR = 50 %;		< 20°C	
		50 mL.min ⁻¹			
CeO ₂				200°C	
0,26 % Au/CeO ₂				160°C	
0,34 % Au/CeO ₂	200 mg	0,06 % HCHO/air	32 000 cm ³ .g ⁻¹ .h ⁻¹	145°C	[33]
0,70 % Au/CeO ₂				100°C	
0,85 % Au/CeO ₂				85°C	
FeO _x		6,25		205°C	
0,73 % Au/FeO _x	0,2 g	mg _{HCHO} /m ³ ; 180	54 000	200°C	[34]
2,52 % Au/FeO _x		mL.min ⁻¹	cm ³ .g ⁻¹ .h ⁻¹	100°C	

4,85 % Au/FeO _x				50°C	
7,10 % Au/FeO _x				35°C	
CeO ₂ ³ (80 nm)				245°C	
CeO ₂ ³ (130 nm)				300°C	
1 % Au/CeO ₂ ³ (80 nm)	200 mg	0,06 %	6,6 x 10 ⁴	60°C	[35]
% Au/CeO ₂ ³ (130 nm)		HCHO/air	cm ³ .g ⁻¹ .h ⁻¹	75°C	
% Au/CeO ₂ ³ (280 nm)				75°C	
% Au/CeO ₂ (DP ⁴ urée)		80 ppm HCHO ;		< 25°C	
1 % Au/CeO ₂ (DP NaOH)	0,25 g	HR = 50 % ; 100 mL.min ⁻¹	34 000 h ⁻¹	40°C	[36]
1 % Au/FeO _x	0,19 g	80 ppm HCHO ; HR = 50 %	68 200 h ⁻¹	-	[37]
1 % Pt/TiO ₂		100 ppm		20 % (25°C)	
1 % Pt/CeO ₂		HCHO; 500		38 % (25°C)	[38]
1 % Pt/ZrO ₂	-	ppm H ₂ O; 300	-	58 % (25°C)	
1 % Pt/Al ₂ O ₃		mL.min ⁻¹ ; 25°C		62% (25°C)	
Al ₂ O ₃		80 ppm HCHO; HR = 50 %; 100		0 %	
0,25 % Au/Al ₂ O ₃	0,25 g	mL.min ⁻¹ ;	34 000 h ⁻¹	40 %	[39]
0,50 % Au/Al ₂ O ₃		température		90 %	
1 % Au/Al ₂ O ₃		ambiante		100 %	
1 % Pt/SiO ₂		300 ppm		< 20°C	
1 % Pt/SBA-15	0,2 g	HCHO ; 100 mL.min ⁻¹	30 000 cm ³ .g ⁻¹ .h ⁻¹	40°C	[40]

¹ Conversion du formaldéhyde à une température donnée (indiquée dans le cas de tests de stabilité à une température donnée) ; ² Humidité relative ; ³ Céline macroporeuse ordonnée en trois dimensions ; ⁴ Préparé par déposition - précipitation

1. 2. 3. 2. Oxydes de métaux de transition pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde

Le coût élevé et la raréfaction des ressources en métaux nobles sont souvent des freins à leur application à grande échelle. Le développement de matériaux catalytiques sans métaux nobles mais présentant de bonnes performances d'oxydation du formaldéhyde est donc devenu un véritable challenge. Foster et Masel sont les premiers à avoir reporté l'utilisation de catalyseurs sans métaux nobles pour l'oxydation catalytique totale du formaldéhyde en dioxyde de carbone et en eau [41]. Un oxyde de nickel a été utilisé puisqu'il avait déjà montré ses excellentes performances pour l'oxydation catalytique du monoxyde de carbone. Il a été montré que ce matériau était une phase active d'intérêt pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde mais que le processus est complexe. De plus, le dioxyde de carbone produit pendant l'oxydation peut réagir avec la surface pour former des carbonates.

Les oxydes de métaux de transition les plus étudiés dans la littérature pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde sont les oxydes de manganèse à cause de leur faible volatilité et leur faible toxicité. De nombreuses structures cristallographiques d'oxydes de manganèse existent (α - MnO_2 , β - MnO_2 , α - Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Mn_5O_8 , MnO , ...). Au sein de ces structures, le manganèse peut exister sous différents états d'oxydation (+II à +IV). Un traitement thermique sous air entraîne un changement de structure de l'oxyde de manganèse. A basse température, MnO_2 est stabilisé. Entre 500°C et 600°C, MnO_2 est converti en Mn_2O_3 alors que MnO_2 est transformé en Mn_3O_4 à une température supérieure à 890°C.

Sekine *et. al.* furent les premiers à utiliser un oxyde de manganèse pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde [42]. Ils ont développé un panneau constitué de particules de charbon actif et d'oxydes de manganèse qui permet la conversion du formaldéhyde en dioxyde de carbone à température ambiante. Il a permis la réduction de la concentration de formaldéhyde en air intérieur de 0,21 ppm à 0,04 ppm ; il a été testé dans des habitations nouvellement construites au Japon entre Mai 1998 et Janvier 1999 et a montré des résultats prometteurs. Sekine a également testé les performances d'élimination du formaldéhyde en

conditions statiques de divers oxydes (Ag_2O , PdO , CoO , TiO_2 , CeO_2 , MnO_2 et Mn_3O_4) et a montré que le dioxyde de manganèse présente la meilleure réactivité [43].

Il a également été montré le rôle important de la morphologie et de la structure de l'oxyde de manganèse sur ses performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde. D'une part, Sekine a montré qu'avec le dioxyde de manganèse présentant une surface spécifique de $163 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (masse $\sim 0,1 \text{ g}$), la conversion du formaldéhyde est deux fois plus importante [43]. D'autre part, X. Tang *et al.* ont préparé un oxyde de manganèse organisé sous forme de tamis moléculaire octaédrique (appelé cryptomélane ou K-OMS-2) [44]. Ils ont montré que la conversion totale du formaldéhyde en dioxyde de carbone et en eau est possible à 80°C avec K-OMS-2 alors qu'une température de 100°C est nécessaire pour leur oxyde de manganèse de référence qu'ils ont préparé dans des conditions similaires. En ajustant la température à laquelle est effectuée la synthèse, H. Tian *et al.* [45] ont préparé des oxydes de manganèse de type cryptomélane de différentes morphologies (nanoparticules ou nanofils). Les courbes de rendement en dioxyde de carbone en fonction de la température qu'ils ont obtenues avec leur cryptomélane sous forme de nanoparticules (symboles pleins sur le graphe) ou sous forme de nanofils (symboles vides sur le graphe) sont présentées en Figure I. 12. Avec le matériau sous forme de nanofils, la conversion du formaldéhyde en dioxyde de carbone est nulle à 20°C et n'est que de 10% à 100°C alors que pour le matériau sous forme de nanoparticules, le rendement en dioxyde de carbone est de 12% à 20°C et atteint 64% à 100°C . Toutes ces données montrent bien l'influence de la morphologie de l'oxyde de manganèse employé sur ses performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde.

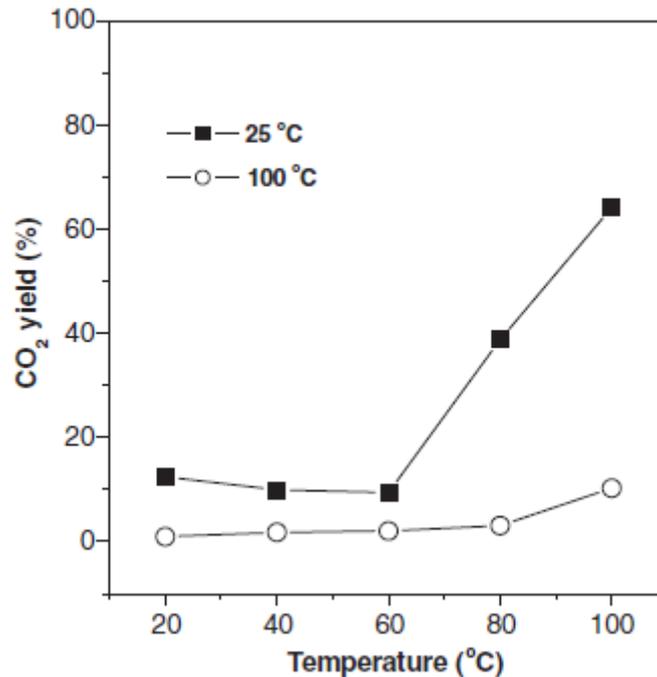


Figure I. 12 : Evolution du rendement en CO₂ en fonction de la température obtenue lors du test catalytique d'oxydation du formaldéhyde de matériaux de type cryptomélane sous forme de nanoparticules (symboles pleins) ou de nanofils (symboles vides) [45]

Des auteurs ont également montré l'influence de l'état d'oxydation du manganèse. J. Quiroz Torres *et. al.* ont préparé des oxydes de manganèse par précipitation de nitrate de manganèse en solution aqueuse contenant de l'hydroxyde de sodium et en présence d'un agent surfactant, le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) [46]. Après calcination, le solide a subi un traitement en solution aqueuse d'acide sulfurique. Ils ont montré qu'en plus de l'amélioration de la surface spécifique (due à la création d'une mésoporosité), l'amélioration du degré d'oxydation du manganèse suite au traitement en milieu acide permettait une amélioration des performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde. En effet, le formaldéhyde est converti totalement à 145°C avec l'oxyde de manganèse mésoporeux qui a subi un traitement acide (qui présente des propriétés d'oxydoréduction améliorées et un degré d'oxydation du manganèse plus élevé) alors qu'il faut atteindre 165°C pour le même matériau simplement calciné sous air dans leurs conditions de tests.

Dans la littérature sont également reportés des articles qui proposent l'utilisation d'oxydes de manganèse supportés sur différents supports pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde

[47,48]. Des supports de différentes natures ont été utilisés (alumine [47] et matériau carboné [48]). M. C. Alvarez-Galván *et. al.* ont préparé un matériau de type $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (~ 18% en poids de manganèse) et ont montré que la conversion totale d'un mélange formaldéhyde/méthanol était atteinte à 220°C. Ils ont également montré que l'état d'oxydation du manganèse en surface était élevé ($\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$). J. Miyawaki *et. al.* ont préparés des catalyseurs hybrides pour l'oxydation du formaldéhyde par imprégnation d'oxydes de manganèse dans l'éthanol avec l'acétate de manganèse comme précurseur sur des nanofibres de charbon actif préparées à partir de polyacrylonitrile (0,5 à 20% de MnO_2 en poids). Ils ont montré que le matériau à 5% en poids de MnO_x présente une capacité d'élimination du formaldéhyde remarquable, deux fois supérieure à celle du charbon actif sans oxyde de manganèse à température ambiante (en présence ou non d'humidité dans le mélange réactionnel). Un effet de synergie entre le support carboné et l'oxyde de manganèse est avancé pour expliquer les bonnes performances de ces matériaux. Au-delà d'une teneur de 5% en poids, le blocage des pores du support par l'oxyde de manganèse permet d'expliquer la diminution des performances de cette classe de matériaux.

L'incorporation de cérine CeO_2 à un oxyde de manganèse MnO_x pour former une solution solide $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ a également été étudiée [49,50] et il a été proposé que l'activation de l'oxygène moléculaire est facilitée grâce à une amélioration du transfert de l'oxygène grâce à la cérine [51]. X. Tang *et. al.* [49] ont préparé des matériaux de type $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ ($\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Ce}) = 50 \%$) par voie sol-gel, par coprécipitation et par une méthode de coprécipitation modifiée. Les évolutions des conversions du formaldéhyde en fonction de la température obtenues avec des matériaux de type $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ de l'article de X. Tang *et. al.* [49] préparés par voie sol-gel (SG), par coprécipitation (CP), et par coprécipitation modifiée (MP) et calcinés à 773K sont présentées en Figure I. 13. Les performances catalytiques du matériau préparé par coprécipitation modifiée sont bien meilleures. En effet, une température de 80°C est nécessaire pour atteindre 50% de conversion du formaldéhyde alors qu'il faut atteindre une température de 140°C et 160°C pour les matériaux préparés par

coprécipitation et par voie sol-gel respectivement. Les analyses qu'ils ont réalisées ont montré que la méthode de coprécipitation modifiée permet d'obtenir une quantité plus importante d'espèces Mn^{4+} et d'oxygènes de réseau en surface, ce qui permet une amélioration de l'activité catalytique d'oxydation du formaldéhyde de ces matériaux.

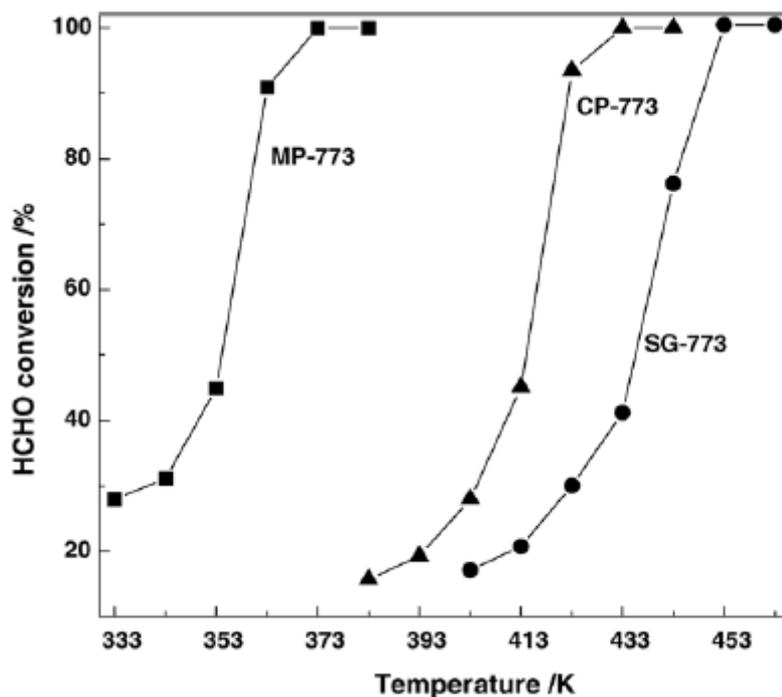


Figure I. 13 : Conversions du formaldéhyde en fonction de la température obtenues avec des matériaux de type MnO_x-CeO_2 préparés par voie sol-gel (SG), par coprécipitation (CP), et par coprécipitation modifiée (MP) et calcinés à 773K
(580 ppm HCHO, $21\ 000\ mL.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$) [49]

Récemment, J. Quiroz Torres *et. al.* ont étudié l'influence d'un traitement acide sur les performances catalytiques de matériau de type MnO_x-CeO_2 sur leurs performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde [52]. Ce traitement n'a aucun effet lorsque la teneur en manganèse n'excède pas 50 % (limite de solubilité du manganèse dans la cérine). Ils ont d'ailleurs montré que, parmi les échantillons calcinés, les oxydes de manganèse et de cérium présentent des performances catalytiques meilleures que les oxydes purs. Le traitement acide permet un accès à la porosité primaire et permet d'obtenir un meilleur degré

d'oxydation du manganèse grâce à une réaction de dismutation. Les performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde de l'oxyde de manganèse pur après traitement acide sont améliorées d'un facteur cinq (le formaldéhyde est converti à 100°C) et la vitesse de réaction intrinsèque par un facteur 1,4.

Tableau I. 2 : Données concernant l'oxydation totale du formaldéhyde avec des oxydes de métaux de transition issues de la littérature

Catalyseur	Quantité	Conditions	GHSV	T ₅₀ (°C) (ou C _{HCHO} (T))	Réf.
Charbon actif + MnO ₂	-	[HCHO] ~ 1 ppm; 0,03-0,06 m ³ .h ⁻¹	-	-	[42]
Ag ₂ O					
PdO					
CuO					
CoO					
ZnO					
Fe ₂ O ₃					
TiO ₂	0,5 g	[HCHO] ~ 1 ppm	-	-	[43]
La ₂ O ₃					
WO ₃					
CeO ₂					
V ₂ O ₅					
Mn ₃ O ₄					
MnO ₂					
K-OMS-2 MnO _x	200 mg	0,01 % HCHO; 80 mL.min ⁻¹	-	70°C 75°C	[44]
K-OMS2 (nanoparticules)	200 mg	460 ppm HCHO ; 50 mL.min ⁻¹	20 000 cm ³ .g ⁻¹ .h ⁻¹	80°C	[45]

K-OMS2 (nanofils)				> 100°C	
18,2 % Mn/Al ₂ O ₃				200°C	[47]
0,4 % Pd- 18,2 % Mn/Al ₂ O ₃	-	6,68 g _{HCHO} .m ⁻³ ; 200 mL.min ⁻¹	-	60°C	
5 % Mn/nanofibres de carbone		20 ppm HCHO ;		-	[48]
20 %	50 mg	HR = 90 % ; 100 mL.min ⁻¹	-	-	
Mn/nanofibres de carbone				-	
MnO _x – CeO ₂ (50 % Mn / 50 % Ce) préparé par :		580 ppm HCHO ;			[49]
Coprécipitation	200 mg	2,4 % H ₂ O ; 100 mL.min ⁻¹	21 000 cm ³ .g ⁻¹ .h ⁻¹	140°C	
Coprécipitation modifiée				80°C 160°C	
Voie sol-gel					
MnO _x -CeO ₂				225°C	[50]
0 % Mn					
10 % Mn	200 mg	580 ppm HCHO ;	30 000	150°C	
50 % Mn		100 mL.min ⁻¹	cm ³ .g ⁻¹ .h ⁻¹	110°C	
80 % Mn				90°C	
100 % Mn				75°C	
Ag/SiO ₂				140°C	[51]
Ag/CeO ₂ /SiO ₂	145 mg	18 000 ppm	69 000	128°C	
Ag/MnO _x /SiO ₂		HCHO; 10 L.h ⁻¹	cm ³ .g ⁻¹ .h ⁻¹	142°C	
Ag/CeO ₂ -MnO _x /SiO ₂				130°C	
CeO ₂ -MnO _x calcinés	200 mg	400 ppm HCHO;	30 000		[52]

0 % Mn	100 mL.min ⁻¹	cm ³ .g ⁻¹ .h ⁻¹	10 % (100°C)
20 % Mn			25 % (100°C)
40 % Mn			23 % (100°C)
60 % Mn			23 % (100°C)
100 % Mn			15 % (100 °C)
CeO ₂ -MnO _x			
traités à l'acide			
0 % Mn			0 % (100°C)
20 % Mn			10 % (100°C)
40 % Mn			18 % (100°C)
60 % Mn			45 % (100°C)
100 % Mn			68 % (100°C)

1. 2. 3. 3. Métaux nobles supportés sur oxydes de métaux de transition pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde

La littérature s'est également intéressée à l'utilisation d'oxydes de métaux de transition en tant que dopant de métaux nobles pour l'oxydation du formaldéhyde. M. Alvarez-Galvan *et al.* [53,54] se sont intéressés à l'utilisation de matériaux de type Pd-Mn/Al₂O₃ en oxydation catalytique du formaldéhyde. Ils ont montré qu'avec simplement 0,1% de palladium, la température de light-off diminuait de 220°C à 90°C. Avec 0,4% en palladium, le formaldéhyde peut même être converti à température ambiante. Cette amélioration des performances catalytiques a été attribuée à un effet de synergie entre le manganèse et le palladium.

X. Tang *et al.* [55,56] ont montré que des matériaux à base d'argent ou de platine supporté sur un oxyde mixte MnO_x-CeO₂ présente une très bonne activité catalytique d'oxydation du formaldéhyde à basse température. Le formaldéhyde peut être converti totalement à une température inférieure à 100°C avec Ag/MnO_x-CeO₂. Ce résultat a été expliqué par une

bonne activation de l'oxygène moléculaire grâce à un transfert d'atomes d'oxygène de CeO_2 vers Ag_2O via MnO_x (voir Figure I. 14).

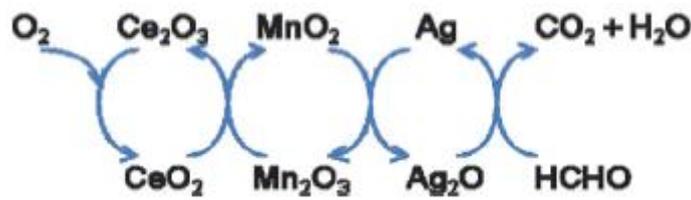


Figure I. 14 : Activation de l'oxygène moléculaire lors de l'oxydation du formaldéhyde avec $\text{Ag/MnO}_x\text{-CeO}_2$ [56]

Avec un matériau de type $\text{Pt/MnO}_x\text{-CeO}_2$, le formaldéhyde peut être converti à température ambiante [55]. En effet, les particules de platine sont des sites actifs qui permettent l'adsorption du formaldéhyde alors que l'activation de l'oxygène moléculaire est réalisée à la surface du support. Le dopage au platine de catalyseurs de type cryptomélane a un effet sur l'activité à basse température alors que la conversion totale est atteinte à la même température avec ou sans platine (120°C) [57]. Plus récemment, les performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde de matériaux de type Pt/MnO_2 avec différentes morphologies de MnO_2 ont été étudiées [58]. La teneur optimale en platine (de façon à obtenir les meilleures performances catalytiques possibles) était de 2%. Avec cette teneur et un MnO_2 sous forme de « nid », les auteurs ont montré qu'il était possible de convertir totalement le formaldéhyde à 70°C alors qu'une température de 200°C est nécessaire sans métal noble. La bonne dispersion des nanoparticules de platine et l'effet de synergie entre ces dernières et l'oxyde de manganèse semble être à l'origine de la bonne activité catalytique d'oxydation du formaldéhyde de ces matériaux.

1. 3. Objectifs de la thèse

Dans ce chapitre, il a été tout d'abord montré qu'une exposition à un air contenant du formaldéhyde peut avoir des effets dramatiques sur la santé humaine même lorsque la concentration de ce polluant est très faible (inférieure au ppm). Parmi toutes les solutions envisagées pour limiter l'exposition au formaldéhyde, le choix a été fait, pour ce travail de thèse, de se concentrer sur l'oxydation catalytique pour transformer ce polluant en dioxyde de carbone et en eau qui sont des molécules non toxiques.

Dans la littérature, les matériaux employés pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde sont de deux types. Premièrement, les auteurs se sont intéressés à des matériaux de type métaux nobles supportés [8]. Différents supports et différentes phases actives ont été étudiés. Le platine supporté sur dioxyde de titane présente les meilleures performances catalytiques [26,28]. En effet, dans certaines conditions, le formaldéhyde est converti totalement et sélectivement en dioxyde de carbone à la température ambiante. Il a été montré que plusieurs paramètres ont une influence sur les propriétés catalytiques de cette classe de matériaux. Concernant la phase active, une bonne dispersion du platine couplée à un degré d'oxydation proche de celui du platine métallique permet une amélioration significative des performances catalytiques [29]. Les propriétés de surface du matériau sont également importantes. En effet, les groupements hydroxyles de surface permettent l'oxydation partielle du formaldéhyde en espèces formiates qui sont ensuite converties en dioxyde de carbone et en eau par la phase active [38,39]. L'humidité, qui permet une régénération de ces sites hydroxyles en surface, a un effet positif sur les performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde de ce genre de matériaux.

Ce travail de thèse est inscrit au sein du projet CORTEA CAT financé par l'ADEME. L'un des objectifs de ce projet est de développer des matériaux peu onéreux et efficaces à basse température pour l'oxydation du formaldéhyde. Le principal inconvénient des métaux nobles supportés est le coût élevé de la phase active. En conséquence, pour ce travail de thèse, le choix a été fait de s'intéresser à des matériaux à base d'oxydes de métaux de transition

moins onéreux. Parmi tous ceux étudiés dans la littérature, les oxydes de manganèse sont les matériaux les plus intéressants pour ce type d'application. Plusieurs paramètres influencent leurs performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde. Tout d'abord, l'oxyde de manganèse doit posséder un degré d'oxydation le plus élevé possible. En effet, la réaction s'effectue selon un mécanisme d'oxydoréduction dans lequel le formaldéhyde est oxydé alors que le manganèse est réduit simultanément. La régénération de la phase active est réalisée grâce au dioxygène de la phase gazeuse [52]. Les études de la littérature se sont donc intéressées à des matériaux de type MnO_2 possédant un degré d'oxydation du manganèse qui s'approche de +IV et de bonnes propriétés d'oxydoréduction [43]. Il a également été montré que les propriétés texturales de ce type de matériau influencent grandement leurs performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde [43]. Des oxydes de manganèse présentant des propriétés texturales améliorées ont donc été étudiés. Parmi tous ces matériaux, il a été montré que l'oxyde de manganèse de type cryptomélane, qui est un oxyde de manganèse sous forme de tunnels nanométriques, qui possède un degré d'oxydation du manganèse de l'ordre de 3,6 et qui présente une surface spécifique pouvant atteindre $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, présente des performances catalytiques intéressantes [44,45].

Quelques études se sont intéressées à l'utilisation d'oxydes de manganèse supportés en oxydation catalytique du formaldéhyde mais elles ne sont pas majoritaires [47,48]. Un effet de synergie entre les propriétés du support et une phase active à base d'oxyde de manganèse pourrait cependant être envisagé comme cela a été démontré dans le cas des métaux nobles supportés. Une partie de ce travail de thèse a donc été consacrée au développement de ce type de matériaux, à leur caractérisation et à l'évaluation de leurs propriétés catalytiques d'oxydation du formaldéhyde.

Le choix du support s'est orienté vers l'utilisation d'une silice mésoporeuse de type SBA-15 [59]. Ce matériau, bien connu de la littérature, est en fait une silice amorphe qui s'arrange sous la forme de canaux hexagonaux mésoporeux dont le diamètre peut facilement être ajusté. Elle contient également un réseau de micropores dans les murs qui permettent une

interconnexion des mésopores [60]. Ce matériau présente une surface spécifique pouvant atteindre $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et un volume poreux de l'ordre de $1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Ces propriétés texturales pourraient permettre la dispersion d'une quantité importante de particules d'oxydes de manganèse au sein de la porosité.

Pour optimiser la dispersion du manganèse au sein de la porosité, deux approches distinctes ont été envisagées. Premièrement, la préparation d'oxydes de manganèse supportés sur silice SBA-15 a été étudiée. Une méthode appelée « deux solvants » a été utilisée. Cette méthode permet, selon la littérature, une infiltration majoritaire du précurseur dans le support silicique [61,62]. La silice SBA-15 est un matériau dont la surface est hydrophile. Dans la méthode « deux solvants », elle est immergée dans un solvant hydrophobe, l'hexane, qui s'infiltré par capillarité dans les canaux de la silice. Une solution aqueuse contenant le précurseur de manganèse est ensuite ajoutée (le volume de cette solution correspond au volume poreux de la silice mesuré par physisorption d'azote à 77 K). Cette solution va progressivement remplacer l'hexane au sein de la porosité du support et sera confinée en son sein. L'influence de plusieurs paramètres, dont la teneur en manganèse, sur les propriétés physico-chimiques et sur les performances catalytiques a été étudiée. Pour comparaison, des oxydes de manganèse supportés sur silice SBA-15 ont également été préparés par imprégnation dans l'eau. Le degré d'oxydation du manganèse, un des paramètres importants pour les performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde, peut être contrôlé en ajustant la température de calcination du matériau. L'influence de ce paramètre a donc également été étudiée. Les résultats et discussion de cette étude sont reportés dans le chapitre III de ce manuscrit.

L'autre méthode employée pour optimiser l'infiltration des précurseurs de manganèse dans la porosité de la silice SBA-15 a été l'infiltration à l'état fondu [63]. Le précurseur est mis en contact avec la silice mésoporeuse à une température telle qu'il se trouve à l'état fondu (à une température légèrement supérieure à sa température de fusion). Encore une fois, l'influence de la teneur en manganèse et de la température de calcination du matériau ont

été étudiées. Dans le but de former des particules d'oxydes de manganèse de petite taille et bien dispersées dans la porosité, l'imprégnation a été réalisée de deux façons différentes. Elle a été réalisée tout d'abord sur une silice mésoporeuse après élimination de l'agent structurant carboné et qui présente une porosité ouverte. Elle a également été effectuée avec une silice non calcinée avant imprégnation. Cette silice contient dans sa porosité l'agent structurant carboné (elle n'est donc pas poreuse) dont le rôle est d'empêcher le frittage et le grossissement des particules d'oxydes de manganèse infiltrées. L'étude de l'utilisation d'un traitement en milieu clos pour optimiser l'infiltration a également été réalisée. Les résultats et discussions de cette étude sont présentés dans le chapitre IV de ce manuscrit.

Il a été montré dans ce chapitre que les propriétés texturales des oxydes de manganèse massiques ont une grande influence sur leurs performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde. La littérature s'est intéressée à la préparation d'oxydes de manganèse présentant des surfaces spécifiques élevées (matériaux de type cryptomélane par exemple [44,45]) ou à l'emploi d'agent structurant pour améliorer les propriétés texturales. Dans le chapitre V de ce manuscrit, la possibilité d'améliorer les propriétés texturales d'un oxyde de manganèse commercial est étudiée. Pour cela, une méthode de broyage réactif est employée [64,65]. Elle utilise l'énergie de broyages mécaniques successifs pour former des cristallites d'oxyde de manganèse de taille plus petite sans altérer la structure et ensuite créer des agrégats de particules plus petits présentant une surface spécifique plus importante.

1.4. Travaux cités

- [1] J. Ameille, M. Guillemin, L. Danièle, K. Straif et R. Vincent, «Exposition professionnelle au formaldéhyde et effets sur la santé,» 2007.
- [2] T. Salthammer, S. Mentese et R. Marutzky, *Chemical Reviews*, pp. 2536-2572, 2010.
- [3] Y. Bourgeois, «Formaldéhyde,» *Techniques de l'Ingénieur*, 1994.
- [4] X. Tang, Y. Bai, A. Duong, M. T. Smith, L. Li et L. Zhang, *Environment International*, vol. 35, pp. 1210-1224, 2009.
- [5] Centre International de Recherche sur le Cancer, *Communiqué de presse n°153*, 2004.
- [6] «Valeurs limites d'exposition professionnelles aux agent chimiques en France,» 2012.
- [7] «Aldéhyde formique et solutions aqueuses, Fiche toxicologique n°7,» 2006.
- [8] J. Quiroz Torres, S. Royer, J.-P. Bellat, J.-M. Giraudon et J.-F. Lamonier, *ChemSusChem*, vol. 6, pp. 578-592, 2013.
- [9] «Larousse.fr: encyclopédie et dictionnaires en ligne,» [En ligne]. Available: <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/adsorption/1223>. [Accès le 2 Juillet 2014].
- [10] H. Rong, Z. Ryu et J. Zheng, *Journal of colloid and interface science*, vol. 261, pp. 207-212, 2003.
- [11] J. Li, Z. Li, B. Liu, Q. Xia et H. Xi, *Chinese journal of chemical engineering*, vol. 16(6), pp. 871-875, 2008.
- [12] S. Kumagai, K. Sasaki, Y. Shimizu et K. Takeda, *Separation and purification technology*, vol. 61, pp. 398-403, 2008.
- [13] C. Ma, X. Li et T. Zhu, *Carbon*, vol. 49, pp. 2873-2875, 2011.
- [14] S. Tanada, N. Kawasaki, T. Nakamura, M. Araki et M. Isomura, *Journal of colloid and*

- interface science*, vol. 214, pp. 106-108, 1999.
- [15] B. Virote, S. Sae-ung et W. Tanthapanichakoon, *Separation and purification technology*, vol. 42, pp. 159-168, 2005.
- [16] K. Lee, J. Miyawaki, W. Shiratori, S.-H. Yoon et J. Jang, *Journal of hazardous materials*, vol. 260, pp. 82-88, 2013.
- [17] W. Chen, Z. Li et Y. Liu, *Recent patents on chemical engineering*, vol. 1, p. 27, 2008.
- [18] Y. Song, W. Qiao, S.-H. Yoon, I. Mochida, Q. Guo et L. Liu, *Journal of applied polymer science*, vol. 106, pp. 2515-2157, 2007.
- [19] T. Okachi et M. Onaka, *Journal of the american chemical society*, vol. 126, pp. 2306-2307, 2004.
- [20] W. Sangthong, M. Probst et J. Limatrakul, *Journal of molecular structure*, vol. 748, pp. 119-127, 2005.
- [21] A. Cazorla et M. Grtuzeck, *Ceramic transactions*, vol. 176, pp. 3-13, 2006.
- [22] S. Srisuda et B. Virote, *Journal of environmental sciences*, vol. 20, pp. 379-384, 2008.
- [23] D. I. Kim, S. H. Park, S. D. Kim, J.-Y. Lee, J.-H. Yim, J.-K. Jeon, S. H. Park et Y.-K. Park, *Journal of industrial and engineering chemistry*, vol. 17, pp. 1-5, 2011.
- [24] G. De Souza, *Techniques de l'Ingénieur*, Référence J3607, 2009.
- [25] S. Imamura, Y. Uematsu et K. Utani, *Industrial & engineering chemistry product research and development*, vol. 30, pp. 18-21, 1991.
- [26] C. Zhang, H. He et K. Tanaka, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 65, pp. 37-43, 2006.
- [27] C. B. Zhang, H. He et K. Tanaka, *Catalysis communications*, vol. 6, pp. 211-214, 2005.

- [28] C. Zhang et H. He, *Catalysis Today*, vol. 126, pp. 345-350, 2007.
- [29] J. X. Peng et S. W. Wang, *Applied catalysis B: environmental*, vol. 73, pp. 282-291, 2007.
- [30] H. Chen, Z. Rui et H. Ji, *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 53, pp. 7629-7636, 2014.
- [31] H. Huang et D. Y. C. Leung, *Journal of catalysis*, vol. 280, pp. 60-67, 2011.
- [32] C. Zhang, F. Liu, Y. Zhai, H. Ariga, N. Yi, Y. Liu, K. Asakura, M. Flytzani-Stephanopoulos et H. He, *Angewandte chemie international edition*, vol. 124, pp. 9766-9770, 2012.
- [33] Y. Shen, X. Yang, Y. Wang, Y. Zhang, H. Zhu, L. Gao et M. Jia, *Applied catalysis B: environmental*, vol. 79, pp. 142-148, 2008.
- [34] C. Li, Y. Shen, M. Jia, S. Sheng, M. O. Abejado et H. Zhu., *Catalysis Communications*, vol. 9, pp. 355-361, 2008.
- [35] J. Zhang, Y. Jin, C. Li, Y. Shen, L. Han, Z. Hu, X. Di et Z. Liu, *Applied catalysis B: environmental*, vol. 91, pp. 11-20, 2009.
- [36] B.-B. Chen, C. Shi, M. Crocker, Y. Wang et A.-M. Zhu, *Applied catalysis B: environmental*, Vols. 132-133, pp. 245-255, 2013.
- [37] B.-B. Chen, X.-B. Zhu, M. Crocker, Y. Wang et C. Shi, *Applied catalysis B: environmental*, Vols. 154-155, pp. 73-81, 2014.
- [38] S. Colussi, M. Boaro, L. de Rogatis, A. Pappacena, C. de Leitenburg, J. Llorca et A. Trovarelli, *Catalysis Today*, DOI:10.1016/j.cattod.2015.02.028, p. In Press, 2015.
- [39] B. B. Chen, X.-B. Zhu, M. Crocker, Y. Wang et C. Shi, *Catalysis Communications*, vol. 42, pp. 93-97, 2013.
- [40] N. An, W. Zhang, X. Yuan, B. Pan, G. Liu, M. Jia, W. Yan et W. Zhang, *Chemical*

- Engineering Journal*, Vols. 215-216, pp. 1-6, 2013.
- [41] J. J. Foster et R. I. Masel, *Industrial & engineering chemistry product research and development*, vol. 25, pp. 563-568, 1986.
- [42] Y. Sekine et A. Nishimura, *Atmospheric environment*, vol. 35, pp. 2001-2007, 2001.
- [43] Y. Sekine, *Atmospheric environment*, vol. 36, pp. 5543-5547, 2002.
- [44] X. Tang, X. Huang, J. Shao, J. Liu, Y. Li, Y. Xu et W. Shen, *Chinese journal of catalysis*, vol. 27, pp. 97-99, 2006.
- [45] H. Tian, J. He, X. Zhang, L. Zhou et D. Wang, *Microporous and mesoporous materials*, vol. 138, pp. 118-122, 2011.
- [46] J. Quiroz Torres, J.-M. Giraudon et J.-F. Lamonier, *Catalysis today*, vol. 176, pp. 277-280, 2011.
- [47] M. C. Alvarez-Galván, V. A. de la Peña O'Shea, J. L. G. Fierro et P. L. Arias, *Catalysis communications*, vol. 4, pp. 223-228, 2003.
- [48] J. Miyawaki, G.-H. Lee, J. Yeh, N. Shiratori, T. Shimohara, I. Mochida et S.-H. Yoon, *Catalysis today*, vol. 185, pp. 279-283, 2012.
- [49] X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang et W. Shen, *Applied catalysis B: environmental*, vol. 62, pp. 265-273, 2006.
- [50] X. Liu, J. Lu, K. Qian, W. Huang et H. Luo, *Journal of rare earths*, vol. 27, pp. 418-424, 2009.
- [51] T. Kharlamova, G. Mamontov, M. Salaev, V. Zaikovskii, G. Popova, V. Sobolev, A. Knyazev et O. Vodyankina, *Applied Catalysis A: General*, vol. 467, pp. 519-529, 2013.
- [52] J. Quiroz, J.-M. Giraudon, A. Gervasini, C. Dujardin, C. Lancelot, M. Trentesaux et J.-F. Lamonier, *ACS Catalysis*, vol. 5, pp. 2260-2269, 2015.

- [53] M. Alvarez-Galvan, B. Pawelec, V. de la Pena O'Shea, J. Ferrio et P. Arias, *Applied catalysis B: environmental*, vol. 51, pp. 83-91, 2004.
- [54] V. de la Pena O'Shea, M. Alvarez-Galvan, J. Ferrio et P. Arias, *Applied catalysis B: environmental*, vol. 57, pp. 191-199, 2005.
- [55] X. F. Tang, J. L. Chen, X. M. Huang, Y. Xu et W. J. Shen, *Applied catalysis B: environmental*, vol. 81, pp. 115-121, 2008.
- [56] X. Tang, J. Chen, Y. Li, Y. Xu et W. Shen, *Chemical Engineering Journal*, vol. 118, pp. 119-125, 2006.
- [57] R. Wang et J. Li, *Catalysis letters*, vol. 131, pp. 500-505, 2009.
- [58] X. Yu, J. He, Y. Wang, Y. Hu, H. Tian et Z. He, *Journal of physical chemistry C*, vol. 116, pp. 851-860, 2012.
- [59] D. Zhao, J. Feng., Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka et G. D. Stucky, *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.
- [60] M. Impéror-Clerc, P. Davidson et A. Davidson, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp. 11925-11933, 2000.
- [61] M. Imperor-Clerc, D. Bazin, M. D. Appay, P. Beaunier et A. Davidson, *Chemistry of Materials*, vol. 16, pp. 1813-1821, 2004.
- [62] F. Jiao, A. Harrison, A. H. Hill et P. G. Bruce, *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 4063-4066, 2007.
- [63] P. E. de Jongh et T. M. Eggenhuisen, *Advanced Materials*, vol. 25, pp. 6672-6690, 2013.
- [64] A. Stolle, T. Szuppa et S. E. S. Leonhardt, *Chemical Society Reviews*, vol. 40, pp. 2317-2329, 2011.
- [65] S. Laassiri, D. Duprez, S. Royer et H. Alamdari, *Catalysis Science & Technology*, vol. 1,

pp. 1124-1127, 2011.

CHAPITRE II

CARACTERISATION PHYSICO- CHIMIQUE DES MATERIAUX ET TESTS CATALYTIQUES

II. 1. Introduction

Ce chapitre est composé de deux parties distinctes :

Dans une première partie, les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation physico-chimique des matériaux catalytiques à toutes les étapes sont reprises et décrites.

La seconde partie est consacrée à la description des dispositifs expérimentaux utilisés pour l'évaluation des performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde. Les protocoles de tests catalytiques sont également détaillés.

II. 2. Caractérisation physico-chimique des matériaux

II. 2. 1. Analyse par diffraction de rayons X sur poudre

II. 2. 1. 1. Description de la technique

La diffraction de rayons X sur poudre est une technique de caractérisation non destructive pour des matériaux cristallisés qui est aujourd'hui largement utilisée dans les laboratoires industriels et académiques de recherches [1]. Elle permet l'identification des phases cristallines présentes au sein d'un solide, la détermination de la taille des cristallites, ...

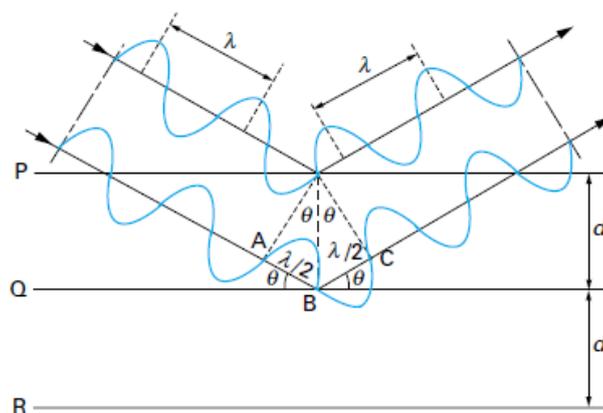


Figure II. 1 : Géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie avec la réflexion [1]

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques avec une longueur d'onde de l'ordre de l'angström. Les distances interatomiques au sein des matériaux que nous souhaitons analyser étant proches de la longueur d'onde des rayons X, ceux-ci sont donc diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Si on considère une onde plane incidente de longueur d'onde λ arrivant en formant un angle θ (appelé angle de Bragg) sur une famille de plans réticulaires (hkl) et équidistants de d (cf. Figure II. 1), la direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg (Equation II. 1) :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Equation II. 1}$$

L'intensité des raies diffractées peut être calculée pour une structure cristalline connue. Elle dépend de nombreux facteurs tels que le volume irradié de l'échantillon et le volume de la maille élémentaire. Pour la diffraction de rayons X sur poudre, la longueur d'onde du faisceau incident λ et l'angle de Bragg θ est variable. Des pics de diffraction sont alors observés uniquement aux angles θ vérifiant la loi de Bragg.

II. 2. 1. 2. Appareillage et mode opératoire

Les analyses de diffractions de rayons X sur nos échantillons ont été réalisées avec un diffractomètre à poudre D8 Advance de marque Bruker AXS équipé d'une source $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) à température ambiante. Les diffractogrammes de rayons X aux larges angles ont été enregistrés pour des valeurs de 2θ comprises entre 10° et 80° avec un pas de $0,04^\circ$ et un temps d'intégration de 2s.

Les pics observés sur les diffractogrammes ont été indexés en utilisant la base de données PDF (Powder Diffraction File) [2]. Les tailles de cristallites ont été calculées grâce à la formule de Scherrer (Equation II. 2) après correction de la largeur instrumentale:

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equation II. 2}$$

Avec : D la taille moyenne des cristallites,

k une constante dépendant de la forme des cristallites (0,89 si on les considère sphériques),

θ l'angle de Bragg,

β est calculé de la façon suivante :

$$\beta = \sqrt{H_{\text{exp}}^2 - H_{\text{ref}}^2} \quad \text{Equation II. 3}$$

avec : H_{exp} la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré,

H_{ref} la largeur à mi-hauteur du pic à la position $2\theta = 30^\circ$ du composé LaB_6 utilisé comme référence pour l'appareil.

Des analyses de diffraction de rayons X aux larges angles *in situ* sous flux d'hydrogène à différentes températures ont été réalisées avec un diffractomètre Bruker D8 équipé d'une chambre HTK1200N. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans les mêmes conditions que pour la diffraction de rayons X aux larges angles à température ambiante sur le D8 passeur.

II. 2. 2. Evaluation des propriétés texturales

Les propriétés texturales sont définies par plusieurs paramètres tels que la surface spécifique qui représente la surface accessible du matériau par unité de masse, le volume poreux, la distribution de tailles de pores, ... La physisorption² isotherme d'azote à -196°C est une technique de caractérisation qui permet d'évaluer ces propriétés.

II. 2. 2. 1. Classification IUPAC des isothermes de physisorption d'azote à -196°C

L'allure des isothermes de physisorption d'azote est un excellent révélateur des propriétés texturales des matériaux étudiés. L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

² Adsorption - désorption

(IUPAC) a repris en 1985 une classification des différentes isothermes observées et établie initialement en 1940 par S. Brunauer *et. al.* [3,4] (cf. Figure II. 2).

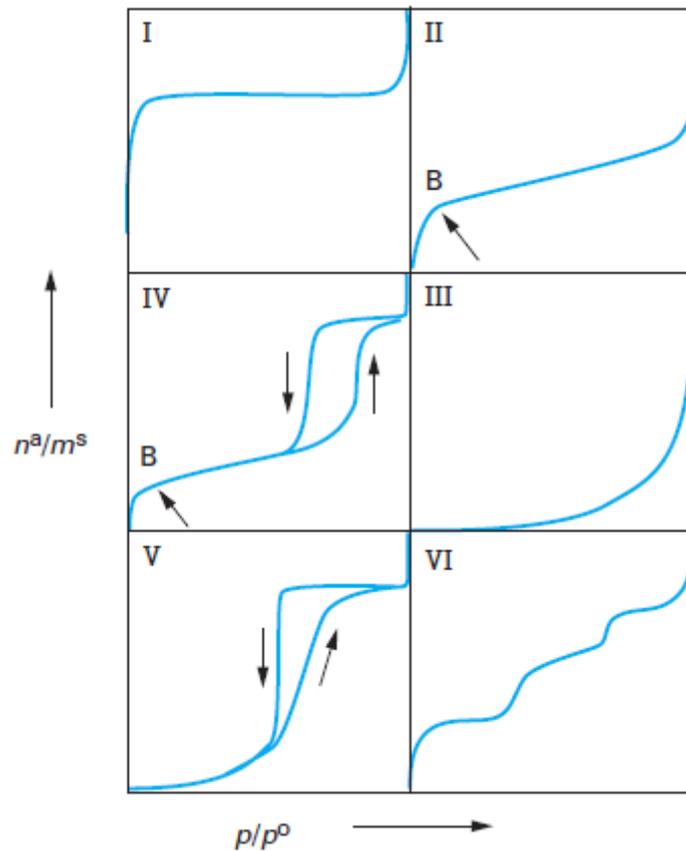


Figure II. 2 : Classification des isothermes de physiorption d'azote définie par l'IUPAC [3]

Type I : L'isotherme d'adsorption est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que la largeur est faible.

Type II : L'isotherme d'adsorption est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

Types III et V : Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

Type IV : L'isotherme d'adsorption a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de diazote à 77 K) ; pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérèse de la désorption par rapport à l'adsorption. L'isotherme est donc dite de type IVa dans le cas d'une hystérèse de type H1 (branches d'adsorption et de désorption quasiment parallèles et verticales, la distribution de tailles des mésopores de l'échantillon est alors très étroite) ou est dite de type IVb dans le cas d'une hystérèse de type H2 (la branche de désorption présente une pente plus grande que la branche d'adsorption, l'échantillon présente alors des mésopores en intercommunication).

L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

II. 2. 2. Détermination de la surface spécifique : Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Le principe de la détermination de la surface spécifique d'un matériau à l'aide d'une expérience de physisorption isotherme d'azote à -196°C revient à évaluer le volume d'azote

qui est nécessaire pour la formation d'une monocouche d'azote. En effet, ce volume est directement proportionnel à la surface spécifique du matériau :

$$S = \sigma \frac{v_m N}{m V_M} \quad \text{Equation II. 4}$$

Avec: S la surface spécifique (exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),

m la masse de solide analysée,

v_m le volume de la monocouche (par unité de masse de solide),

σ la surface occupée par une molécule d'adsorbat ($\sigma = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pour le diazote N_2 à -196°C),

N le nombre d'Avogadro ($N = 6,02 \cdot 10^{23}$),

V_M le volume molaire de l'adsorbat.

En se basant sur les travaux de Langmuir, Brunauer, Emmett et Teller ont démontré la validité d'une équation appelée « équation transformée BET » (dans le domaine de pression $0,05 < P/P_0 < 0,35$) qui, une fois linéarisée, permet de calculer le volume de la monocouche à partir des données de physisorption d'azote à -196°C . Cette équation est la suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C P_0} P \quad \text{Equation II. 5}$$

Avec: P la pression de la phase gaz,

P_0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai,

V le volume de gaz adsorbé par gramme de solide,

v_m le volume gazeux de la monocouche d'adsorbat par gramme de solide,

C une constante décrivant les interactions adsorbant-adsorbat.

Le tracé de la droite $P/V(P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 et l'obtention des valeurs de sa pente et de son ordonnée à l'origine permettent d'accéder au volume de la monocouche v_m .

II. 2. 2. 3. Détermination de la taille des mésopores : Méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH)

Cette méthode implique qu'un phénomène de condensation capillaire se produit dans les mésopores. Cette méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de diazote à -196°C , de type IV, dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, présentant une boucle d'hystérésis de type H1 ou H2.

II. 2. 2. 4. Appareillage et mode opératoire

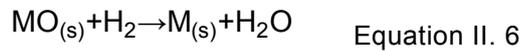
Les expériences de physisorption isotherme d'azote à -196°C ont été réalisées avec un appareil de marque Micromeritics Tristar II. Préalablement à l'analyse, une masse de l'échantillon (50-200 mg) est dégazée sous vide à 150°C . L'adsorption de l'azote à la température de l'azote liquide (-196°C), par incréments de pression est ensuite réalisée. A la fin de cette étape, par de petits décrets de pression, la désorption à la même température est réalisée. La mesure de la pression du gaz dans la cellule d'analyse permet de connaître la quantité d'azote adsorbé à chaque point de l'isotherme (une fois la pression d'équilibre atteinte).

II. 2. 3. Evaluation des propriétés d'oxydoréduction

II. 2. 3. 1. Réduction en Température Programmée sous hydrogène (RTP – H_2) – Description générale de la technique

La réduction en température programmée est une technique qui permet d'évaluer les propriétés d'oxydoréduction de matériaux de type oxyde. En effet, elle permet d'accéder à des informations telles que la quantité d'espèces réductibles présentes dans le matériau étudié et elle montre également à quelle température les phénomènes de réduction se déroulent. La quantification de l'hydrogène consommé permet également d'accéder à des informations telles que l'état d'oxydation du cation.

Classiquement, une masse connue d'échantillon solide, soumise à une rampe contrôlée de montée en température, est traversée par un flux gazeux de type hydrogène dans un gaz de fond (hélium ou azote par exemple). La réduction de l'oxyde par l'hydrogène peut être décrite par la réaction suivante :



II. 2. 3. 2. Appareillage et mode opératoire

Les expériences de réduction en température programmée sous hydrogène (RTP-H₂) ont été réalisées sur un appareil de marque Micromeretics Autochem (équipée d'un microréacteur en quartz en forme de U). Un mélange gazeux de 5% H₂/Ar a été utilisé. Une montée en température de 10°C.min⁻¹ a été effectuée. La quantité de dihydrogène consommée en fonction de la température est mesurée à l'aide d'un catharomètre (ou détecteur TCD³). Les conditions expérimentales (concentration d'hydrogène dans le mélange gazeux, débit gazeux, masse d'échantillon et rampe de montée en température) ont une grande influence sur le profil de réduction du matériau obtenu à la fin de l'analyse. Des auteurs ont montré la nécessité d'optimiser deux facteurs pour la réalisation correcte d'une expérience de RTP-H₂ : le paramètre de sensibilité K et le paramètre de forme et de résolution P [5]. Ils sont calculés de la façon suivante :

$$K = \frac{S_0}{V C_0} \quad (55 \leq K \leq 150) \quad \text{Equation II. 7}$$

$$P = K \times D \quad (20 \leq P \leq 50) \quad \text{Equation II. 8}$$

Avec : S₀ la quantité initiale d'espèce réductible (mol),

V C₀ le débit molaire du gaz réactif (mol.s⁻¹),

D la rampe de montée en température (°C.s⁻¹).

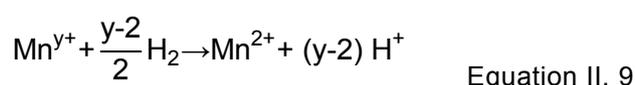
³ TCD est l'acronyme de « Thermal Conductivity Detector », nom anglais donné à ce type de détecteur.

Pour toutes les expériences de RTP-H₂ réalisées dans le cadre de ce projet de thèse, la masse d'échantillon a été déterminée de façon à optimiser ces deux paramètres.

Pour l'ensemble des analyses par RTP-H₂ présentées dans ce manuscrit, le débit gazeux a été fixé à 50 mL.min⁻¹ de 5 % H₂/Ar et la masse d'échantillon (donc d'espère réductible) a été ajustée de façon à fixer les valeurs de K et de P à ~ 135 s et 25°C respectivement.

II. 2. 3. 3. Calcul de degré d'oxydation moyen du cation

Dans le cadre de ce projet de thèse, ce type de calcul a été effectué sur des oxydes de manganèse (supportés ou massiques) uniquement. Le détail du calcul est donc ici expliqué dans le cas d'un oxyde de manganèse mais pourrait être appliqué à d'autres oxydes de métaux de transition. L'état d'oxydation initial ou degré d'oxydation moyen du manganèse (noté DOM(Mn)⁴) a été déterminé en connaissant la consommation totale d'hydrogène au cours de l'expérience de RTP-H₂, en faisant l'hypothèse que l'état d'oxydation final du manganèse est +II et en considérant la réaction comme totale [6]. Un bilan de matière à l'état final est effectué sur la réaction suivante :



II. 2. 4. Analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES)

II. 2. 4. 1. Description générale

La spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (Inductive Couple Plasma-Optical Emission Spectroscopy) est utilisée pour l'analyse élémentaire d'échantillons minéraux avec de très bonnes limites de détection (de l'ordre du ppm). Les atomes, dans un état excité grâce à la lumière incidente du plasma retournent à leur état fondamental en émettant un

⁴ DOM (Mn) = Degré d'Oxydation Moyen du manganèse

photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément considéré. La lumière émise par l'élément recherché est détectée, mesurée et son intensité est comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue et analysé dans les mêmes conditions.

Le plasma inductif peut être généré en dirigeant l'énergie d'un générateur haute fréquence vers un gaz approprié, généralement l'argon. L'hélium et le diazote peuvent aussi être utilisés comme gaz plasma.

La minéralisation des échantillons a été effectuée par un traitement micro-onde des échantillons dans un réacteur fermé contenant une solution d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique (ce dernier pour solubiliser la silice). Les solutions obtenues sont ensuite pulvérisées dans le plasma.

II. 2. 4. 2. Description de l'appareillage et de l'analyse

Les analyses par cette technique ont été réalisées à l'IC2MP de Poitiers avec un appareil de marque Perkin Elmer Optima 2000 DV. Il est composé d'une source de lumière, d'un spectromètre et d'un détecteur. Le plasma utilisé est un plasma d'argon dont la température s'étend de 6000 à 10 000 K.

L'échantillon dissous est nébulisé et séché sous flux d'argon. Il est alors conduit au centre de la torche plasma où ses éléments sont atomisés et ionisés. Des photons (de longueurs d'onde caractéristiques des éléments analysés) sont alors émis. Ils sont analysés avec un spectromètre UV-visible.

II. 2. 5. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique de caractérisation qui, dans le cas des matériaux préparés pour ce travail, a permis d'obtenir des informations sur la

morphologie et la localisation des particules de platine ou d'oxydes de manganèse à l'échelle nanométrique.

II. 2. 5. 1. Appareillage

Les clichés de microscopie électronique ont été obtenus avec un microscope de marque JEOL 2100. Le canon à électrons est constitué d'un filament de LaB₆ chauffé par un courant électrique. Le microscope est équipé d'une camera de type Gatan Ultra Scan et d'un système d'analyse par spectroscopie en dispersion d'énergie (EDX), qui permet de vérifier la nature chimique des particules examinées.

II. 2. 5. 2. Préparation des échantillons

Le matériau est préalablement broyé dans un mortier en agate. Les particules sont ensuite incluses dans une résine. Une pyramide est alors taillée dans le bloc de résine. Des coupes d'une épaisseur de 40 nm environ sont effectuées au sommet de cette pyramide à l'aide d'un couteau en diamant, à une vitesse d'environ 1 mm par seconde. Ces coupes sont ensuite recueillies sur une grille porte objet, constituée d'un tamis métallique en cuivre recouvert d'un film de carbone très fin, transparent aux électrons.

II. 2. 6. Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X

II. 2. 6. 1. Description générale de la technique

Il s'agit d'une technique d'analyse de surface qui fournit des informations sur la composition élémentaire, l'environnement chimique des éléments et leur état d'oxydation au sein de l'échantillon étudié. Les spectres sont obtenus en irradiant un matériau avec un faisceau de rayons X et en mesurant simultanément l'énergie cinétique des électrons (et leur nombre) émis de la couche superficielle (0 – 10 nm de profondeur) du matériau analysé.

La méthode est basée sur le principe de l'effet photoélectrique expliqué par Einstein : lorsqu'un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\nu$ irradie un échantillon, les atomes qui le constituent sont alors ionisés et des électrons sont émis par photoémission. L'énergie cinétique des électrons éjectés est caractéristique de l'élément, du niveau énergétique dont il est issu et de l'environnement chimique de l'atome. L'utilisation de photons dont la longueur d'onde est dans la gamme des rayons X (entre 10^{-11} et 10^{-8} m) donne lieu à la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (acronyme SPX) qui permet d'atteindre les niveaux de cœur et les niveaux de valence des éléments considérés.

Le bilan énergétique de la photoémission d'un électron s'écrit de la façon suivante :

$$h\nu = E_i + E_c + \Phi_e \quad \text{Equation II. 10}$$

Avec :

$h\nu$ l'énergie des photons incidents,

E_i l'énergie de liaison de l'électron éjecté (énergie nécessaire pour amener l'électron de son état initial au niveau du vide),

E_c l'énergie cinétique correspondante,

Φ_e le potentiel d'extraction nécessaire aux électrons pour être éjectés dans le vide (4 – 6 eV en général).

II. 2. 6. 2. Appareillage et mode opératoire

Les analyses par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ont été effectuées sur un appareil de marque KRATOS AXIS Ultra équipé d'un canon d'électron à faible énergie pour la compensation de charge. La source de rayons X est une source de type Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). L'irradiation de l'échantillon est effectuée à température ambiante dans des conditions d'ultra vide (10^{-9} mbar). Le mode de fonctionnement de l'analyseur hémisphérique est tel que $\Delta E/E$ soit constant. La détermination des énergies de liaison des différents

éléments est réalisée en utilisant l'énergie de liaison des électrons issus du niveau 1s du carbone de contamination (285 eV) comme référence interne.

II. 3. Evaluation des propriétés catalytiques des matériaux pour l'oxydation totale du formaldéhyde

II. 3. 1. Description du micro-pilote

Tous les matériaux développés au cours de ce travail de thèse ont été testés en oxydation catalytique du formaldéhyde. Les expériences de test catalytique ont été réalisées sur un micro-pilote en flux continu (Figure II. 3) constitué de trois parties : (i) la première comprend les systèmes de génération de formaldéhyde et d'eau en phase gazeuse, (ii) la seconde partie est le réacteur catalytique et (iii) la dernière partie concerne l'analyse de l'effluent gazeux en sortie du réacteur. Le micro-pilote a été réalisé avec des tubes en acier inoxydable de 1/8" de diamètre de marque Swagelok (sauf le réacteur qui est en pyrex). Le gaz de fond utilisé pour tous les tests catalytiques est un mélange étalon constitué de 20% de dioxygène (pourcentage volumique) dans l'hélium (Praxair). Le débit total de gaz lors du test catalytique a été fixé à 100 mL.min⁻¹.

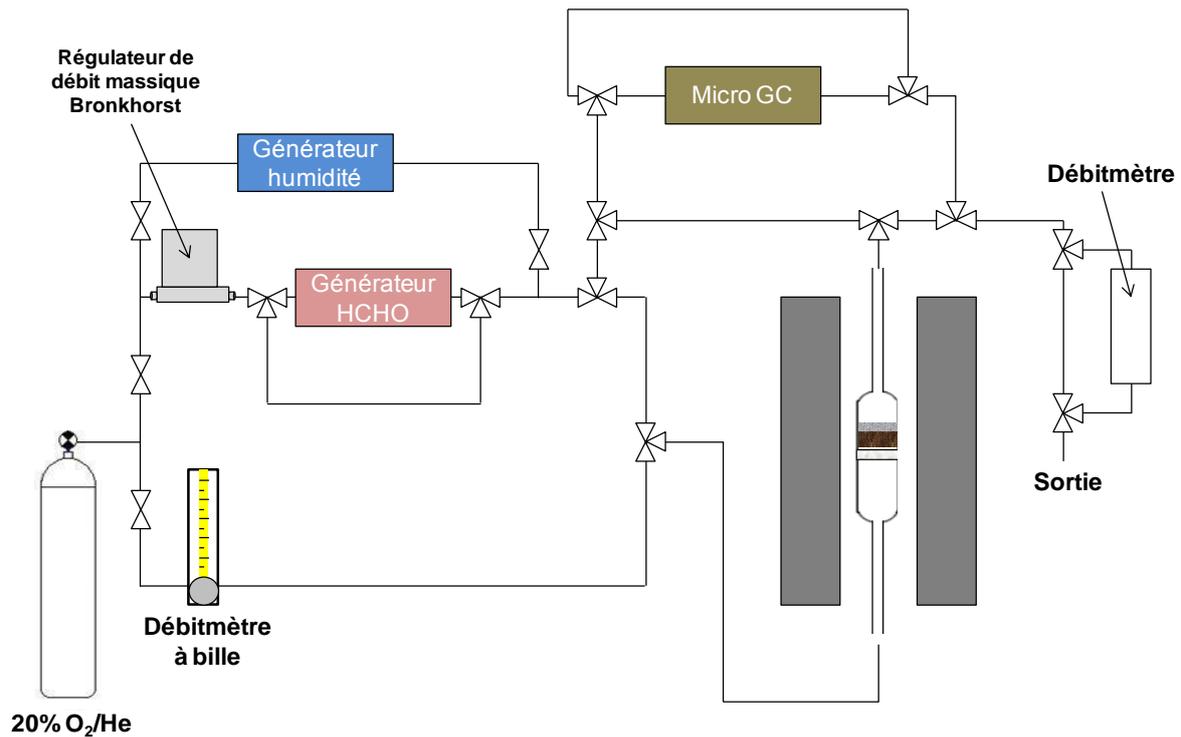


Figure II. 3: Schéma du micro-pilote de test catalytique d'oxydation du formaldéhyde

II. 3. 1. 1. Génération du formaldéhyde en phase gazeuse

La génération du formaldéhyde en phase gazeuse a été réalisée grâce à un générateur de gaz de marque VICI Metronics Dynacalibrator Model 150. Ce dispositif est composé d'une chambre de perméation à travers laquelle le gaz de fond peut passer. La température de la chambre peut être contrôlée de 5°C à 110°C avec une précision à $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Le débit total de gaz passant dans la chambre de perméation peut varier de 100 à 1200 mL.min⁻¹. La Figure II. 4 montre un schéma représentatif de ce dispositif. Le débit de gaz vecteur (20 % O₂/He) qui passe à travers la chambre est régulé par un régulateur de débit massique thermique de marque Bronkhorst (modèle F-201CV).

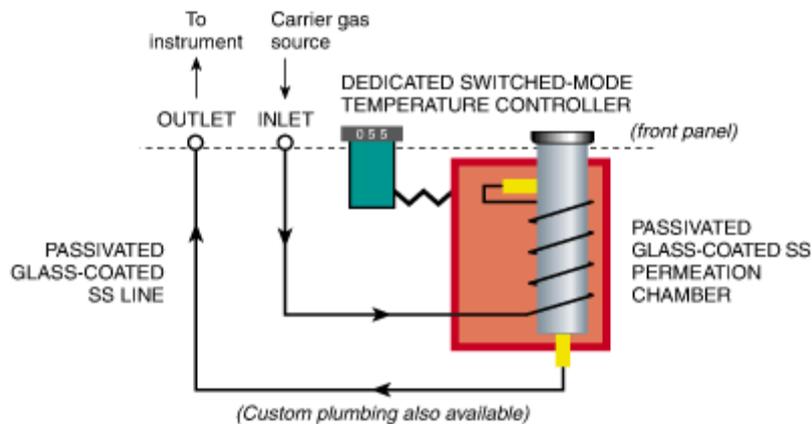


Figure II. 4: Schéma représentatif du générateur de gaz Dynacalibrator

A l'intérieur de la chambre de perméation sont introduits deux tubes à perméation (de marque Metronics Dynacal) contenant du paraformaldéhyde⁵ (voir Figure II. 5). Au sein de ces tubes inertes s'établit un équilibre entre la phase solide ou liquide et la phase gaz (formaldéhyde gazeux). La quantité de formaldéhyde gazeux émise dans la chambre de perméation au travers de la membrane en polytétrafluoroéthylène (PTFE) est déterminée par le taux de perméation du tube à la température de la chambre. Ce paramètre, qui dépend de la longueur du tube et de son épaisseur est donné par le constructeur lors de l'achat. Le taux de perméation des tubes qui ont été utilisé est de l'ordre de $\sim 10400 \text{ ng}\cdot\text{min}^{-1}$ à 100°C .

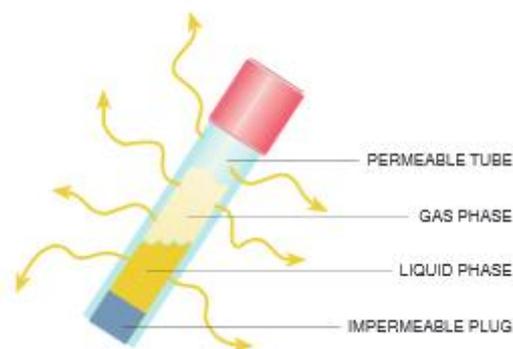


Figure II. 5 : Schéma représentatif des tubes à perméation de formaldéhyde

⁵ Polymère de formaldéhyde de formule générale $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ (couleur blanche)

La concentration en formaldéhyde dans le gaz de fond en sortie de la chambre de perméation peut être calculée en utilisant la formule suivante [7]:

$$C_{\text{HCHO}} = \frac{K \times P}{F} \quad \text{Equation II. 11}$$

Avec : C_{HCHO} la concentration de formaldéhyde dans le gaz de fond à la sortie de la chambre de perméation (ppm),

$K = 24,45/M_{\text{HCHO}}$ (M_{HCHO} étant la masse molaire du formaldéhyde),

F le débit de gaz de fond ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$),

P le taux de perméation à la température de la chambre de perméation (ng/min).

Le taux de perméation à la température de la chambre peut être calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\log P = \log P_0 + 0,034 (T - T_0) \quad \text{Equation II. 12}$$

Avec : P le taux de perméation à la température de la chambre de perméation,

P_0 le taux de perméation à la température de référence (100°C),

T la température de la chambre de perméation,

T_0 la température de référence (100°C).

Pour l'ensemble des tests catalytiques effectués, le débit de 20% O_2/He est fixé à $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Deux tubes à perméation ont été introduits dans la chambre dont la température a été ajustée de façon à obtenir une concentration en formaldéhyde de l'ordre de 120 ppm.

II. 3. 1. 2. Réacteur de test catalytique et contrôle de la température du réacteur

Le réacteur de test catalytique utilisé est un réacteur à lit fixe de 10 mm de diamètre. Une masse de catalyseur y est introduite. Le réacteur est ensuite introduit dans un four tubulaire équipé d'un thermocouple de régulation de température et un thermocouple de lecture. Ce

dernier est inséré dans un puits thermométrique dans le réacteur qui permet de lire la température à laquelle le matériau catalytique est soumis.

II. 3. 1. 3. Analyse des produits de réaction

L'oxydation totale du formaldéhyde produit du dioxyde de carbone CO_2 et de l'eau H_2O . En cas d'oxydation incomplète, des produits tels que le monoxyde de carbone CO , l'acide formique HCOOH et le méthanol CH_3OH peuvent être formés. Pour détecter et quantifier tous ces produits en ligne, une micro-chromatographie en phase gazeuse de marque Varian (modèle CP4900) équipée de deux modules d'analyse a été utilisée. Chaque module est équipé d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur de type catharomètre ou TCD). Le gaz de fond utilisé pour les deux modules est l'hélium. Le module 1 est équipé d'une colonne de type COX (1m) pour l'analyse du formaldéhyde et du dioxyde de carbone alors que le module 2 est équipé d'une colonne de type CP-Sil 5 CB (8m) pour l'analyse des produits d'oxydation incomplète du formaldéhyde. La micro-chromatographie en phase gazeuse est équipée d'une membrane « Genie Filter » montée en série juste avant la pompe d'injection pour éviter l'introduction de particules liquides ou solides dans le système.

Une analyse par micro-chromatographie en phase gazeuse se déroule dans les conditions reportées dans le Tableau II. 1.

Un exemple des chromatogrammes obtenus pour les deux modules lors d'un test catalytique d'oxydation du formaldéhyde est présenté en Figure II. 6.

Tableau II. 1 : Tableau rassemblant les conditions d'analyse avec la micro-chromatographie en phase gazeuse Varian CP4900

	Module 1	Module 2
Temps d'échantillonnage	30 secondes	
Temps d'analyse	5 minutes	
Pression du gaz de fond en entrée	5,5 bar	
Pression dans la colonne	180 kPa	200 kPa
Température de la colonne	40°C	80°C

Pour réaliser la calibration du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone, des dilutions dans l'air d'un mélange étalon de 4000 ppm de CO et 4000 ppm de CO₂ dans l'azote (pour obtenir des concentrations en CO et en CO₂ dans la gamme 0-200 ppm) ont été effectuées. Ces différents mélanges ont été analysés avec la micro-chromatographie en phase gazeuse. En connaissant précisément les concentrations en CO et en CO₂ des différents mélanges et en relevant l'aire des pics de CO et de CO₂ obtenus sur les chromatogrammes des deux modules, la droite de calibration de ces produits (droite représentant l'évolution de la concentration du produit désiré en fonction de l'aire chromatographique obtenue) a ainsi pu être tracée. Le coefficient directeur de la droite obtenue correspond au facteur de réponse du produit considéré.

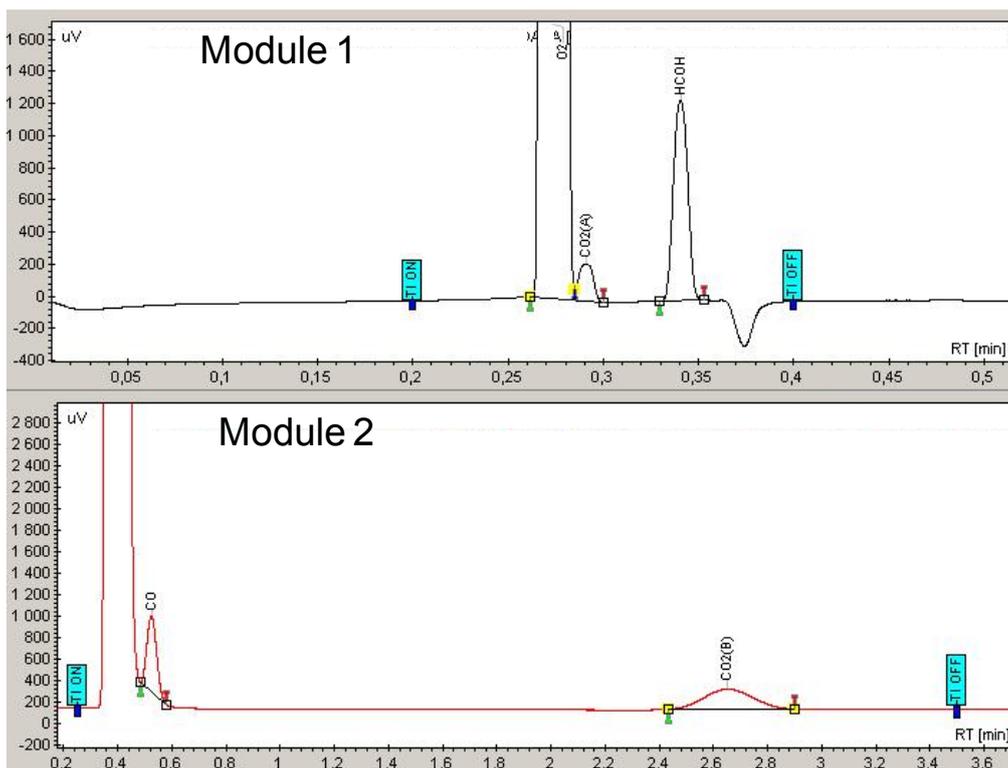


Figure II. 6 : Chromatogrammes obtenus lors d'un test catalytique d'oxydation du formaldéhyde avec la micro-chromatographie en phase gazeuse Varian CP4900

II. 3. 1. 4. Protocoles de test catalytique

La première étape des tests catalytiques d'oxydation du formaldéhyde consiste à introduire 200 mg de catalyseur dans le réacteur. Un prétraitement sous 20 vol.% O₂/He à 200°C ou 250°C (dépendant de la température de calcination du catalyseur) pendant 3 h est effectuée (montée en température de 5°C.min⁻¹).

Pour les tests catalytiques présentés dans le chapitre III, le réacteur a ensuite été refroidi à 30°C sous 20 vol.% O₂/He. Le mélange gazeux 120 ppm HCHO + 20 vol.% O₂/He (débit total = 100 mL.min⁻¹) a ensuite été envoyé dans le réacteur à cette température. Le flux gazeux en sortie du réacteur est analysé avec la micro-chromatographie en phase gazeuse toutes les dix minutes. Au début de cette étape, le formaldéhyde est adsorbé par le matériau catalytique. La concentration du formaldéhyde en sortie du réacteur est donc nulle. Au fur et à mesure de l'expérience, le lit catalytique se sature et la concentration du formaldéhyde en

sortie du réacteur augmente jusqu'à atteindre la concentration du formaldéhyde en entrée (préalablement déterminée avec la micro-chromatographie en phase gazeuse). Cette étape est terminée lorsque les concentrations de formaldéhyde en entrée et en sortie du réacteur sont égales.

La température du réacteur est ensuite augmentée jusqu'à 250°C avec une rampe de température de 1°C.min⁻¹ et le flux gazeux en sortie du réacteur est analysé par micro-chromatographie en phase gazeuse toutes les cinq minutes. La conversion du formaldéhyde a été évaluée à partir de la quantité de dioxyde de carbone formé. Le bilan carbone est mesuré continuellement pour s'assurer que le formaldéhyde consommé est sélectivement converti en dioxyde de carbone, et que la disparition du formaldéhyde n'est pas associée à une adsorption sur la surface du matériau.

Les tests catalytiques d'oxydation du formaldéhyde présentés dans les chapitres IV et V sont, eux, réalisés en descente de température. A la fin de l'étape d'activation, le flux de 100 mL.min⁻¹ de HCHO + 20 vol.% O₂/He est envoyé dans le réacteur à 200°C ou 250°C pendant une heure (dépendant de la température de calcination du matériau). A cette température, le formaldéhyde envoyé est transformé totalement et sélectivement en dioxyde de carbone. La descente de température est ensuite effectuée avec une rampe de 0,5°C.min⁻¹ et le flux gazeux en sortie du réacteur est analysé par micro-chromatographie en phase gazeuse toutes les cinq minutes. La conversion du formaldéhyde est déterminée en effectuant le rapport de la concentration en sortie du réacteur et de celle en entrée alors que la conversion du formaldéhyde en dioxyde de carbone est déterminée en effectuant le rapport de la concentration du dioxyde de carbone en sortie du réacteur sur celle du formaldéhyde en entrée. Un bilan carbone est effectué tout au long du test.

II. 4. Travaux cités

- [1] N. Broll, «Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X,» Techniques de l'Ingénieur, Référence P1080, 1996.
- [2] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt et A. Freeman, Journal of Physical Review B, vol. 61, pp. 7459-7465, 2000.
- [3] P. Llewellyn, J. Rouquerol, L. Luciani, R. Denoyel et F. Rouquerol, Techniques de l'Ingénieur, vol. 33, 2012.
- [4] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming et E. Teller, Journal of the American Chemical Society, vol. 62, pp. 1723-1732, 1940.
- [5] D. A. M. Monti et A. Baiker, Journal of Catalysis, vol. 83, pp. 323-335, 1983.
- [6] X. Tang, X. Li, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang et W. Shen, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 62, pp. 265-273, 2006.
- [7] [En ligne]. Available: <http://www.vici.com/support/manuals/dyna150.pdf>. [Accès le 15 Mars 2014].

CHAPITRE III

***OXYDES DE MANGANESE
SUPPORTES SUR SILICE
MESOPOREUSE PREPARES PAR
VOIE HUMIDE***

III. 1. Introduction du chapitre

Pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde, le matériau de référence reconnu est de type Pt/TiO₂. En effet, en ajustant les paramètres de préparation (teneur en platine, dopage au sodium, traitement réducteur...), il est possible, sous certaines conditions, d'obtenir un matériau capable de convertir le formaldéhyde sélectivement en dioxyde de carbone et en eau à une température proche à la température ambiante [1].

Les oxydes de manganèse supportés ou massiques sont des matériaux présentant de bonnes performances pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde. La nature de l'oxyde de manganèse utilisé, ses propriétés texturales et ses propriétés d'oxydoréduction sont des facteurs influençant significativement ses performances catalytiques. Différentes stratégies de synthèse d'oxydes de manganèse supportés ou massiques ont donc été développées dans la littérature [1]. La préparation d'oxyde de manganèse (IV) supporté sur une silice mésoporeuse de type SBA-15, un matériau amorphe de grande surface spécifique présentant une porosité sous la forme d'un réseau ordonné de mésopores de diamètre ajustable, est développée dans ce chapitre. Les propriétés physico-chimiques des matériaux ont été étudiées par différentes techniques de caractérisation. Enfin, les performances catalytiques pour l'oxydation du formaldéhyde de ces matériaux ont été étudiées. Il a été observé qu'il était possible, avec des matériaux de cette nature, de convertir totalement et sélectivement le formaldéhyde en dioxyde de carbone à une température à peine 20°C supérieure à ce qui est obtenu avec un catalyseur de type 0,5 % pds Pt/TiO₂.

Ces résultats ont été publiés dans le journal ChemCatChem en 2014 [2]. Dans ce chapitre est proposée une traduction de cet article dont le résumé (également traduit en français) est donné ci-dessous.

III. 2. Résumé de l'article

Un oxyde de manganèse (IV) a été synthétisé par cristallisation dans un espace confiné en utilisant une silice SBA-15 en tant que support. Les évolutions des propriétés texturales, morphologiques, structurales et d'oxydoréduction de la phase manganèse dans les composites ont été étudiées en fonction de plusieurs paramètres comme la méthode d'imprégnation, la teneur en manganèse et la température d'activation. De bonnes performances pour l'oxydation du formaldéhyde à basse température ont été obtenues sur ces composites composés de particules d'oxyde de manganèse (IV) nanométriques confinées dans un support silicique organisé. L'optimisation des paramètres de la préparation a permis d'obtenir une conversion totale du formaldéhyde à une température de 130°C, ce qui est comparable aux températures observées pour un catalyseur de référence à base de platine et avec lequel une conversion totale du formaldéhyde est obtenue à une température de 110°C.

III. 3. Introduction de l'article

La limitation de l'exposition au formaldéhyde est un sujet d'actualité pour de nombreux gouvernements dans le monde, en raison de la classification récente de cette molécule comme composé cancérigène reconnu. Bien que la substitution du formaldéhyde soit préconisée dans de nombreux procédés industriels, les propriétés techniques des produits finaux empêchent son remplacement dans certains cas. Dans l'industrie du bois et de l'ameublement par exemple, le formaldéhyde ne peut pas être totalement remplacé [3]. Les matériaux de décoration et de construction sont ainsi des sources courantes de pollution de l'air intérieur par le formaldéhyde. Or, de sérieux troubles de la santé, comme le cancer, peuvent être causés par une exposition à long terme à de très faibles teneurs en formaldéhyde (< 1 ppm) [3,4]. La recherche d'un procédé peu énergivore pour l'élimination totale du formaldéhyde à faible concentration est donc d'une grande importance pour

l'industrie. Différentes technologies de post-traitement ont ainsi été proposées. Le formaldéhyde peut être éliminé efficacement par adsorption. Les charbons actifs semblent être les adsorbants les plus efficaces [5-9]. Les silices poreuses fonctionnalisées ont également montré qu'elles étaient d'excellents adsorbants [10-12], avec des capacités d'adsorption jusqu'à trois fois supérieures que celles des charbons actifs [10]. Cependant, l'inconvénient majeur de l'élimination du formaldéhyde par adsorption est la brève durée de vie de l'adsorbant, ainsi que sa régénération [4,13].

La catalyse hétérogène dans des conditions douces a également été proposée comme méthode efficace pour éliminer le formaldéhyde puisque ce type de procédé convertit le formaldéhyde en molécules non toxiques, le dioxyde de carbone et l'eau, avec une consommation énergétique limitée [1]. Les métaux nobles supportés [1,14-20] et les oxydes de métaux de transition supportés ou massiques [21-23] ont été proposés pour cette réaction, mais avec des efficacités très différentes. Selon la littérature, les métaux nobles supportés sont les matériaux les plus performants à basse température. Zhang et He [15] ont ainsi rapporté l'oxydation du formaldéhyde à température ambiante avec un matériau de type 1 %pds Pt/TiO₂, le platine étant plus actif que le palladium, le rhodium et l'or. En 2012, l'activité du platine en oxydation du formaldéhyde a été significativement améliorée avec un matériau dopé au sodium, la conversion totale du formaldéhyde étant atteinte à très basse température ($\approx 15^{\circ}\text{C}$) [16]. Cependant, l'activité des autres phases métalliques ne peut pas être considérée comme négligeable, même si le platine est considéré comme le métal le plus actif. En 2012, il a ainsi été démontré que l'or est actif pour cette réaction s'il était dispersé sur un oxyde de cérium (IV) macroporeux ordonné en trois dimensions : ce matériau convertit le formaldéhyde complètement à 75°C dans les conditions sélectionnées par les auteurs [17].

Le coût élevé des métaux nobles et leurs ressources limitées, ainsi que la nécessité de les recycler après utilisation, limitent leur utilisation à grande échelle, particulièrement pour ce type de procédé. La recherche de matériaux économiques et actifs à basse température

pour l'oxydation du formaldéhyde reste donc un challenge important pour l'industrie. Les oxydes de manganèse se sont révélés être des matériaux prometteurs. Les oxydes de manganèse de type cryptomélane sont ainsi d'excellents catalyseurs, permettant de convertir sélectivement de faibles concentrations de formaldéhyde en dioxyde de carbone à des températures aussi basses que 140°C [13]. En 2012, H. Tian *et. al.* ont montré que les oxydes de manganèse, de type birnessite, présentant une grande surface spécifique, sont également d'excellents catalyseurs, avec des conversions totales et sélectives du formaldéhyde dès 100°C [24]. Des activités similaires ont été obtenues sur des oxydes mixtes de composition $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ [25]. Cependant, la méthode de préparation a un effet important sur l'activité des catalyseurs, du fait de propriétés texturales significativement différentes. J. Quiroz Torres *et. al.* ont confirmé l'effet important de la morphologie du matériau, et indirectement de la méthode de préparation, sur leur activité dans le cas d'oxydes de manganèse mésoporeux [26].

La dispersion de la phase active (à base de métaux nobles ou d'oxydes) affecte également l'activité catalytique [1,14-15,27]. Dans la suite de ce travail, nous démontrerons la possibilité d'obtenir une activité catalytique significative pour l'oxydation du formaldéhyde avec une phase de type oxyde de manganèse (IV) nanométrique. L'optimisation des paramètres de la préparation a permis l'obtention de matériaux convertissant totalement et sélectivement le formaldéhyde dès 130°C, ce qui est comparable à l'activité de catalyseurs de référence contenant du platine. L'oxyde de manganèse (IV) est préparé par cristallisation dans un espace confiné, en utilisant la silice SBA-15 comme support. La SBA-15 présente comme un réseau poreux tubulaire organisé selon un réseau hexagonal. La taille des pores est ajustable, avec la possibilité de maintenir un réseau secondaire microporeux [28,29].

III. 4. Partie expérimentale

III. 4. 1. Préparation de matériaux

La silice SBA-15 a été préparée en milieu acide, selon un protocole classique de préparation [29]. Le copolymère à blocs Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$, Aldrich) et le tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich) ont respectivement été utilisés en tant qu'agent structurant et source de silice. La composition du gel de synthèse était 1.0 TEOS: 0.02 P123: 3.3 HCl: 174 H_2O (mol). Le traitement hydrothermal a été réalisé à 140°C pendant 24 h. Le support a été calciné à 550°C pendant quatre heures avant utilisation pour l'étape d'imprégnation.

L'imprégnation du précurseur de manganèse est effectuée en milieu humide. Une solution aqueuse (d'un volume total de 50 mL) contenant la quantité désirée de nitrate de manganèse tétrahydraté ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) a été préparée et mélangée avec le support calciné (1,0 g). Le mélange a été agité à 20°C jusqu'à évaporation totale de l'eau (12 h). Le solide obtenu a été séché à l'étuve à 80°C pendant 12 h et calciné dans un four à moufle pendant trois heures à la température désirée (rampe de température de 1°C.min⁻¹). Les échantillons seront nommés x-W-T_c, x étant la teneur massique en dioxyde de manganèse dans le solide final, T_c étant la température de calcination et W faisant référence au fait que l'eau a été utilisée comme solvant d'imprégnation.

Des matériaux de type $\text{MnO}_x/\text{SBA-15}$ ont également été préparés en utilisant la méthode dites « deux solvants », une méthode permettant une infiltration majoritaire du précurseur dans le support silicique [30,31]. Pour ces matériaux, le support a été placé sous agitation à 20°C dans de l'hexane sec (50 mL). Ce solvant hydrophobe n'interagit pas avec la surface hydrophile de la silice et s'infiltre lentement dans les mésopores par capillarité. Un volume de solution aqueuse contenant la quantité désirée de nitrate de manganèse tétrahydraté ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), égal au volume poreux de la silice SBA-15 (mesuré par physisorption d'azote à 77 K), a ensuite été ajouté au mélange SBA-15/hexane. Cette solution aqueuse remplace l'hexane dans les mésopores, du fait de son affinité avec la surface. Le mélange a

été placé sous agitation à température ambiante jusqu'à évaporation totale du solvant. Le solide obtenu a été séché à l'étuve à 80°C pendant 12 h et calciné dans un four à moufle pendant trois heures à la température désirée (rampe de température de 1°C.min⁻¹). Les échantillons seront nommés x-2S-T_c, x étant la teneur massique en dioxyde de manganèse dans le solide final, T_c étant la température de calcination et W faisant référence au fait que la méthode « deux solvants » a été utilisée pour l'imprégnation.

III. 4. 2. Caractérisation physico-chimique

Les isothermes d'adsorption – désorption d'azote ont été réalisées à 77 K avec un appareil Micromeritics TriStar 3000. Avant analyse, les échantillons ont été dégazés sous vide à 150°C pendant 12 h. Les algorithmes de calcul B.E.T. et B.J.H. ont été utilisés pour les surfaces spécifiques et distributions de tailles de pores. Les volumes poreux sont mesurés à $P/P_0 = 0,98$.

L'analyse des poudres par diffraction de rayons X a été réalisée avec un diffractomètre de rayons X Bruker D5005 équipé d'une source CuK_α de rayons X ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été enregistrés dans la gamme de $2\theta = 10 - 80^\circ$, avec un pas de 0,04° et un temps d'intégration de 2 s par pas. Les diffractogrammes de rayons X ont été analysés par comparaison avec la base de données « Powder Diffraction Files » (PDF). La taille des cristallites a été calculée grâce à la formule de Laue-Scherrer après correction de Warren.

Les clichés de microscopie électronique en transmission ont été obtenus avec un microscope JEOL 2100 opérant à 200 kV avec une source de type LaB₆ et équipé avec une caméra Gatan Ultra Scan.

La composition chimique des échantillons (Si, Mn) a été mesurée en utilisant un spectromètre d'émission optique par torche à plasma, et après dissolution des échantillons dans une solution d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique sous micro-ondes.

Les expériences de réduction en température programmée sous dihydrogène (RTP-H₂) ont été réalisées avec un dispositif conçu à l'IC2MP de Poitiers équipé d'un catharomètre pour la quantification de la consommation d'hydrogène. Après activation sous air à la température de calcination du matériau pendant 1h, l'échantillon (60 mg) a été placé sous flux composé de 1 % vol. H₂ dans Ar (débit total de 30 mL.min⁻¹) et une rampe de température de la température ambiante à 800°C (5°C.min⁻¹) a été appliquée.

III. 4. 3. Tests catalytiques d'oxydation du formaldéhyde

Les tests d'oxydation du formaldéhyde ont été réalisés dans un réacteur à lit fixe (diamètre interne = 10 mm) et 200 mg d'échantillon ont été utilisés. Avant chaque test, le matériau catalytique a été prétraité à 200°C sous 30 mL.min⁻¹ d'un flux composé de 20 % vol.% O₂ dans He. Le formaldéhyde en phase gaz a été généré dans une chambre à perméation au sein de laquelle des tubes à perméation contenant du paraformaldéhyde ont été placés (Dynacalibrator, Vici Metronics Inc.). Par ajustement du débit gazeux (20 % vol. O₂/He) et de la température de la chambre, une concentration stable de formaldéhyde est générée. La concentration de formaldéhyde dans le flux réactionnel est fixée à 120 ppmv en entrée du réacteur, et le débit total gazeux est ajusté à 100 mL.min⁻¹. Les gaz à la sortie du réacteur ont été analysés avec une micro-chromatographie en phase gazeuse Varian CP4900 équipé d'un catharomètre. La température est augmentée à partir de 30°C avec une rampe de 1°C.min⁻¹. La conversion du formaldéhyde a été évaluée à partir de la quantité de dioxyde de carbone formé. Le bilan carbone est mesuré continuellement pour s'assurer que le formaldéhyde consommé est sélectivement converti en dioxyde de carbone, et que la disparition du formaldéhyde n'est pas associée à une adsorption sur la surface du matériau.

III. 5. Résultats et discussion

III. 5. 1. Propriétés texturales des matériaux

III. 5. 1. 1. Effet de la teneur en manganèse

L'isotherme obtenue pour la silice SBA-15 est de type IV, avec une hystérèse de type H1, une forme classiquement observée pour des solides mésostructurés ordonnés présentant des pores cylindriques [32].

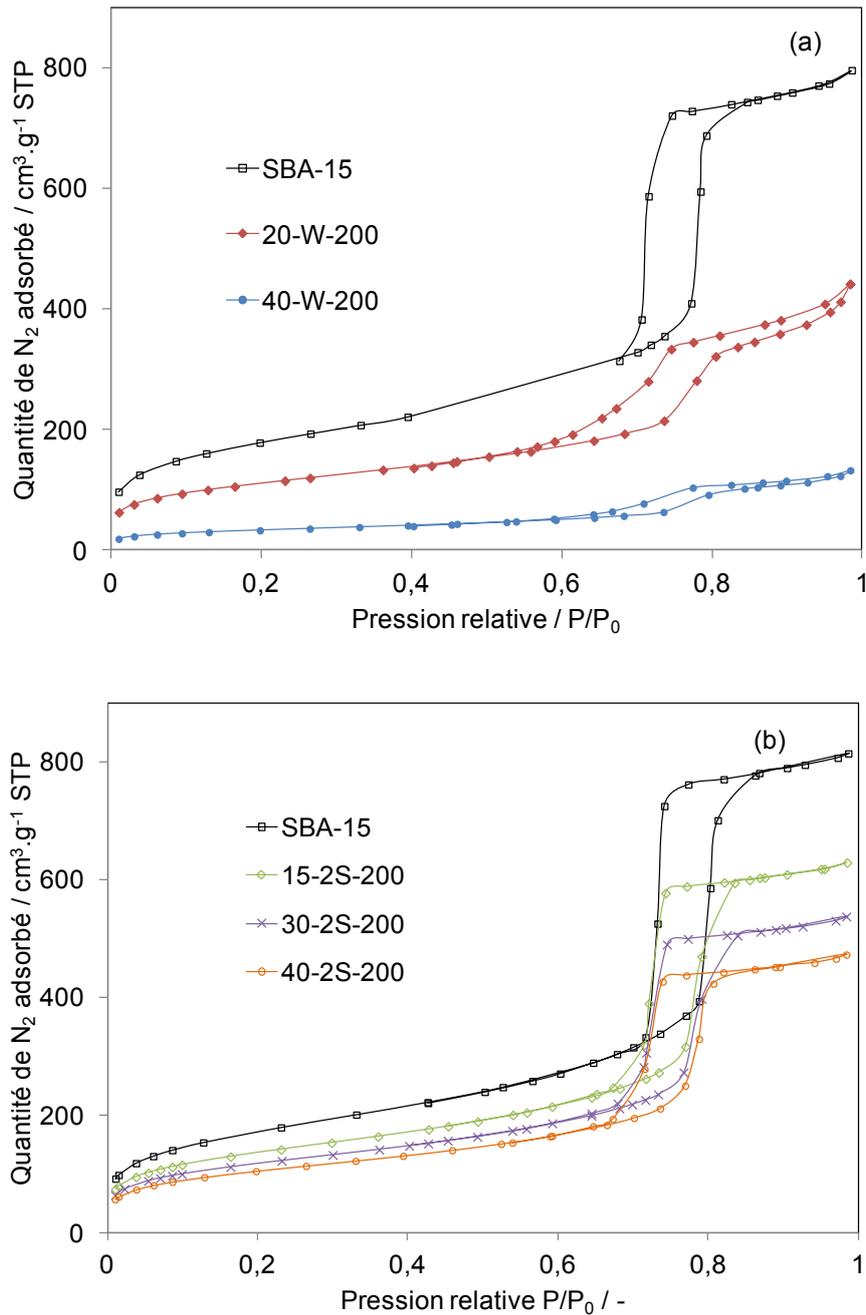


Figure III. 1: Isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K obtenues avec les échantillons :

(a) SBA-15, 20-W-200, 40-W-200 et (b) SBA-15, 15-2S-200 et 40-2S-200

Les isothermes obtenues pour les matériaux préparés par imprégnation dans l'eau (20-W-200 et 40-W-200) sont présentées dans la Figure III. 1(a). Dans la Figure III. S 1(a) (dans la section Annexe) sont présentées les distributions de tailles de pores de ces échantillons. Les propriétés texturales sont résumées dans le Tableau III. 1.

L'imprégnation dans l'eau, suivie d'une calcination à 200°C, conduit à une diminution significative de la quantité d'azote adsorbée mais l'isotherme reste de type IV (cf. Figure III. 1(a)). Plus la teneur en manganèse dans le matériau final est élevée, plus le volume poreux est faible (cf. Tableau III. 1). L'ordre à longue distance des pores dans les matériaux semble néanmoins conservé, avec cependant un léger élargissement en P/P_0 de la boucle d'hystérèse. Par conséquent, une distribution plus large de tailles de pores (cf. Figure III. S 1(a)) est obtenue pour les nano-composites, mais sans évolution notable du diamètre moyen des pores évalué à partir des données de la branche de désorption (cf. Tableau III. 1). La surface spécifique ($638 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la silice SBA-15) diminue également avec la teneur en manganèse ($394 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour 20-W-200 et $117 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour 40-W-200 ; cf. Tableau III. 1).

L'évolution des propriétés texturales des matériaux préparés par imprégnation dans l'eau peut être reliée à la teneur en manganèse. La diminution de la surface spécifique et du volume poreux est linéairement dépendante à la teneur en manganèse (cf. Figure III. 2). Les propriétés texturales des matériaux préparés par la voie « deux solvants » évoluent différemment. Une isotherme de type IV est maintenue quelle que soit la teneur en manganèse. La forme de l'hystérèse de type H_1 est également maintenue quelle que soit la teneur en manganèse (cf. Figure III. 1(b)). Ainsi la distribution de tailles de pores de ces échantillons reste proche de celle de la silice SBA-15 (Figure III. S 1(b)).

Tableau III. 1 : Propriétés texturales et structurales des nanocomposites d'oxyde de manganèse

Echantillon	Teneur en	Propriétés texturales ^b			Propriétés structurales ^c	
	MnO ₂ / % ^a	S _{BET} / m ² .g ⁻¹	V _P / cm ³ .g ⁻¹	D _P / nm	Phase	D _C / nm
20-W-200	19	394	0,64	7,8	β-MnO ₂	16
40-W-200	39	117	0,19	7,5	β-MnO ₂	20
15-2S-200	15	484	0,96	7,6	β-MnO ₂	12
15-2S-400	15	445	0,89	7,7	β-MnO ₂	14
15-2S-600	15	446	0,89	7,5	Mn ₂ O ₃	14
30-2S-200	27	418	0,82	7,6	β-MnO ₂	13
40-2S-200	38	374	0,72	7,5	β-MnO ₂	13

^a Teneur en dioxyde de manganèse, MnO₂, mesurée avec un spectromètre d'émission optique par torche à plasma ;

^b Propriétés texturales déterminées à partir des isothermes de physisorption d'azote. S_{BET} est la surface spécifique, V_P est le volume poreux mesuré à P/P₀ = 0,98 et D_P est le diamètre moyen de pore déterminé à partir des données de la branche de désorption (algorithme de calcul B.J.H.) ;

^c D_C est la taille des cristallites calculée à l'aide de la relation de Laue-Scherrer

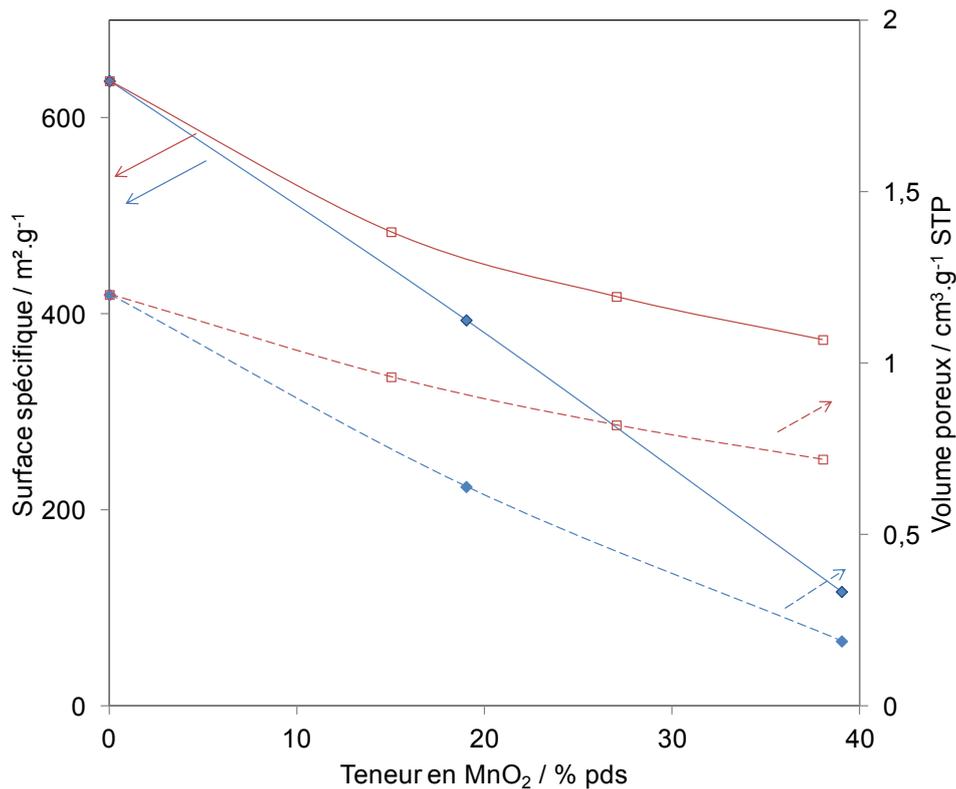


Figure III. 2 : Comparaison de l'évolution des propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux) en fonction de la teneur en manganèse et de la méthode de préparation (imprégnation dans l'eau (bleu) ; imprégnation « 2 solvants » (rouge))

De plus, les diminutions de surface spécifique et de volume poreux avec la teneur en manganèse sont moins importantes que pour les matériaux dont l'imprégnation a été réalisée dans l'eau (cf. Tableau III. 1). Avec une teneur massique en dioxyde de manganèse de 40 %, la surface spécifique et le volume poreux de l'échantillon préparé par la voie « 2 solvants » sont plus de trois fois supérieures à ceux de l'échantillon préparé dans l'eau. L'évolution des propriétés texturales des matériaux préparés par la méthode « 2 solvants » en fonction de la teneur en manganèse montre en effet une évolution pseudo-exponentielle décroissante, ce qui permet d'obtenir une surface spécifique et un volume poreux élevés à haut taux de chargement.

Grâce à ces évolutions, il apparaît évident que les morphologies développées par la phase oxyde de manganèse, pour les matériaux préparés dans l'eau et par la méthode « deux solvants », sont très différentes. De plus, un important phénomène de bouchage des pores

et la formation de grosses nanoparticules d'oxydes de manganèse pour les matériaux préparés dans l'eau, peut être présagée pour expliquer les diminutions importantes de surface spécifique et de volume poreux pour ces échantillons.

III. 5. 1. 2. Effet de la température de calcination

Les évolutions des isothermes de physisorption d'azote et des distributions de tailles de pores en fonction de la température de calcination sont représentées dans la Figure III. S 1 alors que les propriétés texturales sont reportées dans le Tableau III. 1. Des isothermes de type IV avec une hystérèse de type H₁ sont observées pour tous les échantillons. Les diamètres de pores moyens restent très proches ($\simeq 7,5 - 7,6$ nm) et les distributions de tailles de pores restent étroites (Figure III. S 1(d)). Ces résultats confirment le maintien du caractère mésoporeux ordonné des pores des matériaux préparés par la voie « 2 solvants », même après un traitement thermique à 600°C. La surface spécifique et le volume poreux ne diminuent que faiblement avec l'augmentation de la température de calcination (cf. Tableau III. 1), ce qui indique que ces matériaux sont stables thermiquement. L'imprégnation dans l'eau ne permet pas de préparer des matériaux stables thermiquement comme ceux obtenus par la méthode « deux solvants », et une augmentation de la température de calcination entraîne des diminutions plus marquées de la surface spécifique et du volume poreux.

III. 5. 2. Propriétés structurales de la phase oxyde de manganèse

III. 5. 2. 1. Effet de la teneur en manganèse

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons préparés par imprégnation dans l'eau et calcinés à 200°C sont présentés dans la Figure III. 3(a). Les propriétés structurales (phase cristallographique détectée, et taille de cristallite calculée) sont résumées dans le Tableau III. 1. Tous les diffractogrammes présentent un pic large à $2\theta \simeq 22^\circ$ caractéristique de la silice

amorphe [30]. Quatre réflexions principales à $2\theta = 37,2^\circ$, $42,7^\circ$, $56,7^\circ$ et $65,2^\circ$ sont observées pour les échantillons 20-W-200 et 40-W-200. Ces réflexions sont attribuées à la structure $\beta\text{-MnO}_2$ Pyrolusite (PDF n°81-2261). La taille moyenne de cristallites, calculée après correction de Warren, augmente de 16 à 20 nm lorsque la teneur massique en manganèse augmente de 20 à 40 %.

Des diffractogrammes similaires ont été obtenus avec les échantillons préparés par la méthode « deux solvants » et calcinés à la même température. Seule la structure $\beta\text{-MnO}_2$ Pyrolusite est détectée (cf. Figure III. 3(b)). Cependant, les cristallites sont, en moyenne, de plus petites tailles que pour les échantillons préparés dans l'eau et leurs tailles restent constantes quelle que soit la teneur en manganèse dans l'échantillon final. En conséquence, les matériaux 15-2S-200, 30-2S-200 et 40-2S-200 présentent des tailles de cristallites moyennes comparables ($12 \text{ nm} < D_c < 13 \text{ nm}$), ce qui est significativement plus faible que les tailles calculées pour les échantillons préparés dans l'eau.

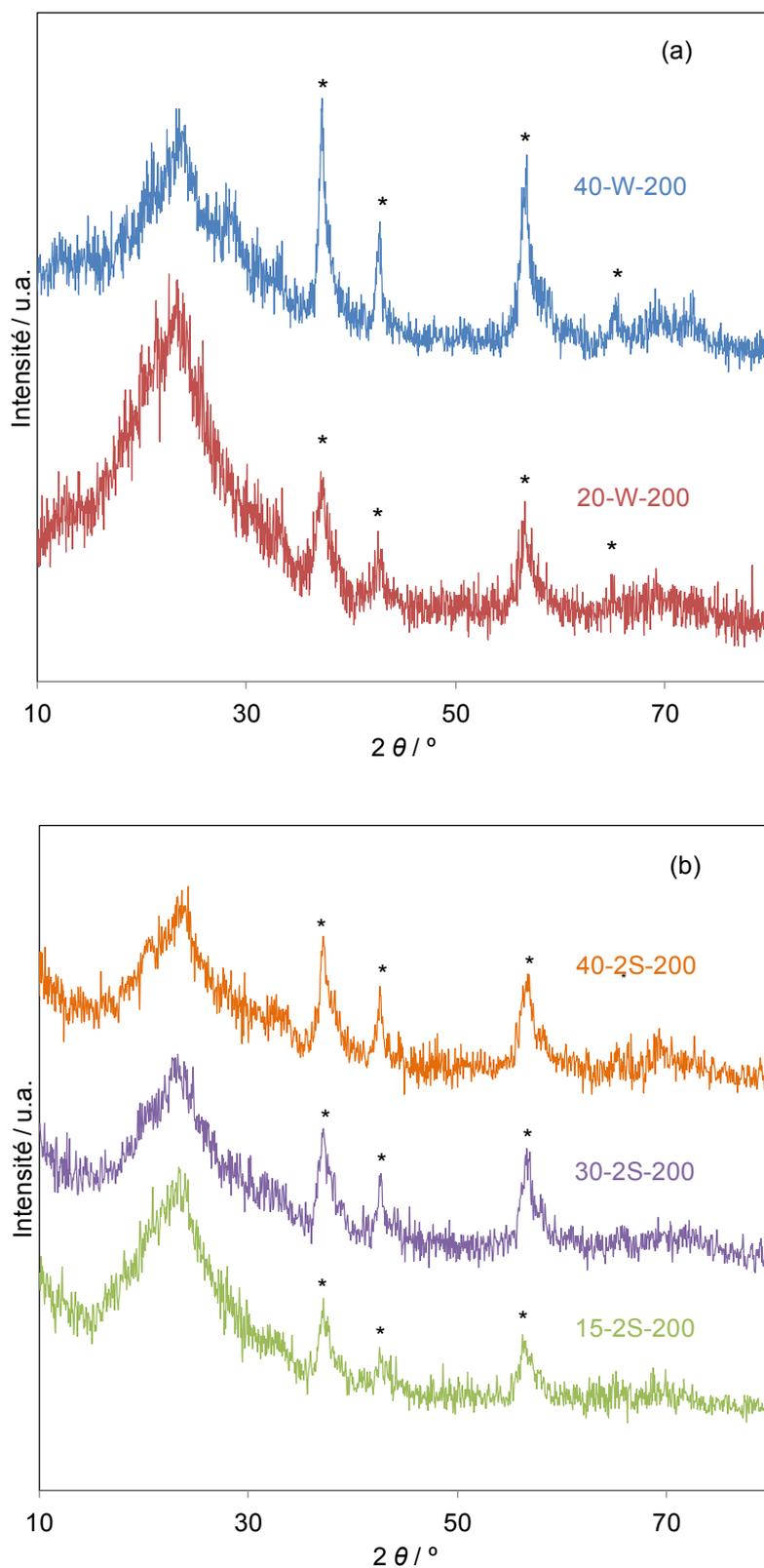


Figure III. 3 : Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les échantillons préparés par imprégnation dans l'eau (a) ; préparés par la méthode « deux solvants » (b) ; * : β -MnO₂ Pyrolusite

III. 5. 2. 2. Effet de la température de calcination

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons 15-2S activés thermiquement à des températures variant de 200°C à 600°C sont également présentés dans la Figure III. 4, et les propriétés structurales sont reportées dans le Tableau III. 1. Après activation à 200°C et 400°C, seules des réflexions associées à la phase β -MnO₂ Pyrolusite sont détectées. Après activation à 600°C, ces réflexions disparaissent et des réflexions à $2\theta \approx 33^\circ, 45^\circ, 55^\circ, 59^\circ$ et 66° , attribuées à la structure Mn₂O₃ Bixbyite apparaissent (PDF n° 24-0508).

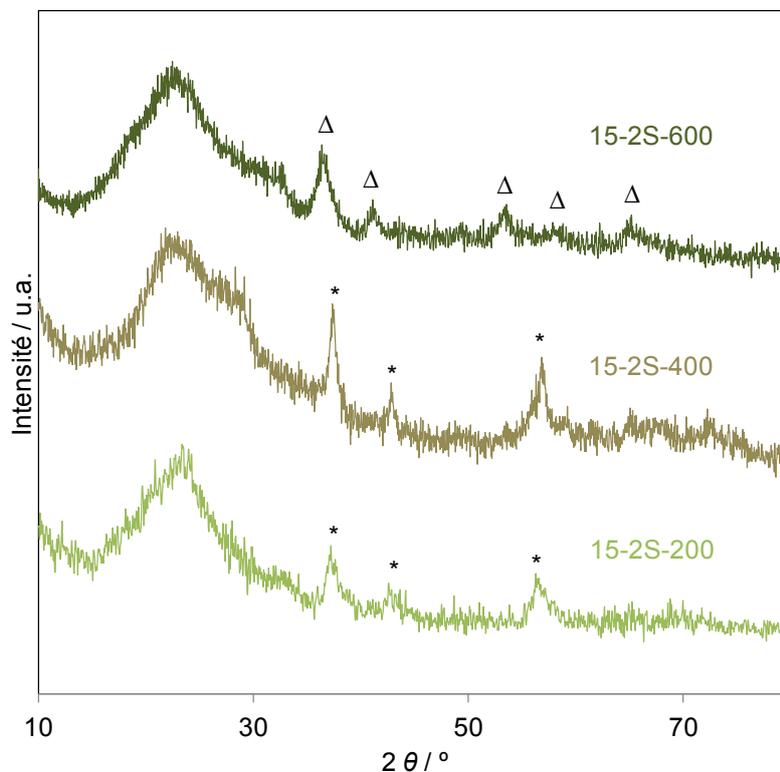


Figure III. 4 : Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les échantillons 15-2S-200, 15-2S-400 et 15-2S-600 ; * : β -MnO₂ Pyrolusite, Δ : Mn₂O₃ Bixbyite

L'augmentation de température n'induit pas de grossissement significatif de la taille moyenne des cristaux (12 nm après stabilisation à 200°C ; 14 nm après stabilisation à 600°C, cf. Tableau III. 1). Cette croissance limitée, détectée par diffraction de rayons X, confirme la stabilité thermique élevée des matériaux préparés par la voie « 2 solvants », ce qui a déjà

été suggéré à la vue de la variation limitée des propriétés texturales avec la température d'activation.

III. 5. 3. Morphologie de la phase manganèse dans les composites

III. 5. 3. 1. Evolution avec la teneur en manganèse

Comme suggéré par les précédentes caractérisations, des différences importantes de morphologies des oxydes de manganèse sont attendues entre les échantillons préparés dans l'eau et ceux préparés par la méthode deux solvants.

Cas des matériaux préparés dans l'eau

L'imprégnation dans l'eau donne lieu à la formation d'oxyde de manganèse dans deux environnements différents. Pour une faible teneur en manganèse (20 %pds), les particules d'oxydes de manganèse (contraste foncé sur les clichés de microscopie électronique en transmission, cf. Figure III. 5(a)) sont localisées à la fois dans la porosité de la silice et sur la surface externe des grains de silice. Les particules confinées dans les mésopores présentent des tailles proches de la taille des pores (c'est-à-dire autour de 8 – 10 nm), tandis que les particules externes présentent des tailles plus élevées (préférentiellement de 10 à 25 nm ; certaines sont observés à des tailles supérieures ou bien sous la forme d'agrégats externes). La présence de deux populations de particules, l'une avec des tailles dans la gamme 8 – 10 nm et l'autre avec des tailles dans la gamme 10 – 25 nm, est en accord avec la taille moyenne des cristallites calculée par diffraction de rayons X (cf. Tableau III. 1).

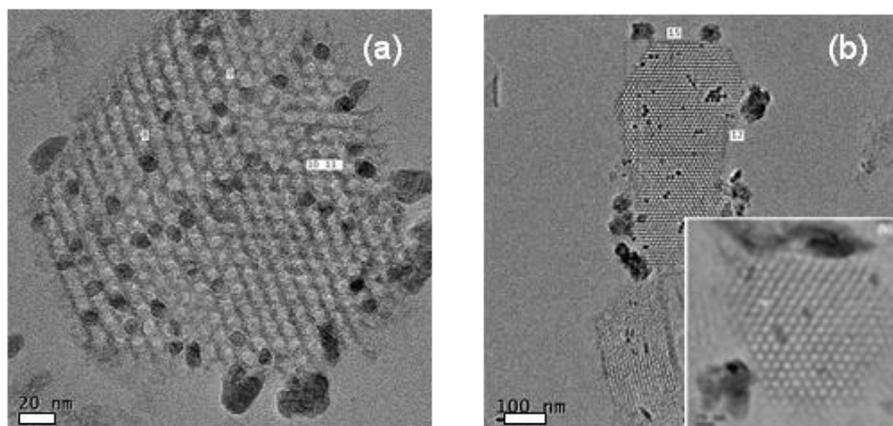


Figure III. 5 : Clichés de microscopie électronique en transmission représentatifs des échantillons 20-W-200 (a) et 40-W-200 (b)

Si la teneur en MnO_2 augmente de 20 à 40 %pds, la taille des particules et agrégats externes augmente de manière significative. La présence d'agrégats de taille supérieure à 50 nm est observable dans la Figure III. 5(b). La présence de : (1) particules confinées dans les mésopores, et (2) particules externes de tailles plus élevées que 25 nm sont identifiables dans l'encart de la Figure III. 5(b). L'augmentation de la teneur en manganèse ne conduit donc pas à une augmentation significative de la proportion des particules confinées dans les mésopores, et la quantité supplémentaire de manganèse semble majoritairement localisée sur la surface externe des grains de silice. Ces observations sont en très bon accord avec l'évolution de la taille moyenne des cristallites (calculée à l'aide de la diffraction de rayons X) avec l'augmentation de la teneur en manganèse.

Cas des matériaux préparés par la méthode « deux solvants »

Des clichés de microscopie électronique en transmission des matériaux préparés par la méthode « deux solvants » puis calcinés à 200°C sont reportés dans la Figure III. 6. Pour une faible teneur en manganèse (15-2S-200), les particules d'oxyde de manganèse sont majoritairement confinées dans les mésopores de la silice. Comparé au matériau préparé

dans l'eau avec une teneur similaire, très peu de particules externes sont observables pour l'échantillon préparé par la voie « 2 solvants » ce qui indique, comme cela a déjà été reporté dans la littérature, que la méthode « deux solvants » assure une infiltration majoritaire des précurseurs inorganiques dans la porosité du support lors de l'étape d'imprégnation [30,31]. Cette spécificité permet donc de préparer des précurseurs de grande homogénéité (c'est-à-dire, avec une teneur élevée en oxyde, sans ségrégation externe importante).

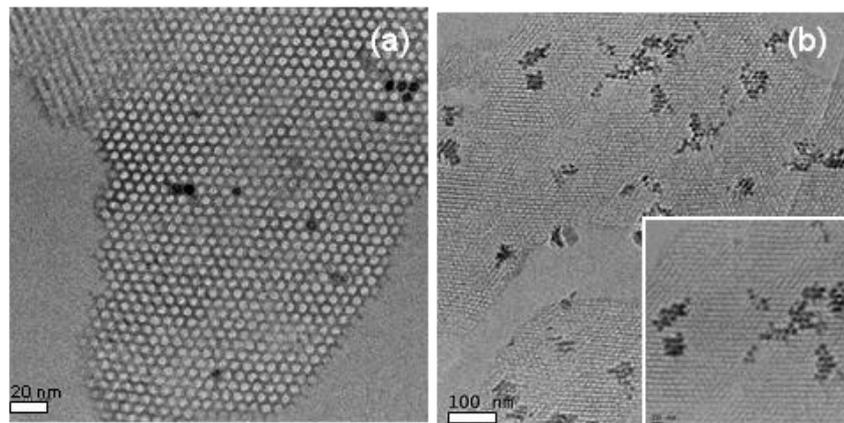


Figure III. 6 : Clichés de microscopie électronique en transmission représentatifs des échantillons 15-2S-200 (a) et 40-2S-200 (b)

Pour une teneur plus élevée en manganèse, la majeure partie des particules d'oxyde de manganèse sont confinées dans les mésopores (cf. Figure III. 6(b)). Ainsi, une augmentation du degré de remplissage de la silice est observée entre ces deux teneurs (cf. Figure III. 6(a) et (b)). A une faible teneur, très peu de particules externes étaient observables (cf. Figure III. 6(b)). Cela reste le cas à plus forte teneur, pour laquelle la formation de particules externes reste marginale et la taille des agrégats/particules observés est limitée par rapport à celle observé pour l'échantillon 40-W-200.

III. 5. 3. 2. Effet de la température de calcination

Des clichés de microscopie électronique en transmission représentatif de l'échantillon 15-2S-600 sont présentés dans la Figure III. 7. A cette température, l'oxyde de manganèse n'est plus de type $\beta\text{-MnO}_2$, mais présente une structure de type Mn_2O_3 . La morphologie de la phase manganèse diffère de façon significative de la morphologie obtenue à basse température de calcination. Après activation à 200°C , les particules d'oxyde de manganèse forment des agrégats ponctuels dans la porosité de la silice, ce qui laisse une importante fraction du volume poreux de la silice libre de particules d'oxyde de manganèse (cf. Figure III. 6(a)). Après un traitement thermique à 600°C , ces agrégats localisés ne sont plus observés, et la formation de particules dispersées de manière homogène est constatée (échantillon 15-2S-600).

Cependant, la taille moyenne des particules, toujours confinées dans les mésopores, reste proche de la taille des pores ($\approx 10\text{ nm}$). Cette observation est en parfaite adéquation avec les résultats de diffraction de rayons X, et confirme que la taille des cristallites d'oxyde de manganèse n'est pas, ou très peu, affectée par la température du traitement thermique (cf. Tableau III. 1).

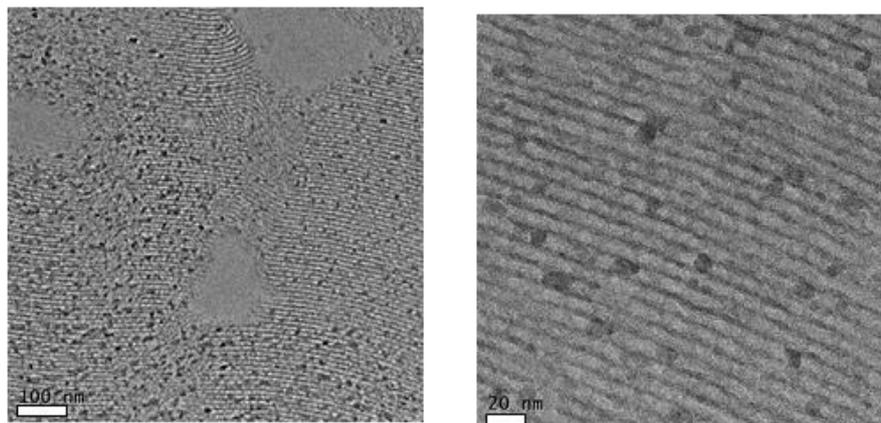


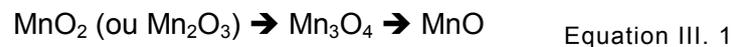
Figure III. 7 : Clichés de microscopie électronique en transmission représentatifs de l'échantillon 15-2S-600

III. 5. 4. Propriétés d'oxydoréduction de la phase manganèse dans les composites

III. 5. 4. 1. Effet de la teneur en manganèse

Les résultats de mesures de réductibilité du manganèse, obtenus par réduction en température programmée sous dihydrogène (RTP-H₂), sont présentés sur la Figure III. 8(a), et les consommations d'hydrogène sont reportés dans le Tableau III. 2.

Une réduction en deux étapes est observée quelle que soit la méthode de préparation. La seule différence entre les matériaux préparés dans l'eau et ceux préparés par la méthode « deux solvants » est un léger décalage des températures de réduction. Pour chaque échantillon, la contribution à basse température de la consommation d'hydrogène représente approximativement 75 % de la consommation totale d'hydrogène (soit 25 % pour la contribution à haute température). La réduction en deux étapes de MnO₂ peut être décrite par les transitions de phase décrites dans l'Equation III. 1 [33,34]:



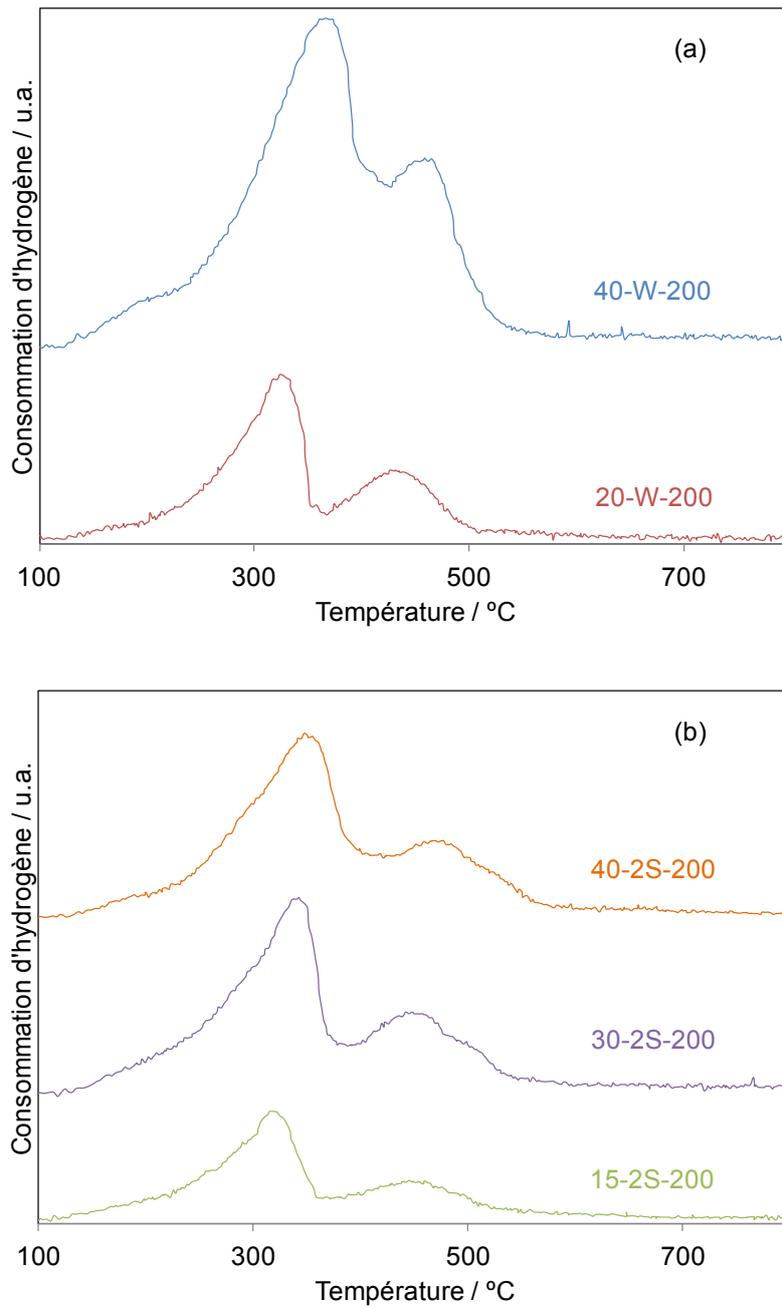


Figure III. 8 : Profils de réduction obtenus par RTP-H₂ pour : les échantillons préparés dans l'eau (a), les échantillons préparés par la méthode « deux solvants » (b)

Tableau III. 2 : Résultats de RTP-H₂ et d'oxydation du formaldéhyde des composites MnO_x/SBA-15

Echantillon	Consommation d'hydrogène		Contribution		DOM (Mn) ^a	Propriétés catalytiques		
	Totale / mmol.g ⁻¹	Théorique / mmol.g ⁻¹	Basse	Haute		T ₁₀ / °C	T ₅₀ / °C	T ₉₀ / °C
			température / %	température / %				
20-W-200	3,35	3,46 ^b	74,5	25,5	3,9	90	116	135
40-W-200	6,84	7,10 ^b	76,1	23,9	3,9	84	107	121
15-2S-200	2,88	2,73 ^b	77,8	22,2	4,0	102	130	144
15-2S-400	2,55	2,73 ^b	73,6	26,4	3,9	104	135	152
15-2S-600	1,64	1,37 ^c	46,2	53,8	3,2	155	175	190
30-2S-200	4,70	4,92 ^b	75,3	24,7	3,9	79	110	127
40-2S-200	6,72	6,92 ^b	77,7	22,5	3,9	80	110	130

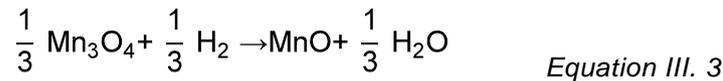
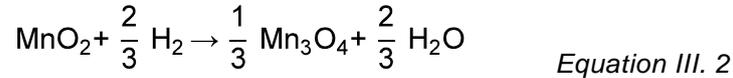
^a DOM (Mn) : degré d'oxydation moyen du manganèse ;

^b Calculé en considérant MnO₂ comme la phase initiale ;

^c Calculé en considérant Mn₂O₃ comme la phase initiale

Le degré d'oxydation moyen du manganèse a été évalué à l'aide de la consommation totale de dihydrogène, la teneur massique exacte en manganèse et la consommation théorique de dihydrogène (calculée en considérant la réduction totale de MnO₂ (ou bien Mn₂O₃) en MnO) (cf. Tableau III. 2) [25,34]. Quelle que soit la teneur en manganèse ou la méthode d'imprégnation, le degré d'oxydation moyen du manganèse reste proche de 4 pour tous les échantillons activé thermiquement à une température inférieure ou égale à 400°C ; cette observation confirme que la consommation expérimentale d'hydrogène est due à la réduction de MnO₂ en MnO. De plus, en considérant MnO₂ comme étant la phase initiale

après activation thermique à 200°C, la réduction de MnO₂ en Mn₃O₄ et celle de Mn₃O₄ en MnO devraient représenter respectivement 66 et 33 % de la consommation totale d'hydrogène (Eqs. III. 2 et III. 3) :



Cependant, les consommations expérimentales de dihydrogène, mesurées pour la contribution à basse température, sont supérieures à la consommation théorique de dihydrogène (66 %) pour la réduction de MnO₂ en Mn₃O₄. En effet, cette dernière compte pour 74,5 – 77,8 % de la consommation totale. La réduction *in situ* sous dihydrogène suivie par diffraction de rayons X a été utilisée pour approfondir le processus de réduction. L'évolution de la structure cristallographique de l'échantillon 15-2S-200 avec la température de réduction est présentée dans la Figure III. 9(a). A une température de réduction inférieure à 300°C, seules les réflexions associées à la phase β-MnO₂ sont détectées. Après réduction à 300°C, ces pics disparaissent et des pics associés à la structure Mn₃O₄ Hausmannite sont observés (PDF n°24-0734). Lorsque la température est augmentée jusqu'à 350°C, ce qui correspond toujours à la réduction à basse température dans le profil de RTP-H₂ (cf. Figure III. 8), des pics supplémentaires à 2θ = 34,8° et 40,3° apparaissent. Ainsi, la formation de la structure MnO Manganosite (PDF n° 27-0230) débute dès 350°C, avant même le début du second pic de réduction observé observé dans les profils de RTP-H₂. En augmentant la température, l'intensité des pics propres à la phase Mn₃O₄ diminue progressivement, et l'intensité des pics associés à la phase MnO augmente. A 500°C, seuls les pics associés à la phase MnO sont détectés. Le processus de réduction à basse température ne peut donc être attribué uniquement à la réduction de MnO₂ en Mn₃O₄ (Equation III. 2) ; Mn₃O₄ commence à se réduire en MnO dans la zone de consommation d'hydrogène présente à basse température (Equation III. 3).

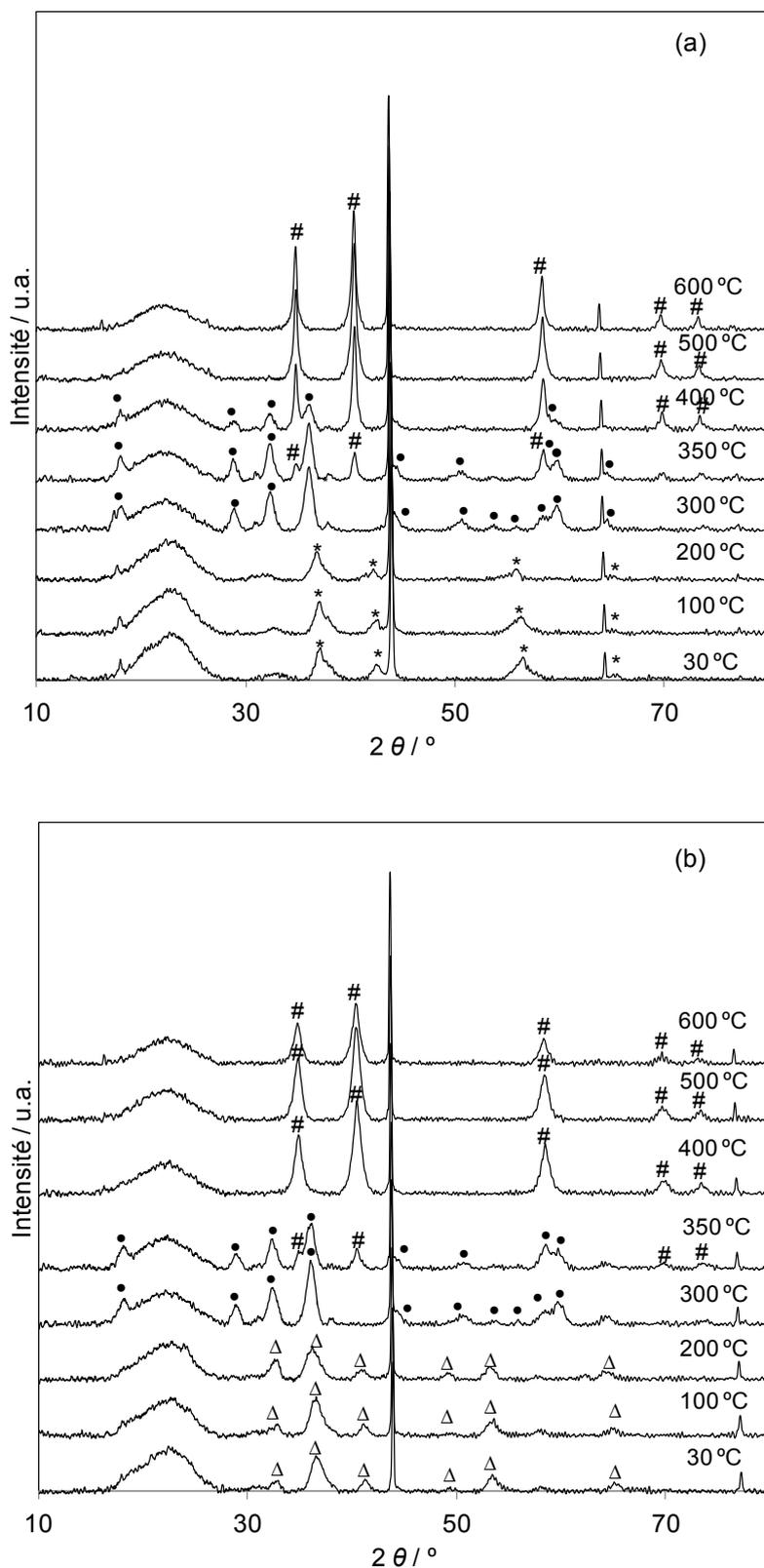


Figure III. 9 : Réduction *in situ* suivie par diffraction de rayons X pour les échantillons 15-2S-200 (a) et 15-2S-600 (b) ; Les pics localisés à $2\theta = 43,5^\circ$ et 64° proviennent du support utilisé (feuille d'or supportée sur Macor (céramique)) pour supporter l'échantillon ; * : β -MnO₂ Pyrolusite ; Δ : Mn₂O₃ Bixbyite ; • : Mn₃O₄ Hausmannite ; # : MnO Manganosite

III. 5. 4. 2. Effet de la température de calcination

L'effet de la température d'activation sur la réductibilité du manganèse est présenté sur la Figure III. 10. La température de calcination affecte significativement l'état d'oxydation du manganèse. Alors qu'un degré d'oxydation moyen du manganèse de 3,9 approximativement est obtenu après activation à 200°C et 400°C, il diminue à 3,20 lorsque la température de calcination est de 600°C. Un profil de réduction en température en deux étapes est cependant toujours observé pour l'échantillon calciné à 400°C et les maxima de consommation d'hydrogène sont centrés à la même température lorsque l'activation a été réalisée à 200°C et à 400°C. Pour ces deux matériaux, la région de consommation d'hydrogène à basse température représente environ 75% de la consommation totale d'hydrogène (25 % pour la région de consommation d'hydrogène à haute température). Outre la réduction de MnO_2 en Mn_2O_3 , une faible proportion de la phase Mn_3O_4 formée est réduite en MnO pendant la première étape de réduction, comme décrit dans l'Equation III. 3.

Une modification importante des contributions respectives des pics de réduction est observée lorsque la température d'activation est augmentée jusqu'à 600°C. La contribution du pic de consommation d'hydrogène à basse température diminue d'environ 75 % (pour les matériaux calcinés à 200°C et 400°C) à 46,2 % (échantillon 15-2S-600). Si Mn_2O_3 est considérée comme étant la structure initiale comme cela a été montré par diffraction de rayons X, sa réduction en Mn_3O_4 (Equation III. 4) devrait représenter 33 % de la consommation totale d'hydrogène, et la réduction de Mn_3O_4 en MnO (Equation III. 5) représenterait alors 66% de la consommation totale.

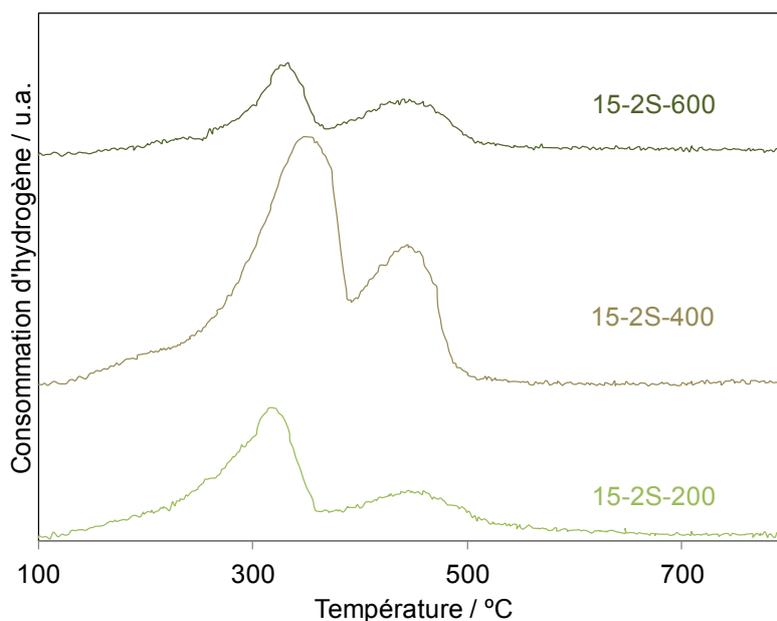
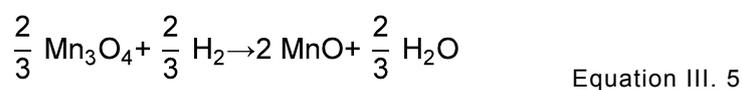
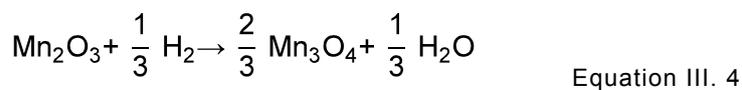


Figure III. 10 : Profils de réduction obtenus lors des mesures de RTP-H₂ avec les échantillons 15-2S calcinés à différentes températures



La consommation d'hydrogène dans la zone à basse température est trop importante pour être attribuée uniquement à la réduction de Mn₂O₃ en Mn₃O₄ (Equation III. 4), même si la consommation d'hydrogène pour la réduction de Mn⁴⁺ résiduel (DOM mesuré pour le manganèse est de 3,2 ; cf. Tableau III. 2) est prise en compte.

La réduction *in situ* suivie par diffraction de rayons X nous permet de confirmer ce résultat (Figure III. 9(b)). En dessous de 300°C, seuls les pics associés à la structure Mn₂O₃ Bixbyite sont observés (PDF n°24-0508). A 300°C, ces pics disparaissent et ceux caractéristiques de la structure Mn₃O₄ Hausmannite sont détectés (PDF n°24-0734). A 350°C (température toujours dans la zone du premier processus de réduction, cf. Figure III. 10), des réflexions à

$2\theta = 34,8^\circ$ et $40,3^\circ$, caractéristiques de la structure MnO Manganosite (PDF n°27-0230), sont observées. Ce résultat confirme donc la réduction d'une partie du manganèse jusqu'à une valence de +2 à une température inférieure à celle du début du second processus de réduction observable sur les profils de réduction (Figure III. 10). A une température supérieure à 350°C , seules les réflexions associées à la structure MnO sont observées.

III. 6. Performances des nano-composites en oxydation du formaldéhyde à basse température

III. 6. 1. Effet de la méthode d'imprégnation et de la teneur en manganèse

Les performances catalytiques des différents composites ont été évaluées pour la réaction d'oxydation du formaldéhyde à basse température. Comme mentionné précédemment, la classification de l'Union Européenne du formaldéhyde en tant que cancérigène pour l'Homme en 2010, du fait de ses effets dramatiques sur la santé humaine lors d'une exposition à long terme même à une très faible concentration (concentration de l'ordre du ppb) [3], a rendu la conception de technologies efficaces et viables économiquement nécessaire. Le procédé d'oxydation catalytique à basse température présente donc de nombreux avantages comme une consommation énergétique limitée et, si le catalyseur ne contient pas de métal noble, un coût attractif [1].

La conversion du formaldéhyde en fonction de la température de réaction, obtenue avec les échantillons 20-W-200 et 40-W-200, est présentée dans la Figure III. 11(a). Les conversions sont calculées à partir des quantités de dioxyde de carbone généré, afin de s'assurer que la consommation de formaldéhyde provient bien de sa conversion catalytique en CO_2 et H_2O , et n'est pas lié à un processus d'adsorption. Pour comparaison, les performances catalytiques d'un matériau de type 0,5 % Pt/TiO₂, considéré comme étant un matériau de référence dans la littérature [1], est aussi présenté sur la Figure III. 11. Les propriétés du

matériau de référence sont présentées dans la section Annexe, sur la Figure III. S 2 et sur la Figure III. S 3.

Pour les matériaux dont l'imprégnation a été réalisée dans l'eau, une augmentation de la teneur en manganèse permet d'améliorer légèrement les performances catalytiques (Figure III. 11(a)). Ainsi l'échantillon 40-W-200 présente les meilleures performances catalytiques avec une T_{10} de 84°C (température nécessaire pour atteindre 10 % de conversion du formaldéhyde en CO_2), une T_{50} de 107°C (température nécessaire pour atteindre 50 % de conversion du formaldéhyde en CO_2) et une T_{90} de 121°C (température nécessaire pour atteindre 90 % de conversion du formaldéhyde en CO_2). La courbe de conversion du formaldéhyde obtenue avec ce matériau ne se trouve qu'à 20°C au-dessus de celle du matériau de référence, ce qui montre l'excellente performance de ce système même s'il ne contient pas de métal noble.

Les performances catalytiques des matériaux préparés par la méthode « deux solvants » montrent que l'effet positif de l'augmentation de la teneur massique en MnO_2 de 15 à 30 %pds est significatif, alors qu'une augmentation de la teneur jusqu'à 40 % donne des résultats catalytiques similaires à ceux obtenus à plus faible teneur (Figure III. 11(b)). Malheureusement, les matériaux préparés par la méthode « deux solvants » présentent des activités qui restent directement comparables avec celle de l'échantillon 40-W-200 (cf. Tableau III. 2), et ce, malgré une meilleure infiltration de la phase oxyde dans la porosité du support. La localisation des particules de manganèse dans la porosité de la silice, dont l'accessibilité est par conséquent limitée par la diffusion moléculaire dans les pores tubulaires de la silice, peut être une raison de l'activité limitée des matériaux préparés par la méthode « deux solvants » malgré la bonne dispersion obtenue pour la phase active. Cependant, la plupart de ces matériaux présentent de bonnes activités catalytiques. Une conversion totale du formaldéhyde en dioxyde de carbone et en eau est en effet atteinte à une température inférieure à 140°C.

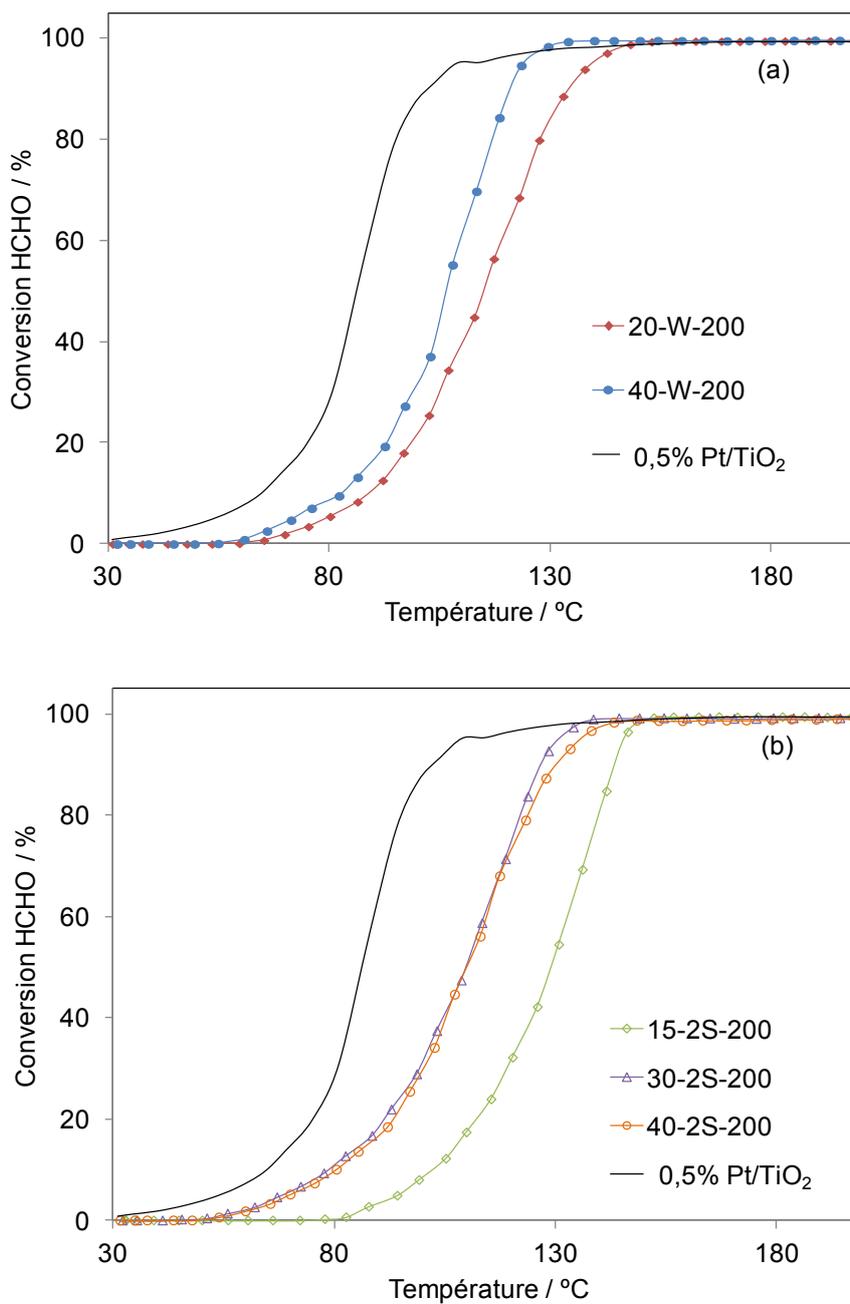


Figure III. 11 : Courbes de conversion du formaldéhyde en fonction de la température ; Echantillons 20-W-200, 40-W-200 et 0,5 % Pt/TiO₂ (a) ; 15-2S-200, 30-2S-200, 40-2S-200 et 0,5 % Pt/TiO₂ (préparé au laboratoire) (b)

III. 6. 2. Effet de la température de calcination

L'effet du degré d'oxydation du manganèse a également été étudié, en mesurant les performances catalytiques des matériaux 15-2S activés thermiquement à des températures

allant de 200°C à 600°C. L'évolution de l'activité avec la température d'activation est présentée sur la Figure III. 12 et les résultats des tests catalytiques sont reportés dans le Tableau III. 2.

Le matériau le plus actif est l'échantillon 15-2S-200, qui a été activé à la température la plus basse. Une petite diminution de l'activité est observée avec l'augmentation de la température de traitement thermique jusqu'à 400°C. L'augmentation de la température de calcination jusqu'à 600°C conduit à une diminution importante de l'activité. Les activités catalytiques, mesurées comme étant la température nécessaire pour atteindre 90 % de conversion du formaldéhyde (T_{90} , cf. Tableau III. 2), sont classées de la façon suivante :

$$15-2S-200 (144^{\circ}\text{C}) < 15-2S-400 (152^{\circ}\text{C}) \ll 15-2S-600 (190^{\circ}\text{C}).$$

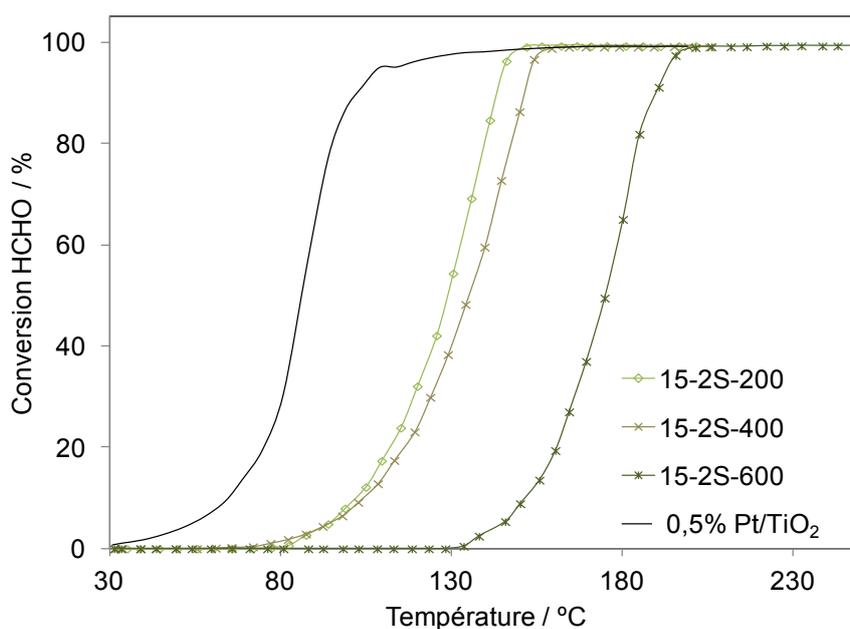


Figure III. 12 : Courbes de conversion du formaldéhyde en fonction de la température ; Echantillons 15-2S-200, 15-2S-400, 15-2S-600 et 0,5 % Pt/TiO₂

Comme cela a été discuté préalablement, les propriétés texturales de ces matériaux ne sont pas significativement affectées par la température d'activation jusqu'à 400°C (cf. Tableau III.

1). Les mesures de réductibilité du manganèse, ayant permis de calculer le degré

d'oxydation moyen du manganèse, ainsi que la caractérisation par diffraction de rayons X, révèlent :

1) Une première, mais limitée, diminution du degré d'oxydation moyen du manganèse de 4,0 à 3,9 avec l'augmentation de la température d'activation de 200°C à 400°C. Cette légère diminution n'est cependant pas accompagnée d'une modification de structure cristallographique. Ce résultat suggère clairement une réduction partielle des espèces Mn^{4+} de la surface de MnO_2 en espèces Mn^{3+} .

2) Une seconde et significative diminution du degré d'oxydation moyen du manganèse de 3,9 à 3,2 avec l'augmentation de la température de calcination jusqu'à 600°C. Cette diminution est accompagnée d'une transition de phase de MnO_2 à Mn_2O_3 , mise en évidence par diffraction de rayons X (la valence du manganèse dans Mn_2O_3 est alors de +3).

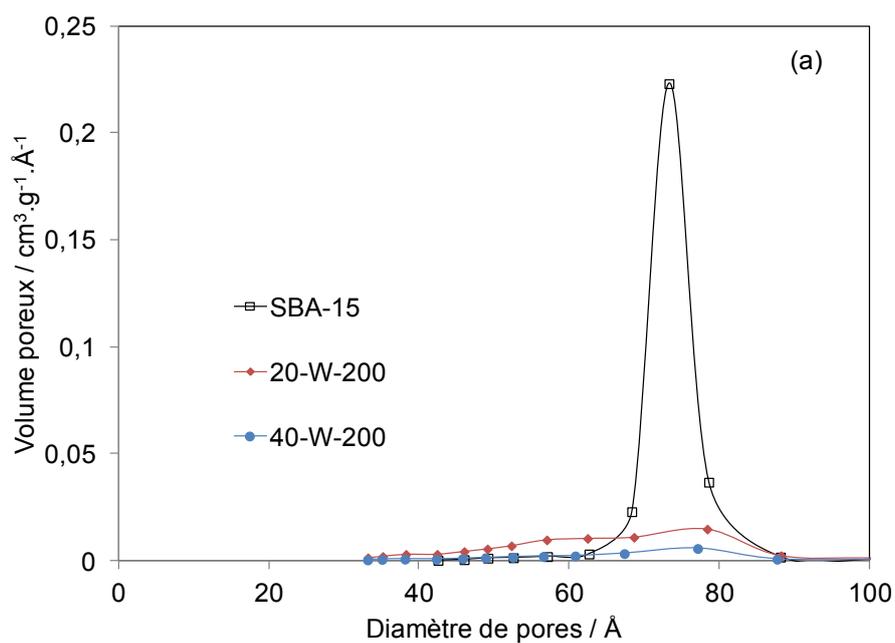
L'activité catalytique et le degré d'oxydation moyen du manganèse suivent la même tendance, ce qui montre clairement que le site le plus actif pour l'oxydation du formaldéhyde est un site de type Mn^{4+} de surface. Conformément aux mécanismes classiques d'oxydation des réactions, mettant en jeu des sites métalliques de surface oxydés, la facilité avec laquelle la valence du couple redox Mn^{4+}/Mn^{3+} change en présence d'un agent réducteur (le formaldéhyde, dans notre cas), ainsi que la densité de sites Mn^{4+} de surface, sont responsables l'activité catalytique globale du matériau.

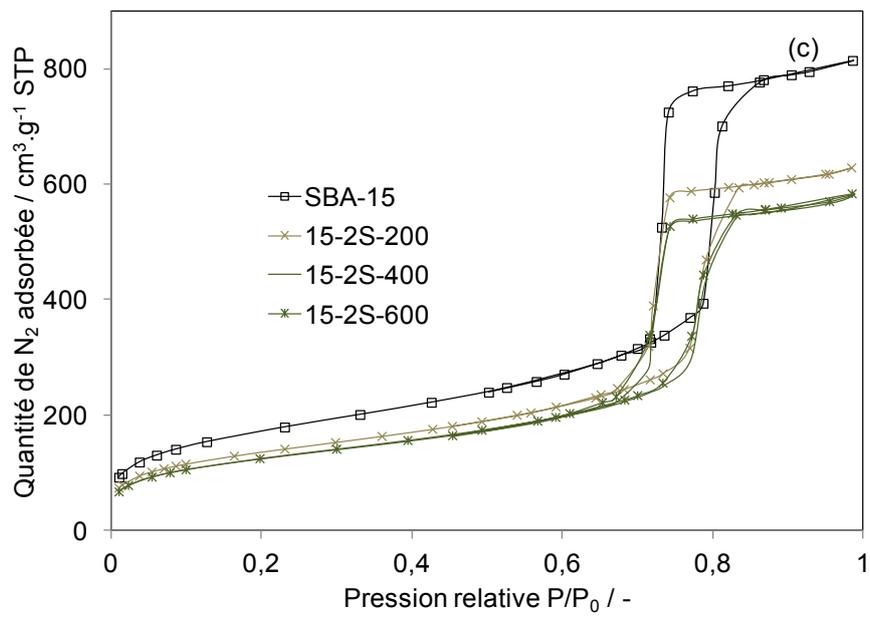
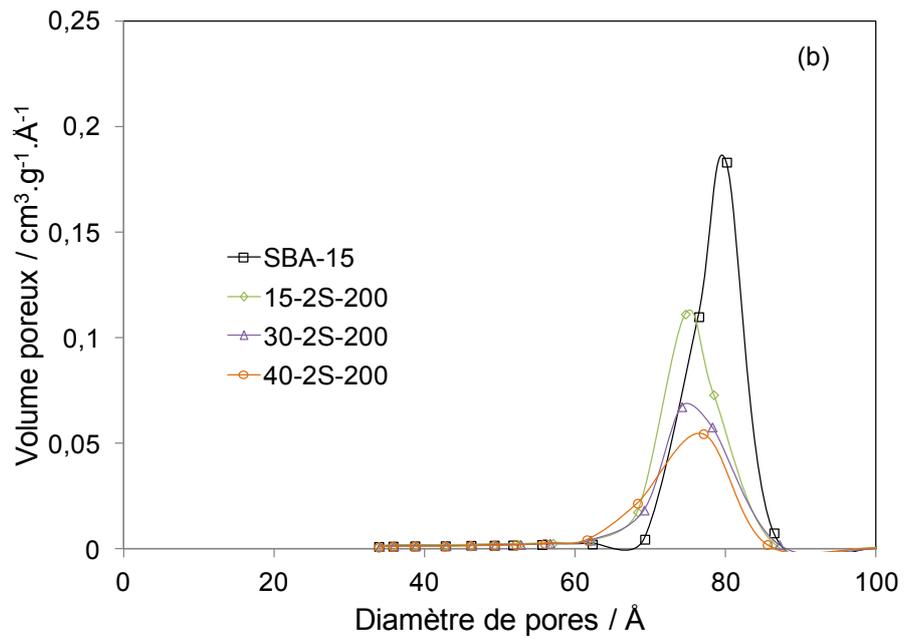
III. 7. Conclusion

Les nanoparticules d'oxyde de manganèse supportées se sont révélées être des matériaux efficaces pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde à basse température. Cette étude a montré que le paramètre le plus important pour obtenir des activités catalytiques élevées est l'état d'oxydation du manganèse. En conséquence, une activité catalytique élevée est obtenue pour les matériaux contenant des concentrations en Mn^{4+} élevée, ainsi, une diminution du degré d'oxydation moyen du manganèse induit une diminution de l'activité catalytique. Finalement, ces composites actifs, à base de manganèse, présentent des activités catalytiques peu éloignées de celle obtenue pour un matériau à base de platine supporté sur oxyde de titane (considéré comme matériau de référence pour l'oxydation du formaldéhyde). Il est donc possible, même avec un matériau sans métal noble, d'obtenir une bonne activité pour l'élimination de composés organiques volatils à basse température, en maintenant de hautes sélectivités en dioxyde de carbone. L'oxyde de manganèse (IV) divisé montre ainsi : (1) une activité qui démarre à une température comparable à celle obtenue avec les métaux nobles supportés, et (2) une sélectivité totale en dioxyde de carbone quelle que soit la conversion. Ce type de solide peut donc être envisagé pour remplacer, ou bien substituer partiellement, les métaux nobles dans les formulations catalytiques destinées à l'oxydation de composés organiques volatils.

III. 8. ANNEXES

La Figure III. S1 présente les distributions de tailles de pores obtenues pour les échantillons (a) SBA-15, 20-W-200 et 40-W-200, (b) SBA-15, 15-2S-200, 30-2S-200 et 40-2S-200, (d) SBA-15, 15-2S-400 et 15-2S-600. La Figure III. S1(c) présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour la silice SBA-15 et les échantillons 15-2S-200, 15-2S-400 et 15-2S-600.





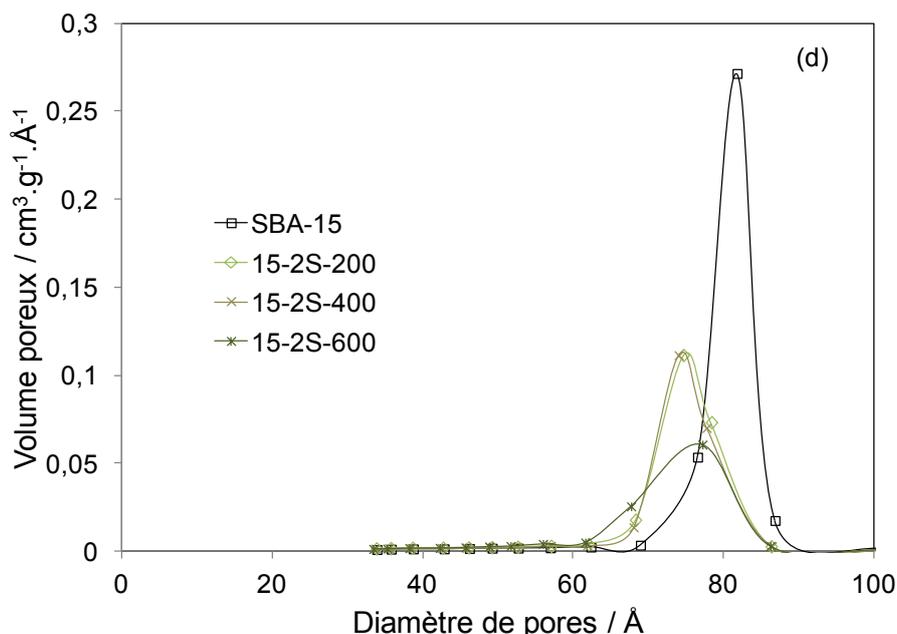


Figure III. S 1: Distribution en taille de pore obtenue pour (a) SBA-15 (\square), 20-W-200 (\blacklozenge) and 40-W-200 (\bullet); (b) SBA-15 (\square), 15-2S-200 (\diamond), 30-2S-200 (Δ) and 40-2S-200 (\circ); (c) Physisorption d'azote obtenues pour: SBA-15 (\square), 15-2S-200 (\diamond), 15-2S-400 ($+$) and 15-2S-600 (\times); (d) Distribution en taille de pore obtenue pour (d): SBA-15 (\square), 15-2S-200 (\diamond), 15-2S-400 ($+$) and 15-2S-600 (\times).

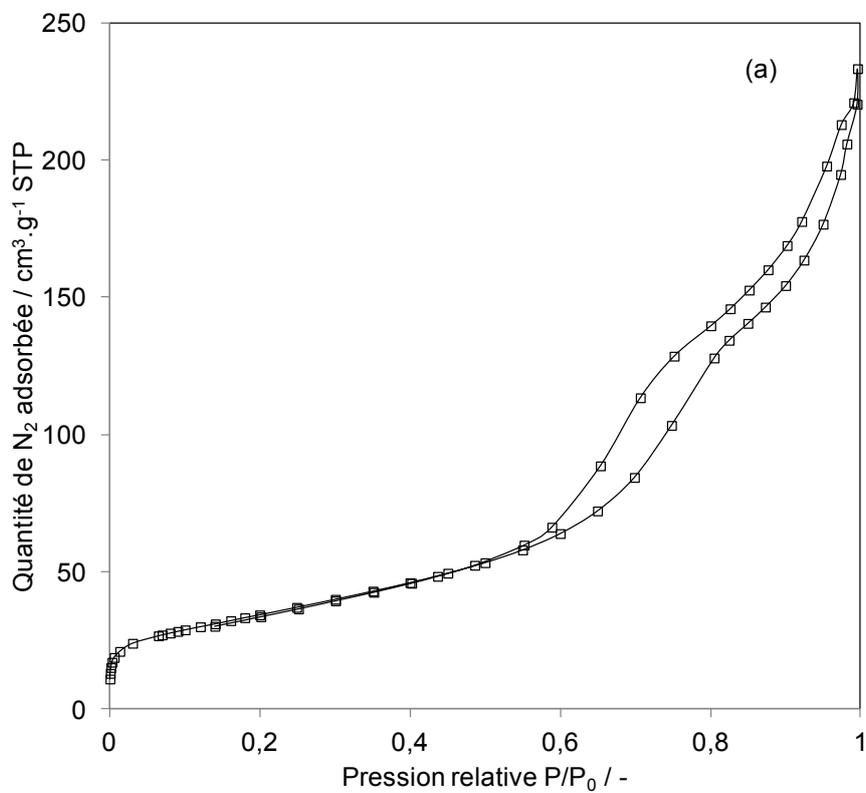
Préparation et caractérisation de Pt/TiO₂

Le matériau Pt/TiO₂ a été préparé par imprégnation en voie humide. La poudre de TiO₂ anatase a été introduite dans une solution de nitrate de platine (II) tétraamine (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂) contenant 0,5%pds de platine. Le mélange a été évaporé avec un évaporateur rotatif à 70°C sous pression réduite pour éliminer l'eau. Le solide obtenu a été séché à 100°C pendant 12 h et calciné à 400°C pendant 4 h sous air.

L'isotherme de physisorption d'azote et la distribution en taille de pore obtenues pour l'échantillon Pt/TiO₂ sont présentées dans la Figure III. S2(a) et en Figure III. S2(b) respectivement. Le matériau présente, après calcination, une surface spécifique de 124 m².g⁻¹.

Le diffractogramme de rayons X obtenu pour l'échantillon Pt/TiO₂ est présenté dans la Figure III. S3. Dix réflexions, localisées à $2\theta = 25,3^\circ, 38,0^\circ, 47,9^\circ, 54,0^\circ, 55,0^\circ, 62,7^\circ, 68,9^\circ, 70,2^\circ,$

75,2° et 82,6°, sont observées. Elles sont attribuées à la structure TiO₂ anatase (PDF n°21-1272). Deux pics à 2θ = 27,5° et 41,2°, attribués à des particules présentant une structure de type PtO₂ (PDF n°23-1306), sont également observés.



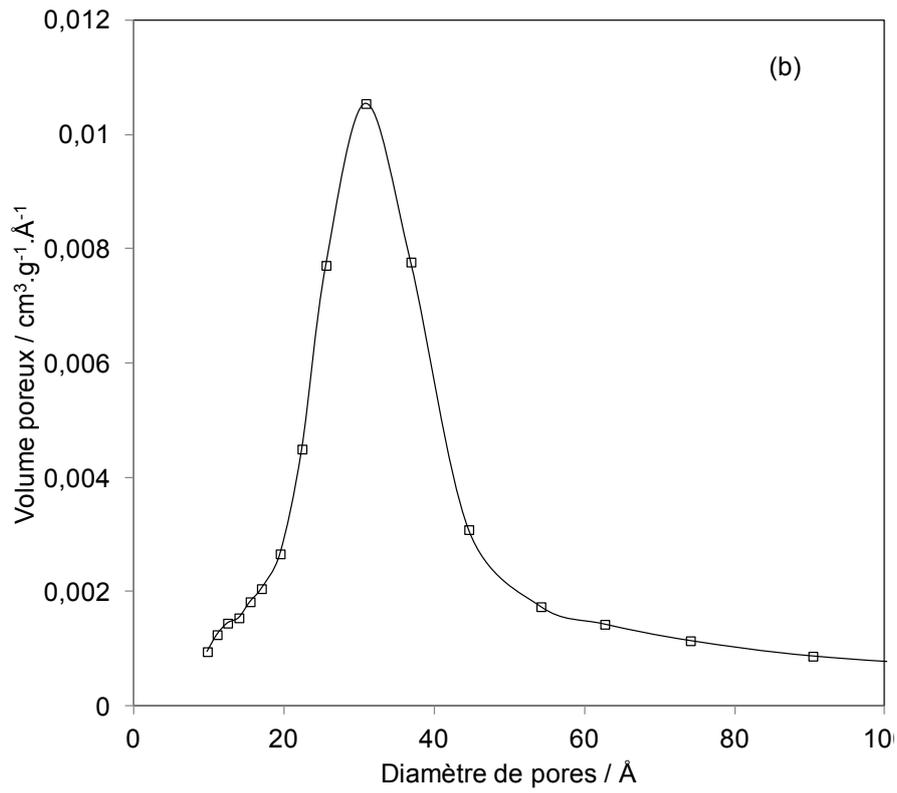


Figure III. S 2 : (a) Isotherme de physisorption d'azote et (b) distribution en taille de pore obtenue pour l'échantillon Pt/TiO₂

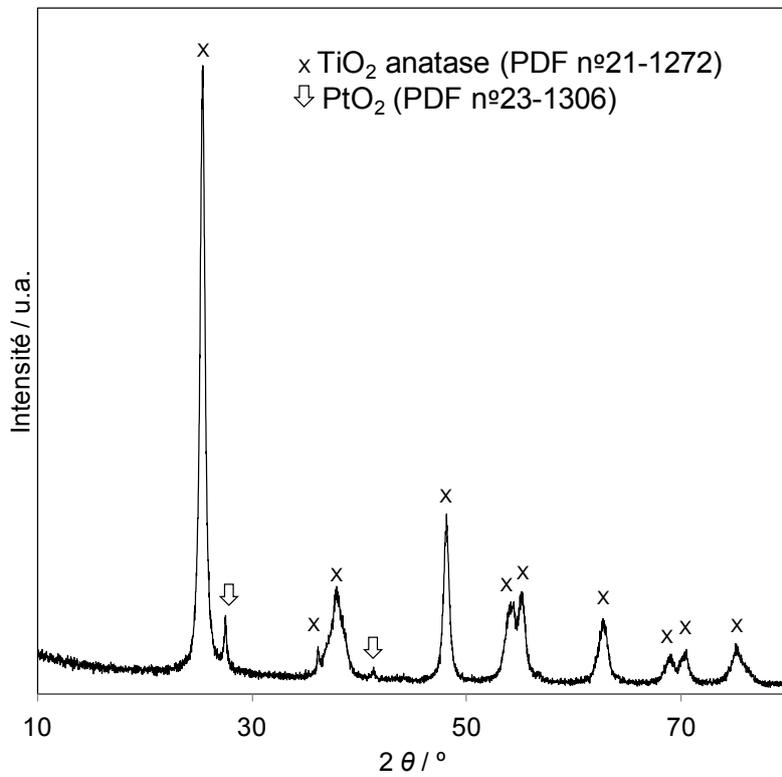


Figure III. S 3 : Diffractogramme de rayons X obtenu pour l'échantillon Pt/TiO₂ ;

III. 9. Travaux cités

- [1] J. Quiroz Torres, S. Royer, J.-P. Bellat, J.-M. Giraudon et J.-F. Lamonier, *ChemSusChem*, vol. 6, pp. 578-592, 2013.
- [2] R. Averlant, S. Royer, J.-M. Giraudon, J.-P. Bellat, I. Bezverkhyy, G. Weber et J.-F. Lamonier, *ChemCatChem*, vol. 6, pp. 152-161, 2014.
- [3] T. Salthammer, S. Mentese et R. Marutzky, *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 2536-2572, 2010.
- [4] Y. Sekine, *Atmospheric environment*, vol. 36, pp. 5543-5547, 2002.
- [5] B. Virote, S. Srisuda et T. Wiwut, *Separation and Purification Technology*, vol. 42, pp. 159-168, 2005.
- [6] K. J. Lee, N. Shiratori, G. H. Lee, J. Miyawaki, I. Mochida et J. Jang, *Carbon*, vol. 48, pp. 4248-4255, 2010.
- [7] Q. Wen, C. Li, Z. Cai, W. Zhang, H. Gao, L. Chen, G. Zeng, X. Shu et Y. Zhao, *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 942-947, 2011.
- [8] Y. Song, W. Qiao, S.-H. Yoon, I. Mochida, Q. Guo et L. Liu, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, pp. 2151-2157, 2007.
- [9] E. M. Carter, E. L. Katz, G. E. Speitel et D. Ramirez, *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 6498-6503, 2011.
- [10] S. Srisuda et B. Virote, *Journal of Environmental Sciences*, vol. 20, pp. 379-384, 2008.
- [11] Z. Xu, J. Yu, G. Liu, B. Cheng, P. Zhou et X. Li, *Dalton Transactions*, vol. 42, pp. 10190-10197, 2013.
- [12] Z. Xu, J. Yu et W. Xiao, *Chemistry A European Journal*, vol. 19, pp. 9592-9598, 2013.

- [13] T. Chen, H. Dou, X. Li, X. Tang, J. Li et J. Hao, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 122, pp. 270-274, 2009.
- [14] J. X. Peng et S. W. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 73, pp. 282-291, 2007.
- [15] C. Zhang et H. He, *Catalysis Today*, vol. 126, pp. 345-350, 2007.
- [16] C. Zhang, F. Liu, Y. Zhai, H. Ariga, N. Yi, Y. Liu, K. Asakura, M. Flytzani-Stephanopoulos et H. He, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 124, pp. 9766-9770, 2012.
- [17] B. Liu, C. Li, X. Zhang, Y. liu, W. Hu, Q. Wang, L. Han et F. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. 111-112, pp. 467-475, 2012.
- [18] X. F. Tang, J. L. Chen, X. M. Huang, Y. Xu et W. J. Shen, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 81, pp. 115-121, 2008.
- [19] Q. Xu, Y. Zhang, J. Mo et X. Li, *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 5757-5760, 2011.
- [20] L. Nie, J. Yu, X. Li, B. Cheng, G. Liu et M. Jarionec, *Environmental Science & Technology*, vol. 47, pp. 2777-2783, 2013.
- [21] L. Zhou, J. He, J. Zhang, Z. He, Y. Hu, C. Zhang et H. He, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 16873-16878, 2011.
- [22] M. Alvarez-Galvan, B. Pawelec, V. de La Pena O'Shea, J. Fierro et P. Arias, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 51, pp. 83-91, 2004.
- [23] L. Bai, F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, A. Y. Khodakov, E. Monflier et A. Ponchel, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. 138-139, pp. 381-390, 2013.
- [24] H. Tian, J. He, L. Liu, D. Wang, Z. Hao et C. Ma, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 151, pp. 397-402, 2012.

- [25] X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang et W. Shen, *Applied catalysis B: Environmental*, vol. 62, pp. 265-273, 2006.
- [26] J. Quiroz Torres, J.-M. Giraudon et J.-F. Lamonier, *Catalysis today*, vol. 176, pp. 277-280, 2011.
- [27] J. Miyawaki, G.-H. Lee, J. Yeh, N. Shiratori, T. Shimohara, I. Mochida et S.-H. Yoon, *Catalysis today*, vol. 185, pp. 279-283, 2012.
- [28] D. Zhao, J. Feng., Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka et G. D. Stucky, *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.
- [29] J. Roggenbuck, G. Koch et M. Tienmann, *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 4151-4156, 2006.
- [30] M. Imperor-Clerc, D. Bazin, M. D. Appay, P. Beaunier et A. Davidson, *Chemistry of Materials*, vol. 16, pp. 1813-1821, 2004.
- [31] F. Jiao, A. Harrison, A. H. Hill et P. G. Bruce, *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 4063-4066, 2007.
- [32] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka et G. D. Stucky, *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.
- [33] Y. Li, Y. Juang, S. Peng et F. Jiang, *Journal of hazardous materials*, vol. 182, pp. 90-96, 2010.
- [34] H. Pérez, P. Navarro, J. J. Delgado et M. Montes, *Applied catalysis A: general*, vol. 400, pp. 238-248, 2011.
- [35] J. Roggenbuck, G. Koch et M. Tiemann, *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 4151-4156, 2006.

CHAPITRE IV

***OXYDES DE MANGANESE
SUPPORTES SUR SILICE
MESOPOREUSE PREPARES PAR
INFILTRATION A L'ETAT FONDU***

IV. 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, la préparation et la caractérisation physico-chimique d'oxydes de manganèse supportés sur silice mésoporeuse SBA-15 par imprégnation dans l'eau ou par utilisation de la méthode « deux solvants » ont été présentées et discutées. L'influence de la méthode utilisée pour l'imprégnation, ainsi que celles du taux de chargement et de la température de calcination, sur la nature, la morphologie et la localisation des oxydes de manganèse, ont été étudiées. Ainsi, de grosses particules d'oxyde de manganèse (pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres) ont été observées lorsque l'imprégnation a été réalisée dans l'eau, alors que les particules se forment dans la porosité tubulaire du support, au point d'en obstruer certains canaux, lorsque la méthode « deux solvants » est employée. Néanmoins, la présence d'une faible fraction de particules, localisée sur la surface externe de la silice, est toujours observée.

Bien que ces matériaux présentent quelques hétérogénéités, en termes de taille de particule notamment, ces matériaux sont de bons candidats pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde à basse température. La localisation des particules d'oxyde de manganèse et le degré d'oxydation du manganèse sont les paramètres qui influencent significativement l'activité catalytique. En effet, les matériaux dont l'imprégnation a été réalisée dans l'eau présentent de meilleures performances catalytiques. Dans le cas de l'imprégnation par la méthode « deux solvants », les particules d'oxyde de manganèse confinées dans la porosité seraient alors moins accessibles aux réactifs (le formaldéhyde et le dioxygène), et ce confinement conduirait à des matériaux présentant une activité légèrement inférieure.

Un matériau de même nature (oxyde de manganèse supporté sur silice SBA-15), mais dont les particules d'oxyde seraient plus petites et mieux dispersées dans les canaux du support, pourrait logiquement présenter des performances catalytiques pour l'oxydation du formaldéhyde significativement améliorées. Dans la littérature, une méthode de préparation d'oxydes de métaux de transition confinés dans la porosité d'un support mésoporeux (silices de différentes structures poreuses: SBA-15, MCM-41, zéolithes...) par infiltration d'un

précurseur à l'état fondu a été proposée [1]. En plus d'assurer une bonne infiltration du précurseur (et donc une bonne dispersion de l'oxyde final), cette méthode présente l'avantage de n'utiliser aucun solvant, contrairement à la méthode « deux solvants » qui utilise l'hexane.

Dans ce chapitre, la préparation et la caractérisation physico-chimique de matériaux de type $\text{MnO}_x/\text{SBA-15}$, préparés par infiltration d'un précurseur de manganèse à l'état fondu, sont décrites. L'objectif de l'étude étant de produire des particules d'oxyde de taille réduite (inférieure à la taille de pore du support, ~ 8 nm), le protocole de synthèse a été modifié par rapport au procédé classiquement utilisé dans la littérature. Ainsi, une étape intermédiaire de traitement en milieu clos, de durée variable, a été ajoutée. Une seconde variante du mode de synthèse, avec l'utilisation d'un support calciné ou non, a également été étudiée. La diffraction de rayons X, la physisorption d'azote à -196°C , la microscopie électronique en transmission (MET), la réduction en température programmée sous hydrogène (RTP- H_2) et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) ont été utilisées pour la caractérisation physico-chimique de ces matériaux. Les performances catalytiques de ces matériaux pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde sont finalement décrites et discutées au regard des résultats de la caractérisation.

IV. 2. Préparation et caractérisation

La silice mésoporeuse de type SBA-15 a été préparée selon le protocole de Roggenbuck *et al.* comme décrit dans le chapitre précédent [2]. Le copolymère à trois blocs Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{20}$, Aldrich) et le tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich) ont été utilisés comme agent structurant et source de silice respectivement. La composition du gel pour la synthèse est 1.0 TEOS: 0.02 P123: 3.3 HCl: 174 H_2O (mol). Le traitement hydrothermal a été réalisé à 110°C .

Préalablement à l'imprégnation, le support a été calciné sous air statique (four à moufle) à 550°C pendant 4h. Le nitrate de manganèse tétrahydraté $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ (98%, Aldrich) a été utilisé comme précurseur de manganèse. Dans un mortier, la quantité désirée de nitrate de manganèse tétrahydraté est introduite et finement broyée. Une masse de silice mésoporeuse SBA-15 est ensuite introduite et le mélange silice/précurseur de manganèse est broyé pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite transféré dans un autoclave en téflon qui est placé à l'étuve à 38°C (température de fusion du précurseur = 37°C [3]) pour une durée allant de 2 à 12 jours. A la fin de cette étape, le matériau est récupéré puis calciné sous air ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à une température de 200°C, 300°C ou 500°C pendant 6h ($1,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Des teneurs massiques en manganèse de 5%, 10% et 20% ont été employées. Certaines préparations ont également été réalisées en utilisant une silice SBA-15 non calcinée, c'est-à-dire contenant encore l'agent directeur de structure.

Des matériaux n'ayant pas subi de traitement en milieu clos intermédiaire, et considéré comme des matériaux de référence, ont également été synthétisés. La nomenclature des échantillons dans ce chapitre sera la suivante : x-S-HTy-Z ; x représente la teneur en manganèse du matériau ; la seconde lettre indique si les canaux de la silice contiennent encore le surfactant ou non au moment de l'infiltration, autrement dit si le support a été calciné ou non préalablement à l'infiltration (S si l'agent surfactant est toujours présent, sinon pas de sigle) ; y indique la durée en jours du traitement en milieu clos et Z représente la température de calcination finale du matériau.

Le Tableau IV. 1 ci-dessous regroupe la liste des différents échantillons préparés avec la nomenclature associée aux conditions de préparation.

Tableau IV. 1 : Données concernant la préparation des échantillons par infiltration à l'état fondu.

Nomenclature	Quantité de manganèse (% pds)	Calcination du support	Traitement en milieu clos (jours)	Calcination finale du matériau
10-S-HT0-500	10	-	0	500°C, 6h
10-HT0-500	10	550°C, 4h	0	500°C, 6h
5-HT2-500	5	550°C, 4h	2	500°C, 6h
10-HT2-500	10	550°C, 4h	2	500°C, 6h
5-S-HT2-500	5	-	2	500°C, 6h
10-S-HT2-500	10	-	2	500°C, 6h
20-S-HT2-500	20	-	2	500°C, 6h
20-S-HT2-300	20	-	2	300°C, 6h
20-S-HT4-300	20	-	4	300°C, 6h
20-S-HT8-300	20	-	8	300°C, 6h
20-S-HT8-200	20	-	8	200°C, 6h
20-S-HT12-300	20	-	12	300°C, 6h
20-S-HT12-200	20	-	12	200°C, 6h

Pour caractériser les propriétés physico-chimiques de ces matériaux, la diffraction de rayons X aux larges angles, l'adsorption-désorption d'azote à 77K et la réduction en température programmée sous hydrogène (RTP-H₂) ont été utilisées. Les conditions d'analyse utilisées sont présentées dans le chapitre II.

Les performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde ont été évaluées à l'aide du micro-pilote catalytique également décrit dans le chapitre expérimental. Les tests

catalytiques ont été réalisés avec un débit de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, d'un flux réactionnel composé de 120 ppm HCHO dans 20 % O_2/He et 200 mg de catalyseur. Les conversions catalytiques ont été enregistrées en descente de température, avec une vitesse de diminution de la température fixée à $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

IV. 3. Résultats et discussion

IV. 3. 1. Caractérisation physico-chimique des matériaux

IV. 3. 1. 1. Influence de la présence de l'agent directeur de structure lors de l'infiltration

La Figure IV. 1 présente les diffractogrammes de rayons X aux larges angles obtenus pour les échantillons 10-HT0-500 et 10-S-HT0-500. Le Tableau IV. 2 présente leurs propriétés structurales, texturales et redox.

Pour les deux échantillons, le pic large et centré à 22° est caractéristique de la silice amorphe [7]. Pour l'échantillon dont le support n'a pas été calciné préalablement à l'étape d'infiltration (échantillon 10-S-HT0-500), des pics de diffraction à $2\theta = 28,9^\circ, 32,3^\circ, 36,1^\circ, 37,9^\circ, 44,3^\circ, 58,3^\circ$ et $60,2^\circ$ sont observés. La base de données Powder Diffraction File indique que ces diffractions sont caractéristiques d'un oxyde de manganèse de type Mn_3O_4 Hausmannite (PDF n°89-4837).

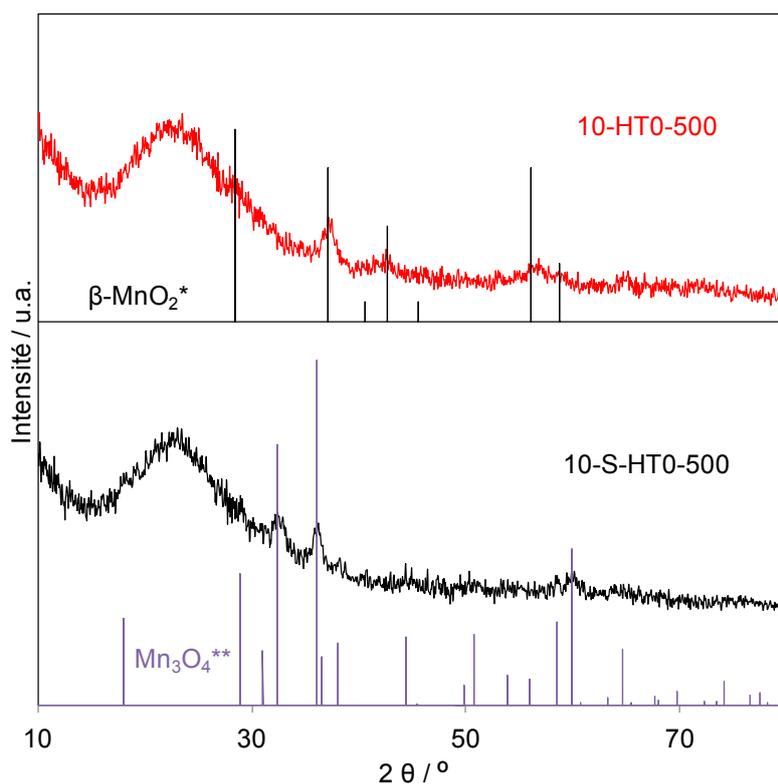


Figure IV. 1 : Diffractogrammes de rayons X aux larges angles obtenus pour les échantillons 10-HT0-500 et 10-S-HT0-500 ; * $\beta\text{-MnO}_2$ Pyrolusite PDF n°04-0591 ; ** Mn_3O_4 Hausmannite PDF n°89-4837

Tableau IV. 2 : Données issues des caractérisations physico-chimiques concernant les échantillons préparés par infiltration à l'état fondu

Echantillon	Propriétés texturales et structurales				Propriétés d'oxydoréduction	
	D_c^1 (nm)	S_{BET}^2 ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_p^2 ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	D_p^2 (nm)	Consommation $d'H_2$ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	DOM (Mn) ³
10-S-HT0-500	12,9	290	0,43	5,9	0,56	2,6
10-HT0-500	7,3	300	0,47	6,0	1,21	3,3

¹ Calculé à l'aide de la relation de Laue-Scherrer après correction de Warren et de la largeur à mi-hauteur du pic à $2\theta = 32,3^\circ$ (Mn_3O_4 , plan (101)) ou $37,1^\circ$ (MnO_2 , plan (103)) ;

² Déterminées à partir des isothermes d'adsorption – désorption de N_2 à 77 K ; S_{BET} : surface spécifique ; V_p : volume poreux total mesuré à $P/P_0 = 0,98$; D_p : Diamètre de pore moyen calculé à partir des données de la branche de désorption ;

³ Degré d'oxydation moyen du manganèse calculé en considérant la consommation totale d'hydrogène lors de l'expérience de RTP- H_2 [4,5]

Lorsque l'agent surfactant a été éliminé avant l'infiltration (échantillon 10-HT0-500), des pics de diffraction à $2\theta = 37,1^\circ$, $42,5^\circ$, $55,9^\circ$ et $58,9^\circ$ sont présents ; ils sont caractéristiques d'un oxyde de manganèse de type $\beta\text{-MnO}_2$ Pyrolusite (PDF n°04-0591). Comme cela sera montré dans la suite de ce chapitre, par diffraction de rayons X notamment, que l'échantillon ait subi ou non un traitement en milieu clos intermédiaire, et quelle que soit la température de calcination, les pics caractéristiques de Mn_3O_4 Hausmannite sont toujours observés lorsque le support n'a pas été calciné avant imprégnation (donc lorsque l'agent structurant est encore présent lors de l'imprégnation). La présence de l'agent structurant lors de la calcination du matériau imprégné semble donc favoriser une réduction du manganèse pendant cette étape. Dans la littérature, certains auteurs se sont intéressés à l'utilisation de matériaux à base d'oxydes de manganèse pour l'oxydation des suies carbonées provenant de la combustion du diesel notamment [8,9]. Lopez-Fonseca *et. al.* [8] ont par exemple montré que l'utilisation d'un catalyseur à base de manganèse permettait de réduire significativement la température de combustion. Ils ont proposé un mécanisme dans lequel l'oxygène de réseau du catalyseur est transféré (autrement dit, les ions manganèse se réduisent lors de la réaction) et facilite l'oxydation des particules carbonées. La réduction partielle de l'oxyde manganèse au sein de la porosité de la silice SBA-15 peut donc s'expliquer par un effet catalytique de l'oxyde de manganèse durant la décomposition thermique de l'agent structurant, au cours de la calcination des échantillons x-S-HTy-Z. Il faut également remarquer que la taille des cristallites d'oxyde de manganèse est plus petite lorsque MnO_2 est formé (cf. Tableau IV. 2). La combustion du carbone de l'agent structurant pourrait être responsable d'un frittage plus important des particules d'oxyde de manganèse lors de la calcination.

La Figure IV. 2 présente les profils de réduction sous dihydrogène des échantillons 10-S-HT0-500 et 10-HT0-500. Les consommations totales de dihydrogène lors des expériences sont reportées dans le Tableau IV. 2.

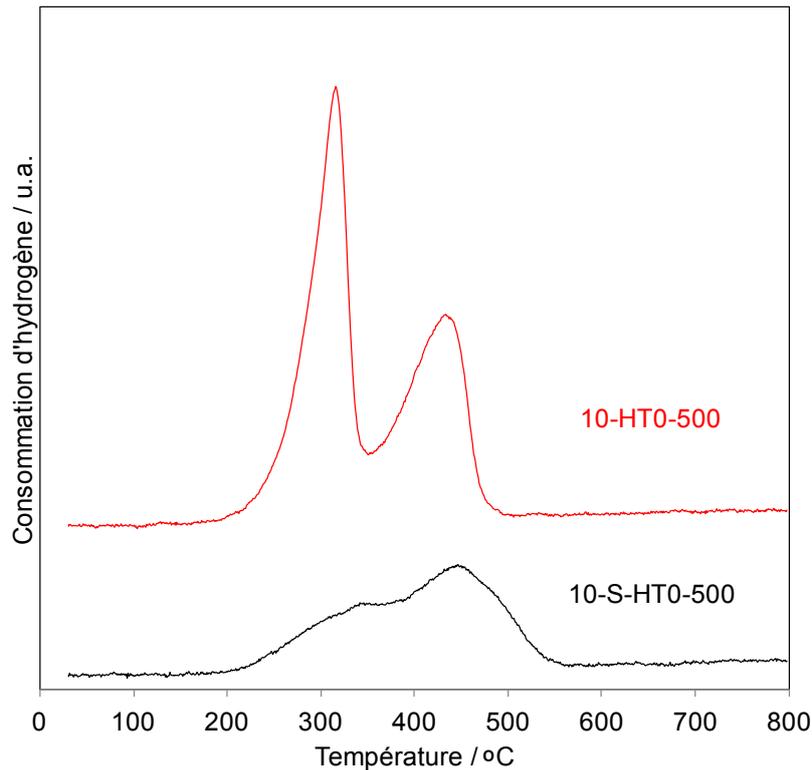


Figure IV. 2 : Consommations d'hydrogène obtenues lors de l'expérience de RTP-H₂ pour les échantillons 10-NC-HT0-500 et 10-C-HT0-500

La calcination préalable du support utilisé pour l'infiltration a une influence significative sur les propriétés d'oxydoréduction de ces matériaux. Un processus de réduction en deux étapes distinctes (maximums de consommation d'hydrogène à 315°C et 430°C) est observé pour le matériau dont le support a été préalablement calciné (10-HT0-500). Le profil de réduction est très différent lorsque le support n'a pas été calciné préalablement puisque plusieurs phénomènes de réduction semblent avoir lieu successivement entre 150°C et 600°C.

La diffraction de rayons X suggère que l'oxyde de manganèse soit sous la forme de Mn₃O₄ lorsque le support n'a pas été calciné préalablement à l'imprégnation alors qu'il serait sous forme de MnO₂ lorsque le support a été préalablement calciné. Delimaris *et. al.* ont étudié les propriétés d'oxydoréduction de divers oxydes de manganèse commerciaux (MnO₂, Mn₂O₃ et Mn₃O₄, les profils de réduction sont représentés sur la Figure IV. 3) [10]. La comparaison des profils de réduction obtenus pour l'échantillon 10-HT0-500, avec ceux obtenus par Delimaris

et. al. appuie l'hypothèse que l'oxyde de manganèse est bien un dioxyde de manganèse, MnO_2 . Pour l'échantillon 10-S-HT0-500, il est difficile de conclure si le profil de réduction correspond à un oxyde de manganèse de type Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 en comparant simplement avec la littérature.

Un calcul théorique de consommation d'hydrogène peut être effectué en effectuant plusieurs hypothèses : (i) l'oxyde de manganèse supporté sur silice SBA-15 est un oxyde pur de type MnO_2 , Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 ; comme cela est reporté dans la littérature, (ii) la réduction du manganèse s'effectue de la façon suivante : MnO_2 (ou Mn_2O_3) \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO (il est considéré que MnO est toujours obtenu à la fin de l'expérience de RTP- H_2 et que la réduction est totale) [5,7] ; (iii) la silice ne se réduit pas dans la gamme de température étudiée. Dans ces conditions, si l'oxyde de manganèse est initialement de type MnO_2 , la consommation totale d'hydrogène lors de l'expérience serait de $1,82 \text{ mmol.g}^{-1}$. Elle serait de $0,91 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour Mn_2O_3 et de $0,61 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour Mn_3O_4 . Les consommations expérimentales de dihydrogène sont de $1,21 \text{ mmol.g}^{-1}$ lorsque le support a été préalablement calciné (échantillon 10-HT0-500) et de $0,56 \text{ mmol.g}^{-1}$ lorsqu'il ne l'a pas été (échantillon 10-S-HT0-500, cf. Tableau IV. 2).

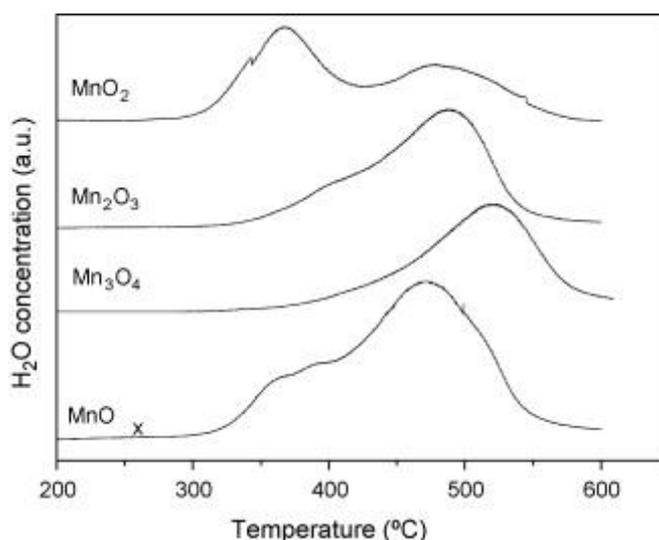


Figure IV. 3 : Consommations d'hydrogène en fonction de la température obtenues lors de l'expérience de RTP- H_2 d'oxydes de manganèse commerciaux (données provenant de l'article de Delimaris *et al.* [10])

La consommation de dihydrogène obtenue pour l'échantillon 10-S-HT0-500 est proche de la consommation théorique de dihydrogène nécessaire à la réduction de Mn_3O_4 en MnO . Ce résultat confirme donc ce qui a été montré par diffraction de rayons X. La consommation d'hydrogène obtenue avec l'échantillon 10-HT0-500 est inférieure à la quantité théorique nécessaire à la réduction d'une phase de type MnO_2 . C'est pourquoi il est vraisemblable que dans cet échantillon, certains ions de manganèse sont sous une forme plus réduite (Mn^{3+} et/ou Mn^{2+}). Ces ions sont soit présents dans la charpente ou en surface de MnO_2 (qui est alors lacunaire) soit inclus dans une seconde phase de type Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ou Mn_5O_8 amorphe car non détectée par DRX.

Dans le Tableau IV. 2 sont présentés les degrés d'oxydation moyens du manganèse, calculés à partir des consommations totales d'hydrogène, pour les deux échantillons [4]. Il est plus faible lorsque le support n'a pas été calciné avant infiltration (2,6 contre 3,3). Ces informations confirment que la présence de l'agent surfactant carboné lors de l'imprégnation entraîne une réduction du manganèse lors de l'étape de calcination.

Dans le Tableau IV. 2 sont présentées les propriétés texturales de ces échantillons. Avec une teneur massique en manganèse de 10 % et sans traitement en milieu clos, la surface spécifique et le volume poreux des échantillons 10-S-HT0-500 et 10-HT0-500 sont fortement diminués par rapport à la silice vierge. L'échantillon 10-HT0-500 peut être comparé à l'échantillon 15-2S-400 cité dans le chapitre III (même teneur en manganèse, même structure cristallographique formée). A teneur équivalente en manganèse, la diminution de surface spécifique et de volume poreux est plus importante pour l'échantillon 10-HT0-500. La silice utilisée pour la préparation 10-HT0-500 présente une quantité de micropores plus importante que celle utilisée pour l'échantillon 15-2S-400 (du fait d'une température d'autoclavage plus faible). A teneur équivalente, les particules d'oxydes de manganèse pourraient obstruer une quantité de micropores plus importante pour l'échantillon 10-HT0-500, ce qui pourrait expliquer la diminution plus importante de la surface spécifique et du volume poreux.

IV. 3. 1. 2. Influence du traitement en milieu clos

Dans la sous-partie précédente, l'étude de l'influence de la présence de la matrice carbonée sur la nature, la taille, la morphologie et la localisation des oxydes de manganèse dans la porosité d'une silice SBA-15, a été présentée. La seconde modification du processus de préparation réside dans l'utilisation d'un traitement en milieu clos intermédiaire, avec, comme objectif, l'amélioration de l'infiltration du précurseur au préalable de la formation de l'oxyde de manganèse. Dans cette partie, l'influence d'un traitement en milieu clos de 48 h à 38°C sera présentée et discutée avec deux échantillons contenant la même teneur en manganèse (10 %pds) et calcinés à la même température (500°C). Il s'agit des échantillons 10-S-HT0-500 et 10-S-HT2-500. La Figure IV. 4 présente les diffractogrammes de rayons X aux larges angles de ces échantillons. Le pic large et centré à 22°, commun aux deux échantillons, est caractéristique de la silice amorphe. Pour l'échantillon 10-S-HT0-500, les pics caractéristiques de la structure Mn₃O₄ Hausmannite (PDF n°89-4837) sont observés. Pour l'échantillon 10-S-HT2-500, seules des pics à $2\theta = 32,3^\circ$ et $36,1^\circ$, toujours caractéristiques de la même structure, sont observés. Seule la taille des cristallites pour l'échantillon 10-S-HT0-500 a pu être calculée (Tableau IV. 3). L'utilisation d'un traitement en milieu clos de deux jours conduit donc à une réduction de la taille des cristallites tout en ne modifiant pas leur nature (Mn₃O₄ Hausmannite).

Tableau IV. 3 : Données issues des caractérisations physico-chimiques concernant les échantillons préparés par infiltration à l'état fondu

Echantillon	Propriétés texturales et structurales				Propriétés d'oxydoréduction	
	D_c^1 (nm)	S_{BET}^2 ($m^2.g^{-1}$)	V_p^2 ($cm^3.g^{-1}$)	D_p^2 (nm)	Consommation $d'H_2$ ($mmol.g^{-1}$)	DOM (Mn) ³
10-S-HT0-500	13	290	0,43	5,9	0,56	2,6
10-S-HT2-500	-	669	1,13	6,2	0,64	2,7

¹ Calculé à l'aide de la relation de Laue-Scherrer après correction de Warren et de la largeur à hauteur du pic à $2\theta = 32,3^\circ$ (Mn_3O_4 , plan (101)) ;

² Déterminées à partir des isothermes d'adsorption – désorption de N_2 à 77 K ; S_{BET} : surface spécifique ; V_p : volume poreux total mesuré à $P/P_0 = 0,98$; D_p : Diamètre de pore moyen calculé à partir des données de la branche de désorption

³ Degré d'oxydation moyen du manganèse calculé en considérant la consommation totale d'hydrogène lors de l'expérience de RTP- H_2 [4,5]

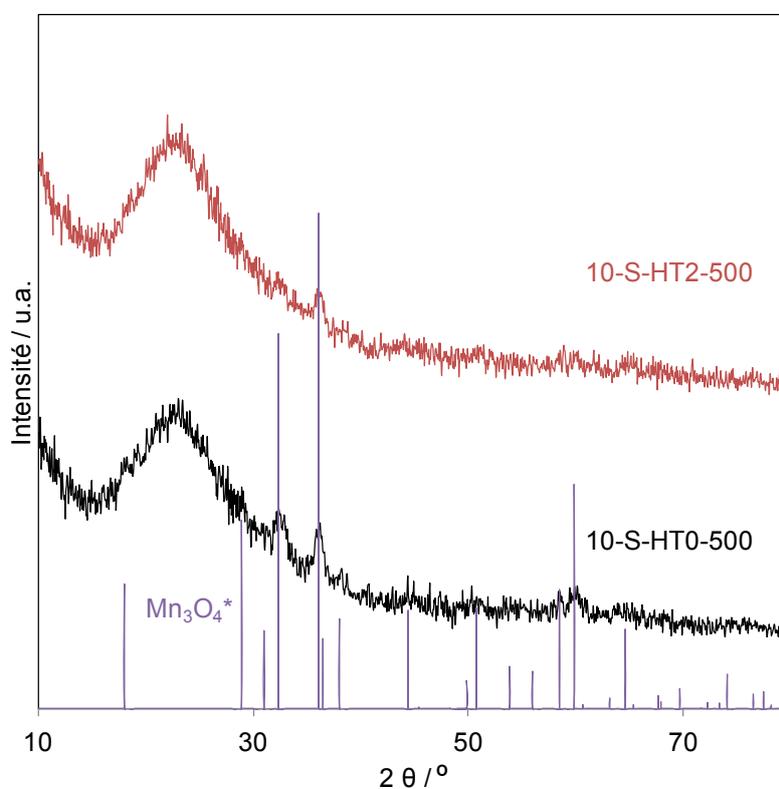


Figure IV. 4 : Diffractogramme de rayons X aux larges angles obtenus pour les échantillons 10-S-HT0-500 et 10-S-HT2-500 ; * Mn_3O_4 PDF n°89-4837

La Figure IV. 5 présente les profils de réduction sous hydrogène obtenus pour les échantillons 10-S-HT0-500 et 10-S-HT2-500. Pour les deux échantillons, des phénomènes de réduction entre 150°C et 600°C sont observés. Une analyse de ces profils montre qu'ils peuvent être décomposés en deux contributions, centrées respectivement à 350°C et 450°C. La part de chacune des contributions n'est pas identique pour les deux échantillons. En effet, la part de la contribution à 350°C est beaucoup plus importante pour l'échantillon 10-S-HT2-500. Les valeurs des degrés d'oxydation moyens du manganèse suggèrent la formation de Mn_3O_4 (cf. Tableau IV. 3, résultats en accord avec ceux obtenus par diffraction de rayons X). Selon la littérature, la réduction de Mn_3O_4 sous hydrogène s'effectue en une étape pour former MnO [10]. Néanmoins, un déplacement de la réduction vers les basses températures est observé pour l'échantillon préparé avec un traitement en milieu clos intermédiaire, ce qui pourrait indiquer une modification de la taille des particules, les particules de faible taille se réduisant à plus basse température [1]. Ainsi, la présence de deux contributions bien identifiées lors de la réduction de 10-S-HT0-500 pourrait s'expliquer par la présence de deux populations de particules de tailles différentes, et donc la formation d'un matériau plus hétérogène que 10-S-HT2-500.

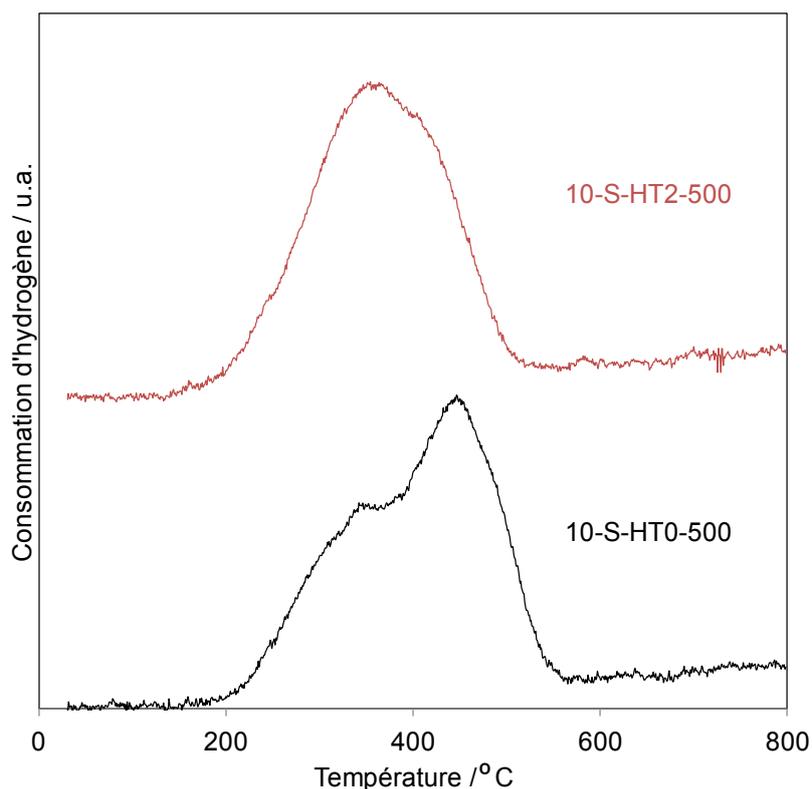


Figure IV. 5 : Profils de réduction sous dihydrogène obtenus pour les échantillons 10-S-HT0-500 et 10-S-HT2-500

La Figure IV. 6 présente des clichés de microscopie électronique en transmission obtenu avec l'échantillon 10-S-HT2-500. La structure poreuse de la silice SBA-15, observée en contraste clair, est clairement identifiable avec l'observation de canaux de tailles régulières. Un premier type de particules d'oxyde de manganèse (contraste foncé) de tailles hétérogènes ($\sim 50 - 100$ nm, noté « MnE ») est observé à l'extérieur de la porosité de la silice alors qu'un second type de particules d'oxyde de manganèse (contraste plus clair) de dimensions voisines de celles des canaux de silice est formé à l'intérieur dans la porosité du support (elles seront notées « Mnl »).

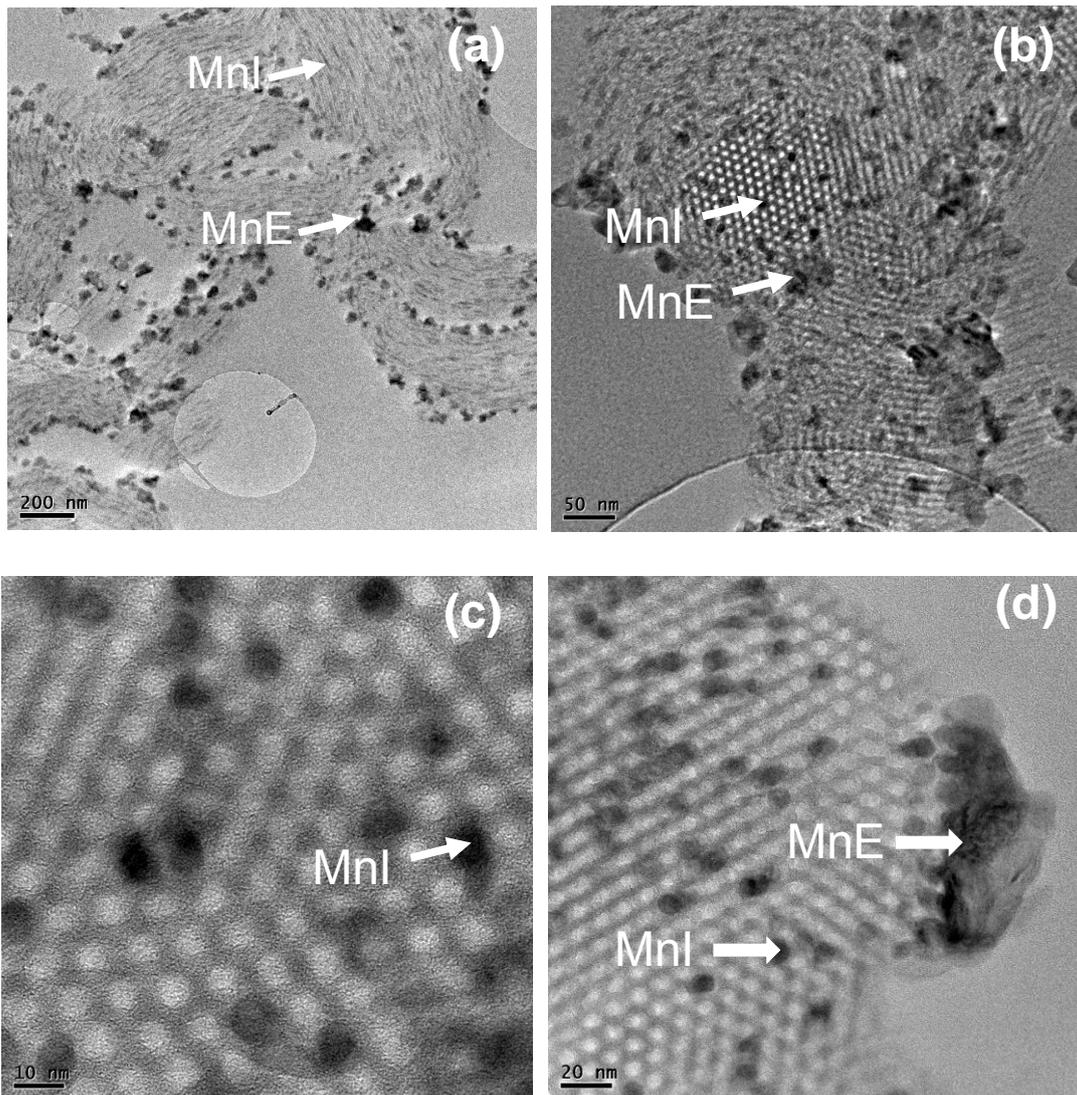


Figure IV. 6 : Clichés de microscopie électronique en transmission obtenu pour l'échantillon 10-S-HT2-500

Nous proposons donc que ces deux populations, dont les particules sont de tailles et de localisations différentes, se réduisent à des températures différentes. Les petites particules infiltrées se réduisent à température plus basse (pic centré à 350°C) et les plus grosses particules, à plus haute température (pic centré à 450°C). Le fait que la part de la contribution à basse température soit nettement augmentée pour l'échantillon 10-S-HT2-500 montre l'intérêt du traitement en milieu clos : le nombre de particules infiltrées dans la porosité de la silice serait donc plus grand.

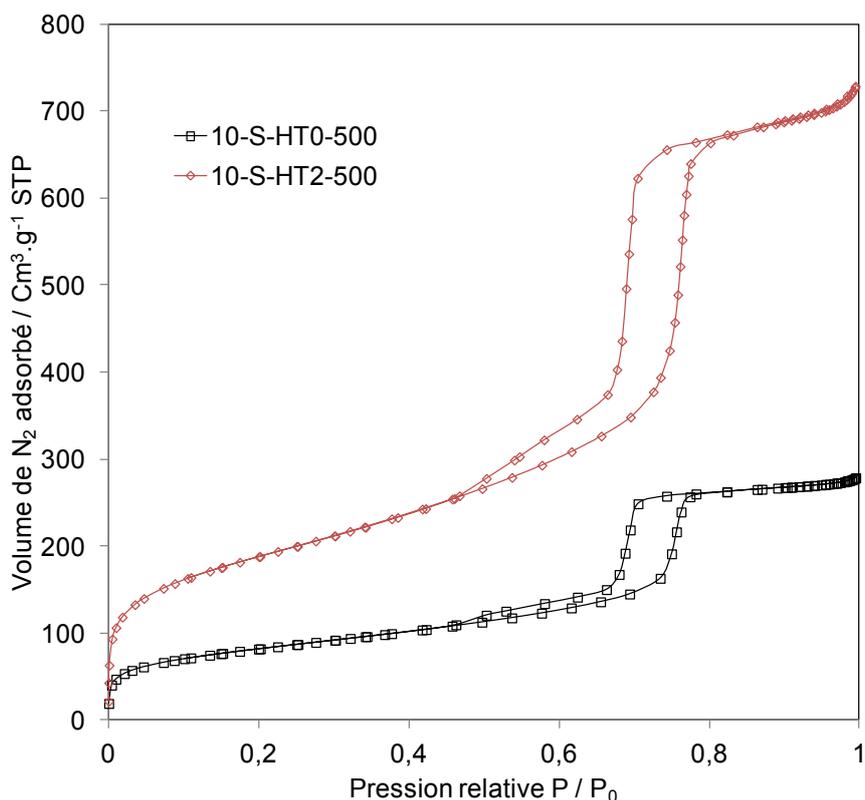


Figure IV. 7 : Isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K obtenues avec les échantillons 10-S-HT0-500 et 10-S-HT2-500

La Figure IV. 7 présente les isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K obtenues pour les échantillons 10-S-HT0-500 et 10-S-HT2-500. Les isothermes sont de type IVa, ce qui confirme que les matériaux maintiennent un caractère mésoporeux ordonné propre au support. Les propriétés texturales des deux échantillons sont cependant très différentes. En effet, la surface spécifique et le volume poreux de l'échantillon 10-S-HT2-500 sont plus de deux fois supérieurs à ceux de l'échantillon 10-S-HT0-500 (cf. Tableau IV. 3) alors que la teneur en manganèse est la même (10 %pds). La proportion plus importante de particules d'oxydes de manganèse à l'extérieur de la porosité, qui obstrueraient certains canaux, peut expliquer la modification importante des propriétés texturales pour l'échantillon 10-S-HT0-500, et notamment la chute significative du volume poreux.

La Figure IV. 8 présente les distributions de tailles de pores obtenues pour les échantillons 10-S-HT0-500 et 10-S-HT2-500. Les deux échantillons présentent une répartition en taille de pore bimodale, phénomène observable sur les boucles d'hystérèses des isothermes à $0.5 <$

$P/P_0 < 0.7$. Alors que la contribution majoritaire à ≈ 7 nm reflète le maintien de la porosité du support ordonné, l'apparition de la porosité à ≈ 4.5 nm suggère la formation d'une porosité secondaire pouvant provenir : (i) de la formation de constriction dans les canaux du support due à la formation de nanoparticules d'oxyde de manganèse ; (ii) de la formation d'une porosité générée dans la phase externe MnE. Il semble que la contribution minoritaire à ≈ 4.5 nm soit moins importante dans l'échantillon 10-S-HT2-500 que dans l'échantillon 10-S-HT0-500. Ainsi cette porosité pourrait bien s'expliquer par la présence de MnE en proportion moindre dans l'échantillon 10-S-HT2-500.

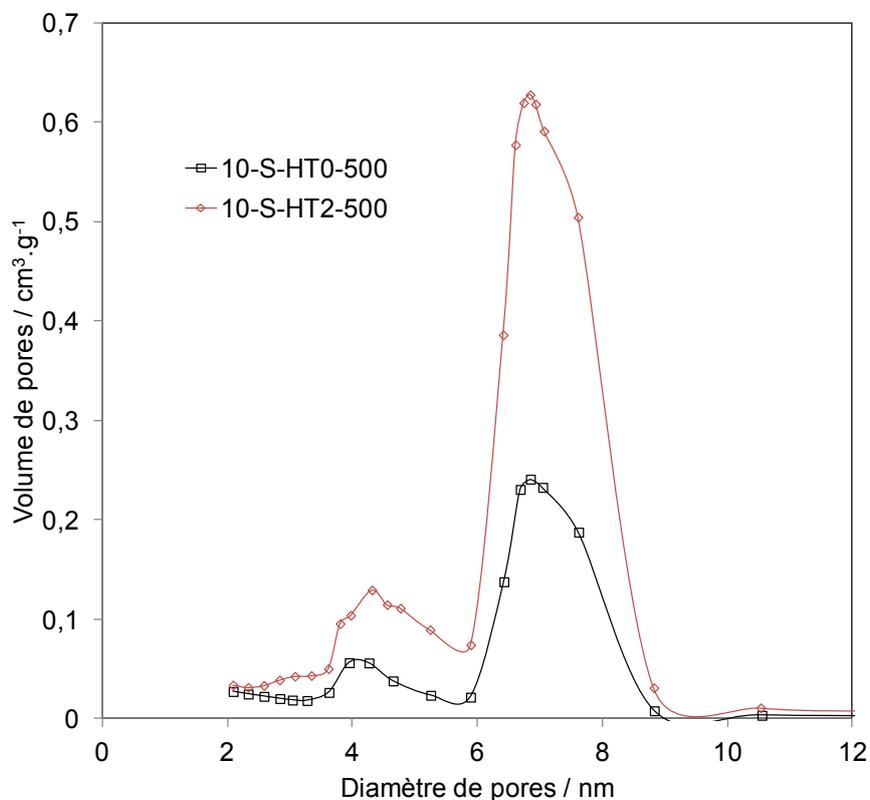


Figure IV. 8 : Distributions de tailles de pores obtenues à partir des isothermes de physisorption d'azote à 77K pour les échantillons 10-S-HT0-500 et 10-S-HT2-500

IV. 3. 1. 3. Influence de la teneur en manganèse

La Figure IV. 9 présente les diffractogrammes de rayons X aux larges angles obtenus pour les échantillons 5-S-HT2-500, 10-S-HT2-500 et 20-S-HT2-500 (l'infiltration du précurseur de

manganèse a été effectuée sur le support contenant l'agent directeur de structure). Les tailles de cristallites sont reportées dans le Tableau IV. 4.

Tableau IV. 4 : Données issues des caractérisations physico-chimiques concernant les échantillons préparés par infiltration à l'état fondu

Echantillon	Propriétés texturales et structurales				Propriétés d'oxydoréduction	
	D_c^1 (nm)	S_{BET}^2 ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p^2 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_p^2 (nm)	Consommation $d'H_2$ ($mmol \cdot g^{-1}$)	DOM (Mn) ³
5-S-HT2-500	-	681	1,07	6,2	0,42	2,9
10-S-HT2-500	-	669	1,13	6,2	0,64	2,7
20-S-HT2-500	13	601	0,98	5,9	1,33	2,7

¹ Calculé à l'aide de la relation de Laue-Scherrer après correction de Warren et de la largeur à hauteur du pic à $2\theta = 32,3^\circ$ (Mn_3O_4 , plan (101)) ;

² Déterminées à partir des isothermes d'adsorption – désorption de N_2 à 77 K ; S_{BET} : surface spécifique ; V_p : volume poreux total mesuré à $P/P_0 = 0,98$; D_p : Diamètre de pore moyen calculé à partir des données de la branche de désorption

³ Degré d'oxydation moyen du manganèse calculé en considérant la consommation totale d'hydrogène lors de l'expérience de RTP- H_2 [4,5]

Pour l'échantillon à 5 %pds de manganèse, seul un pic large et centré à 22° , caractéristique de la silice amorphe, est observé [7]. Lorsque la teneur en manganèse est de 10 %pds, des pics de diffraction à $2\theta = 32,3^\circ$ et $36,1^\circ$, caractéristiques de la structure Mn_3O_4 Hausmannite (PDF n° 89-4837), sont observés en plus du signal de la silice amorphe. Avec une teneur en manganèse de 20 %pds, l'intensité de ces pics augmente et d'autres réflexions à $2\theta = 44,3^\circ$, $58,3^\circ$ et $60,2^\circ$, caractéristiques de la même phase, sont visibles.

En accord avec l'étude précédente concernant l'influence de la calcination du support avant infiltration, la phase Mn_3O_4 est ici observée car l'infiltration a été réalisée sur un support

contenant l'agent directeur de structure, ce qui favorise la réduction du manganèse lors de la calcination.

Pour les échantillons à 5 %pds et 10 %pds de manganèse, les cristallites d'oxyde de manganèse doivent être de taille inférieure à la limite de détection de l'appareil, ou bien la faible teneur en oxyde de manganèse ne permet pas leur détection par diffraction de rayons X. Avec 20 %pds de manganèse, la taille de cristallite est très proche de ce qui avait été obtenu avec les échantillons qui n'ont pas subi de traitement en milieu clos (échantillon 10-S-HT0-500).

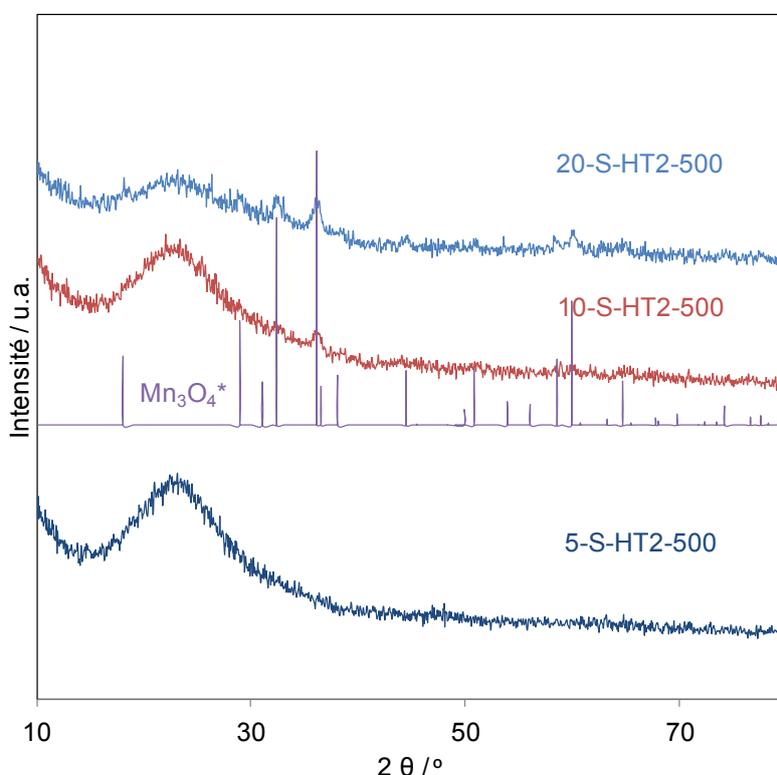


Figure IV. 9 : Diffractogrammes de rayons X aux larges angles obtenus pour les échantillons

5-S-HT2-500, 10-S-HT2-500 et 20-S-HT2-500 ; * Mn₃O₄ Hausmannite PDF n°89-4837

La Figure IV. 10 présente les profils de réduction obtenus pour les échantillons 5-S-HT2-500, 10-S-HT2-500 et 20-S-HT2-500. Les consommations de dihydrogène et degrés d'oxydation moyens du manganèse sont répertoriés dans le Tableau IV. 4.

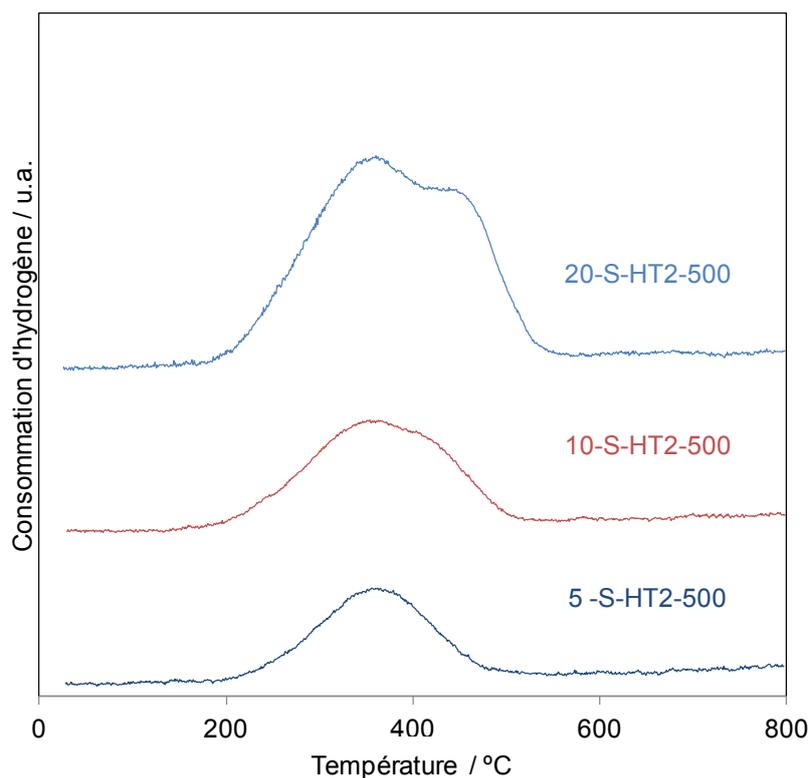


Figure IV. 10 : Consommations d'hydrogène obtenues lors de l'expérience de RTP-H₂ pour les échantillons 5-S-HT2-500, 10-S-HT2-500 et 20-S-HT2-500

Pour l'échantillon contenant 5 %pds de manganèse, un seul phénomène de réduction (signal centré à 350°C) semble se produire. Pour les échantillons contenant 10 et 20 %pds de manganèse, un second phénomène de réduction est observé à température plus élevée (450°C). Dans la continuité de l'explication préalablement fournie pour ces deux contributions, en supposant la formation d'une seule phase, Mn₃O₄, la présence de deux contributions suggère la formation de particules de type Mnl et MnE, dans différentes proportions pour les échantillons contenant 10 et 20 %pds de manganèse. La température de réduction des oxydes de manganèse étant dépendante de la taille des particules, et en l'absence d'interaction avec un support, plus leur taille sera petite et plus leur réduction s'effectuera à basse température, les deux phénomènes de réduction sont donc attribués à deux populations de particules et/ou d'agglomérats de Mn₃O₄ de taille différente. Pour l'échantillon contenant 5 %pds de manganèse, la présence d'une seule contribution à basse température suggère la formation exclusivement de particules de faible taille, localisées dans

les canaux de la silice (particules de type MnI). La microscopie électronique en transmission (Figure IV. 11 (e) et (f)) ne montre d'ailleurs aucune particule de type MnE et montre au contraire des particules MnI de tailles nanométriques et bien infiltrées dans la porosité de la silice.

Les consommations expérimentales totales de dihydrogène sont de $0,42 \text{ mmol.g}^{-1}$ (5 %pds Mn), $0,64 \text{ mmol.g}^{-1}$ (10 %pds Mn) et $1,33 \text{ mmol.g}^{-1}$ (20 %pds Mn) et conduisent à un degré d'oxydation moyen du manganèse autour de 2,7. Cette valeur correspond au degré d'oxydation moyen du Mn dans Mn_3O_4 . L'analyse RTP est donc en parfait accord avec l'analyse DRX.

L'analyse des images TEM des échantillons 10-S-HT2-500 (Figure IV. 11(a)) et 20-S-HT2-500 (Figure IV. 11 (b), (c), (d)) montre d'ailleurs clairement que des espèces de manganèse sont infiltrées dans la porosité de la silice SBA-15 (MnI), alors que d'autres sont localisées à l'extérieur de la porosité du support sous la forme d'agrégats massiques (MnE).

Nous proposons donc que le phénomène de réduction à basse température (centré à 350°C) soit lié à la réduction des espèces de manganèse nommées « MnI », alors que le phénomène de réduction à plus haute température (autour de 450°C) concernerait la réduction de particules et/ou d'agglomérats de Mn_3O_4 nommés « MnE ». Une décomposition de la quantité d'hydrogène consommée, obtenue par RTP- H_2 , en deux composantes, a été réalisée pour les échantillons 10-S-HT2-500 et 20-S-HT2-500 (Figure IV. 12). Il est intéressant de noter que la proportion d'espèces de Mn à l'extérieur de la porosité (MnE) augmente avec la teneur en Mn dans l'échantillon. En effet la contribution de la deuxième composante à l'ensemble du signal passe de 16% à 30% pour 10-S-HT2-500 et 20-S-HT2-500, respectivement.

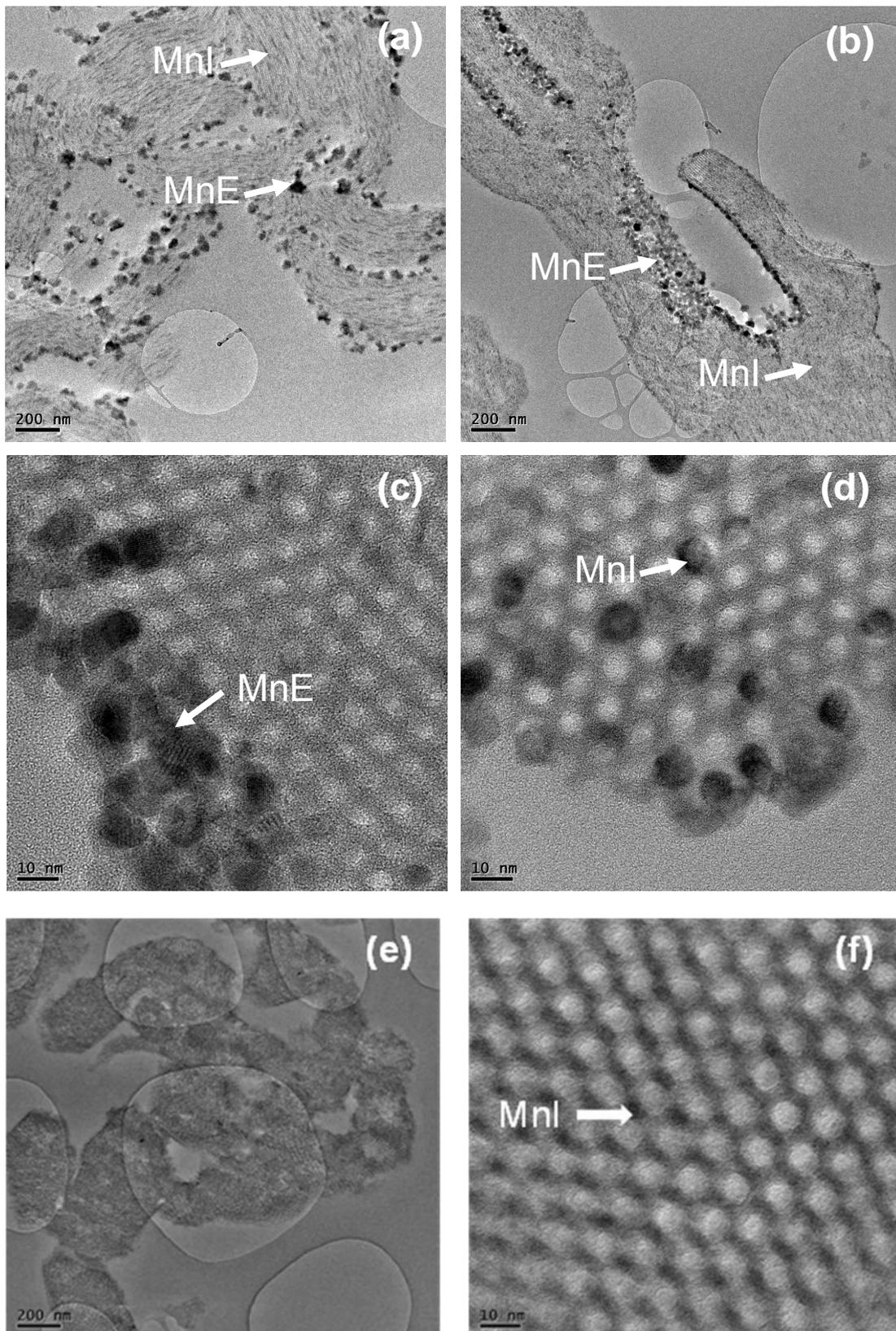


Figure IV. 11: Images TEM des échantillons (a) 10-S-HT2-500, (b) 20-S-HT2-500, (c) et (d) 20-S-HT2-500 avec un fort grossissement, (e) et (f) 5-S-HT2-500 à différents grossissements

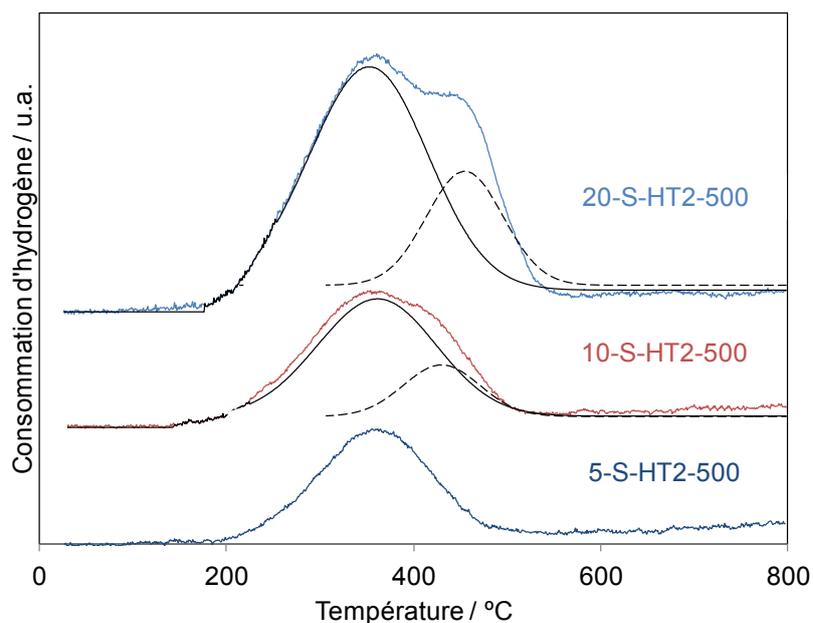


Figure IV. 12 : Décomposition du signal TPR pour les échantillons 10-S-HT2-500 et 20-S-HT2-500

En résumé, ces résultats permettent de confirmer les résultats obtenus par diffraction de rayons X (présence de Mn_3O_4) et de mettre en évidence une réduction différente entre deux populations d'oxydes de manganèse à l'intérieur et à l'extérieur de la porosité de la silice SBA-15, la contribution des espèces à l'extérieur augmentant avec la teneur en Mn dans l'échantillon.

La Figure IV. 13 présente les isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K obtenues pour les échantillons 5-S-HT2-500, 10-S-HT2-500 et 20-S-HT2-500. Les valeurs de surfaces spécifiques et de volumes poreux, obtenues à partir des données de l'isotherme sont présentées dans le Tableau IV. 4.

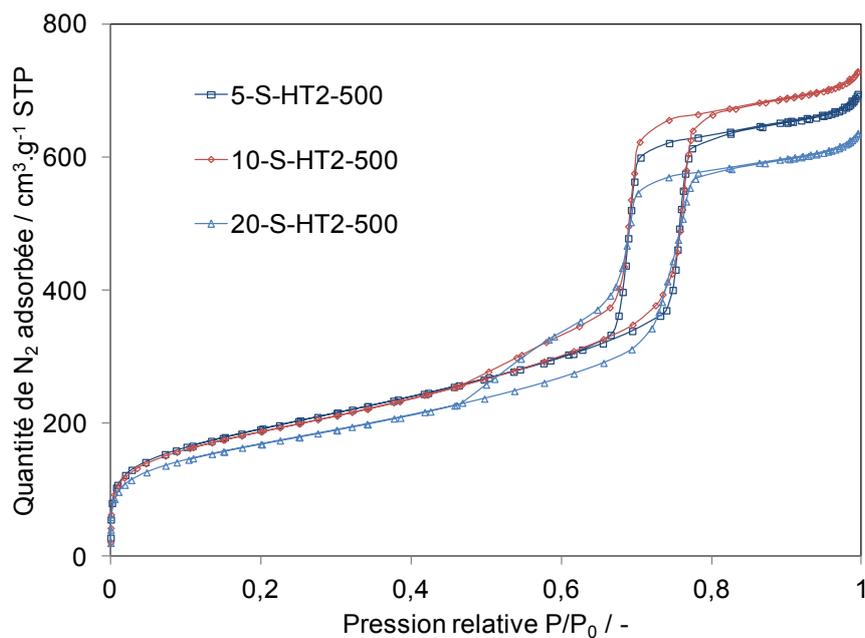


Figure IV. 13 : Isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K obtenues pour les échantillons 5-S-HT2-500, 10-S-HT2-500 et 20-S-HT2-500

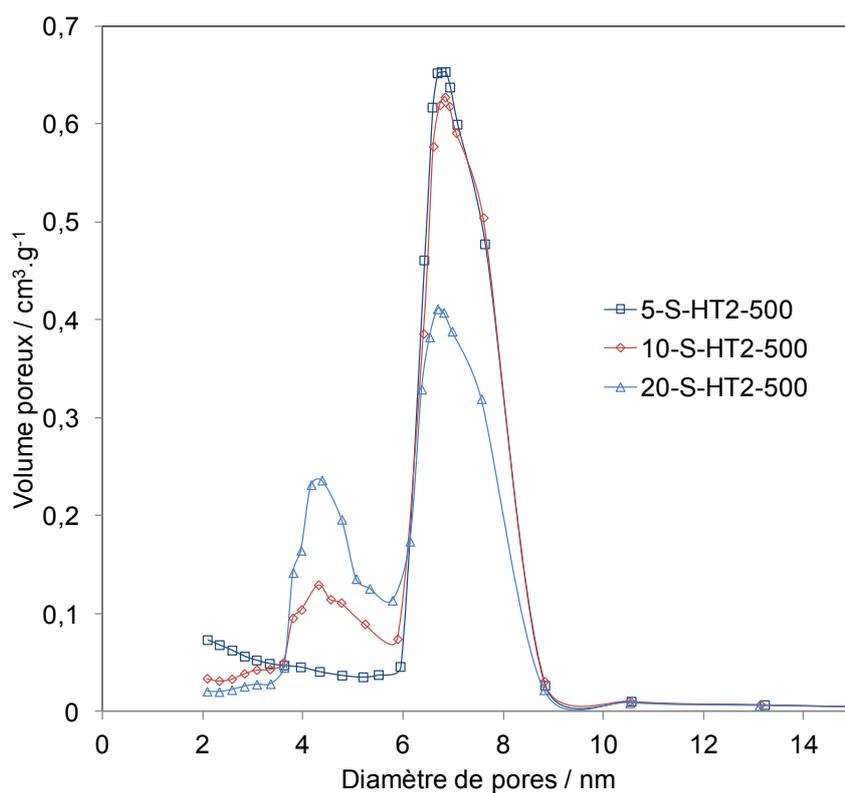


Figure IV. 14 : Distribution de tailles de pores obtenues à partir des isothermes de physisorption d'azote à 77K pour les échantillons 5-S-HT2-500, 10-S-HT2-500 et 20-S-HT2-500

Les isothermes restent de type IVa, ce qui montre que la teneur en manganèse n'affecte pas le caractère ordonné de la porosité du support. Les surfaces spécifiques et volumes poreux sont très proches pour les échantillons contenant 5 %pds et 10 %pds de manganèse. Une diminution plus marquée de la surface spécifique et du volume poreux est observée pour une teneur de 20% en manganèse. A cette teneur élevée en manganèse, une partie plus importante de la mésoporosité doit être rendue inaccessible pour l'azote lors de l'adsorption, du fait d'un remplissage et/ou bouchage d'une fraction des pores. Ce résultat peut également être corrélé à la fraction plus importante de manganèse à l'extérieur de la porosité (MnE) pour cet échantillon : la taille plus importante de ces agrégats pourrait contribuer à une diminution plus prononcée de la surface spécifique et du volume poreux si les agrégats formés présentent une porosité faible. Les répartitions en taille de pore montrent également une augmentation de la proportion de la porosité faible avec la teneur en manganèse, cette porosité étant absente pour l'échantillon contenant 5 %pds de manganèse. Ainsi l'apparition de cette porosité, autour de 4,5 nm, est vraisemblablement reliée à la formation d'oxyde de manganèse externe.

IV. 3. 1. 4. Influence du temps de traitement en milieu clos

La Figure IV. 15 présente les diffractogrammes de rayons X aux larges angles obtenus pour les échantillons 20-S-HT2-300, 20-S-HT4-300, 20-S-HT8-300, 20-S-HT12-300. Pour tous les échantillons, en plus du signal large à 22° et caractéristique de la silice amorphe, des pics de diffraction caractéristiques de la structure Mn_3O_4 Hausmannite (PDF n°89-4837) sont observés. Cependant lorsque le temps de traitement en milieu clos augmente, certaines réflexions ne sont plus visibles sur le diffractogramme. Ce résultat pourrait s'expliquer par une meilleure diffusion du manganèse dans la porosité du support lorsque le temps de traitement en milieu clos augmente. Ce phénomène contribuerait à l'augmentation de la proportion des espèces MnI au détriment des espèces MnE.

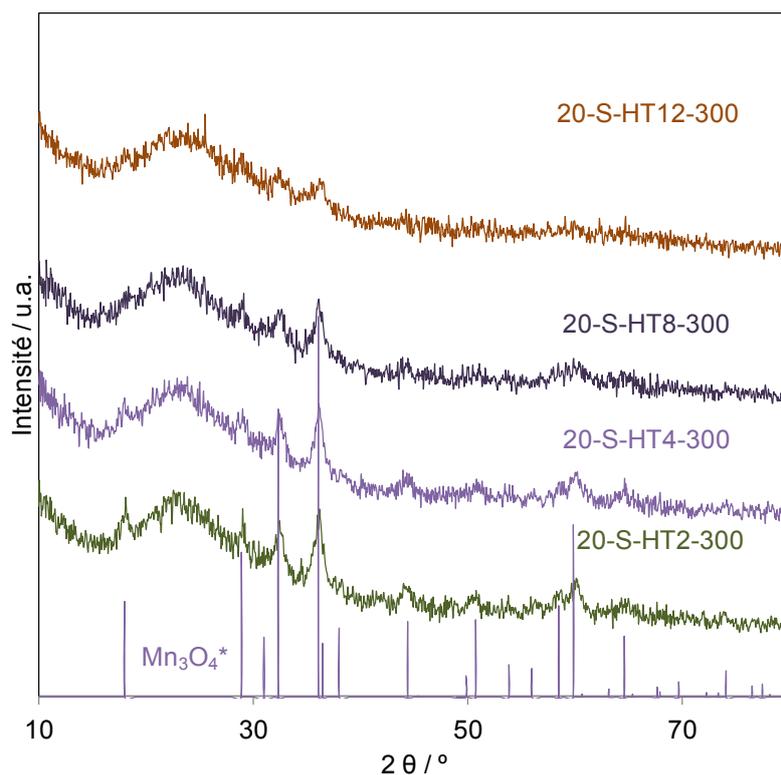


Figure IV. 15 : Diffractogrammes de rayons X aux larges angles obtenus pour les échantillons 20-NC-HT2-300, 20-NC-HT4-300, 20-NC-HT8-300, 20-NC-HT12-300 ; * Mn₃O₄ Hausmannite PDF n°89-4837

La Figure IV. 16 présente les profils de consommation d'hydrogène en fonction de la température obtenus avec les échantillons 20-S-HT2-300, 20-S-HT4-300, 20-S-HT8-300 et 20-S-HT12-300. Les valeurs de consommation totale d'hydrogène et de degré d'oxydation moyen sont présentées dans le Tableau IV. 5.

Tableau IV. 5 : Données issues des caractérisations physico-chimiques concernant les échantillons préparés par infiltration à l'état fondu

Echantillon	Propriétés texturales et structurales				Propriétés d'oxydoréduction	
	D_c^1 (nm)	S_{BET}^2 ($m^2.g^{-1}$)	V_p^2 ($cm^3.g^{-1}$)	D_p^2 (nm)	Consommation d' H_2 ($mmol.g^{-1}$)	DOM (Mn) ³
20-S-HT2-300	12	561	0,76	5,6	1,36	2,8
20-S-HT4-300	11	537	0,75	5,4	1,29	2,7
20-S-HT8-300	7	502	0,73	5,5	1,15	2,6
20-S-HT12-300	-	450	0,68	5,5	1,07	2,6

¹ Calculé à l'aide de la relation de Laue-Scherrer après correction de Warren et de la largeur à mi-hauteur du pic à $2\theta = 32,3^\circ$ (Mn_3O_4 , plan (101));

² Déterminées à partir des isothermes d'adsorption – désorption de N_2 à 77 K ; S_{BET} : surface spécifique ; V_p : volume poreux total mesuré à $P/P_0 = 0,98$; D_p : Diamètre de pore moyen calculé à partir des données de la branche de désorption

³ Degré d'oxydation moyen du manganèse calculé en considérant la consommation totale d'hydrogène lors de l'expérience de RTP- H_2 [4,5]

Quel que soit le temps de traitement en milieu clos, une consommation d'hydrogène entre 150°C et 600°C est observée. Pour les échantillons dont le temps de traitement en milieu clos est inférieur ou égal à 4 jours, deux phénomènes de réduction (dont les maximums sont situés à une température de : 350°C et 450°C pour l'échantillon 20-S-HT2-300 ; 350°C et 430°C pour l'échantillon 20-S-HT4-300). Pour les échantillons dont le temps de traitement en milieu clos est supérieur à 4 jours (8 jours ou 12 jours), un seul phénomène de réduction (centré à 355°C) est observé.

D'autre part, la consommation d'hydrogène diminue avec l'augmentation du temps de traitement en milieu clos. En effet, une consommation d'hydrogène de 1,36 $mmol.g^{-1}$ est observée pour l'échantillon 20-S-HT2-300 alors que la consommation est de 1,15 $mmol.g^{-1}$ pour l'échantillon 20-S-HT12-300. Le degré d'oxydation moyen du manganèse diminue donc de 2,75 lorsque le traitement en milieu clos a duré deux jours à 2,5 lorsqu'il a duré 12 jours.

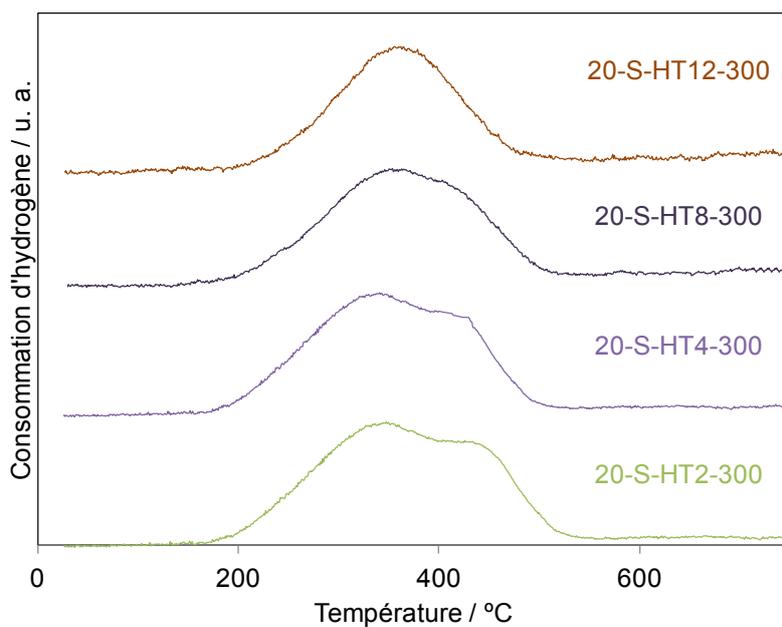


Figure IV. 16 : Profils de consommation d'hydrogène en fonction de la température obtenus avec les échantillons 20-S-HT2-300, 20-S-HT4-300, 20-S-HT8-300 et 20-S-HT12-300

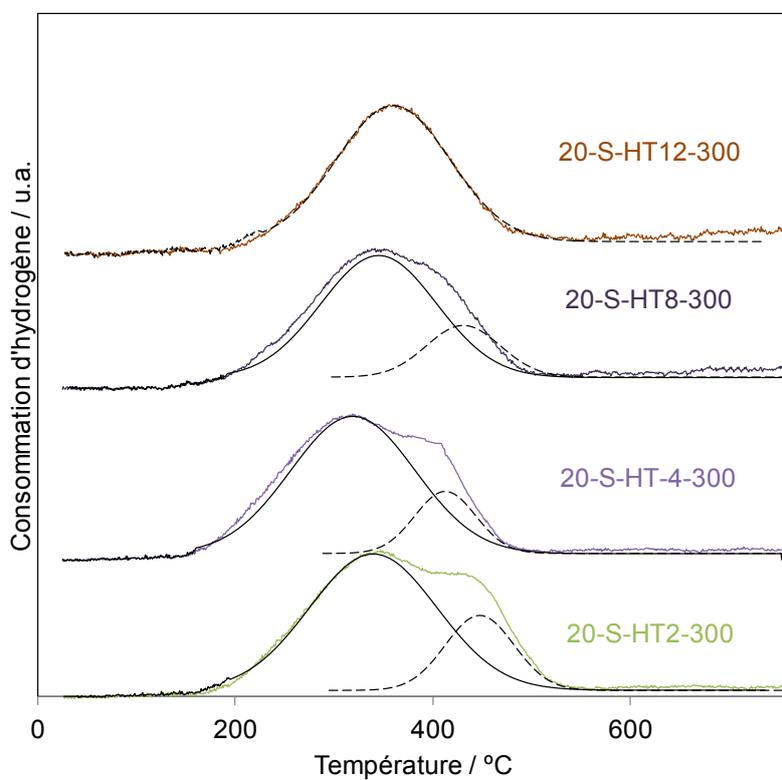


Figure IV. 17 : Décomposition des profils de réduction des échantillons 20-S-HT2-300, 20-S-HT4-300, 20-S-HT8-300 et 20-S-HT12-300

Les décompositions des profils de réduction des échantillons 20-S-HT2-300, 20-S-HT4-300, 20-S-HT8-300 et 20-S-HT12-300 sont présentées dans la Figure IV. 17. Une nette diminution de la contribution à haute température, et attribuée à la réduction des particules externes (pic centré à 450°C), est observée avec le temps de traitement en milieu clos. Cette contribution disparaît complètement pour l'échantillon 20-S-HT12-300. Cette observation suggère que l'augmentation du temps de traitement en milieu clos favorise la diffusion du précurseur de manganèse à l'état fondu au sein de la porosité de la silice SBA-15, et permet donc une meilleure infiltration des particules d'oxyde de manganèse.

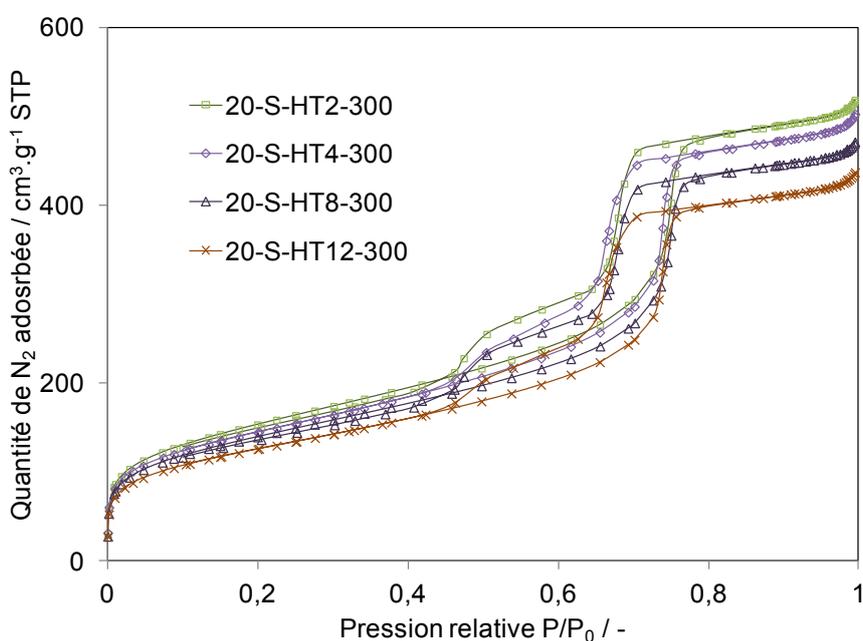


Figure IV. 18 : Isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77K obtenues avec les échantillons 20-S-HT2-300, 20-S-HT4-300, 20-S-HT8-300 et 20-S-HT12-300

Sur la Figure IV. 18 sont présentées les isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77K, obtenues pour les échantillons 20-S-HT2-300, 20-S-HT4-300, 20-S-HT8-300 et 20-S-HT12-300. Les valeurs de surfaces spécifiques et de volumes poreux sont présentées dans le Tableau IV. 6. Les isothermes restent de type IVa, confirmant le maintien pour l'ensemble des échantillons d'une porosité ordonnée. Des diminutions de surface spécifique et de volume poreux sont observées. En effet, après deux jours de traitement en milieu clos et

calcination à 300°C sous air, la surface spécifique et le volume ont une valeur de 561 m².g⁻¹ et 0,76 cm³.g⁻¹ (ces valeurs sont déjà inférieures à celles mesurées pour la silice calcinée, environ 800 m².g⁻¹ et 1,2 cm³.g⁻¹). Une prolongation du traitement en milieu clos entraîne alors une diminution encore plus marquée de ces propriétés (450 m².g⁻¹ et 0,68 cm³.g⁻¹ après 12 jours de traitement en milieu clos et calcination à 300°C sous air, pour la surface spécifique et le volume poreux respectivement). Il est important de noter la présence d'une porosité de faible taille (\approx 4,5 nm) sur ces échantillons dont la proportion diminue avec le temps de traitement en milieu clos. Le maintien de cette faible porosité, malgré une diminution de la proportion de la phase MnE (en accord avec les résultats de RTP-H₂), suggère que cette porosité pourrait également être produite par la formation de constriction dans la porosité de la SBA-15, du fait de la formation de particules occultant partiellement les canaux.

La microscopie électronique en transmission permet d'obtenir des informations plus précises sur la localisation, la morphologie et la taille des particules de manganèse pour ce type de matériaux. La Figure IV. 19 présente des clichés de microscopie électronique en transmission obtenus pour l'échantillon 20-S-HT2-300. Ces clichés montrent tout d'abord que le support silicique est bien composé de canaux organisés selon un réseau hexagonal régulier à grande échelle (contraste clair). Ensuite, deux populations de particules de manganèse (contraste foncé) sont observées. Quelques particules sont infiltrées dans la porosité de la silice (espèces MnI). Néanmoins, la majorité du manganèse se trouve sous la forme de grosses particules de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre, localisées à l'extérieur des canaux et obstruant l'entrée des canaux du support (espèce MnE).

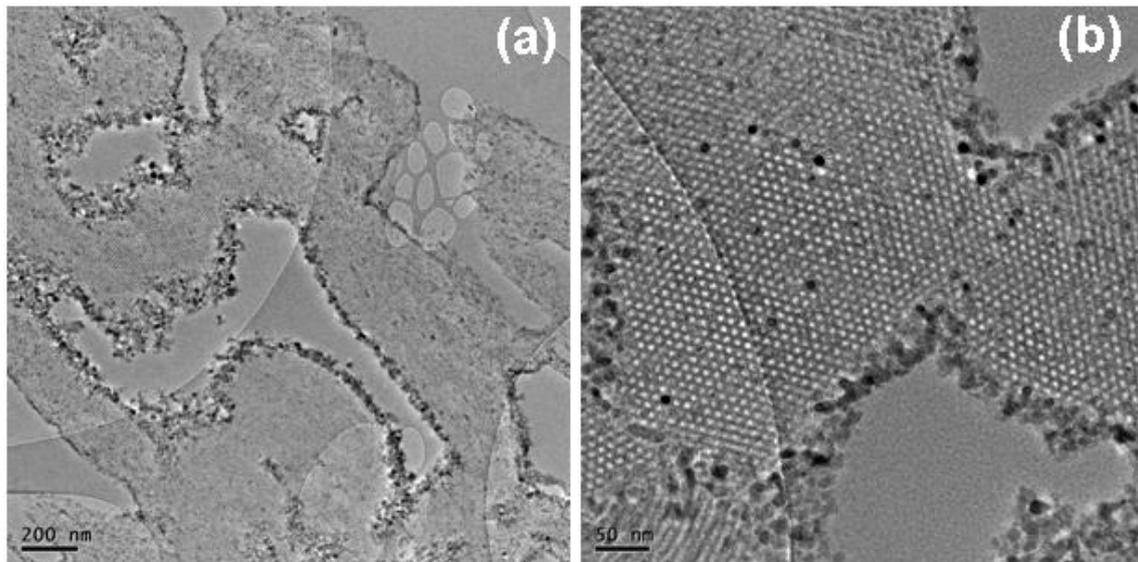


Figure IV. 19 : Clichés de microscopie électronique en transmission obtenus pour l'échantillon 20-S-HT2-300 ((a) : 200 nm; (b): 50 nm)

Sur la Figure IV. 20 sont présentés des clichés de microscopie électronique en transmission obtenus pour l'échantillon 20-S-HT8-300. Sur ces clichés, très peu de particules d'oxyde de manganèse à l'extérieur de la porosité (MnE) sont observées, alors que la majeure partie des particules d'oxyde de manganèse sont localisées à l'intérieur des canaux de la silice (MnI). Un bouchage des pores est observé, les particules d'oxyde formées étant de taille comparable à la taille des pores de la SBA-15. L'augmentation du temps de traitement en milieu clos semble donc permettre d'améliorer significativement l'infiltration du précurseur dans la porosité.

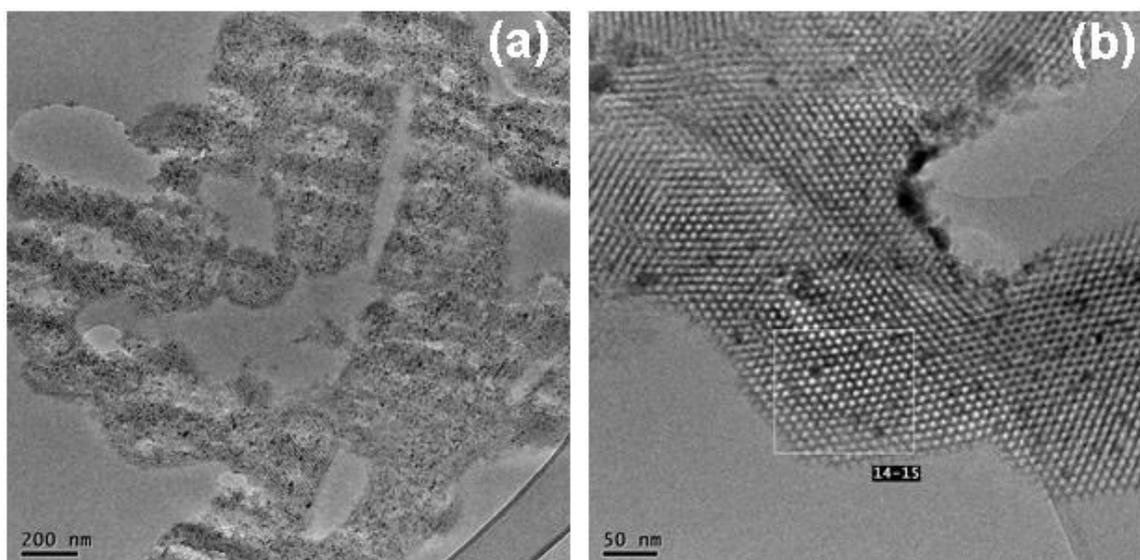
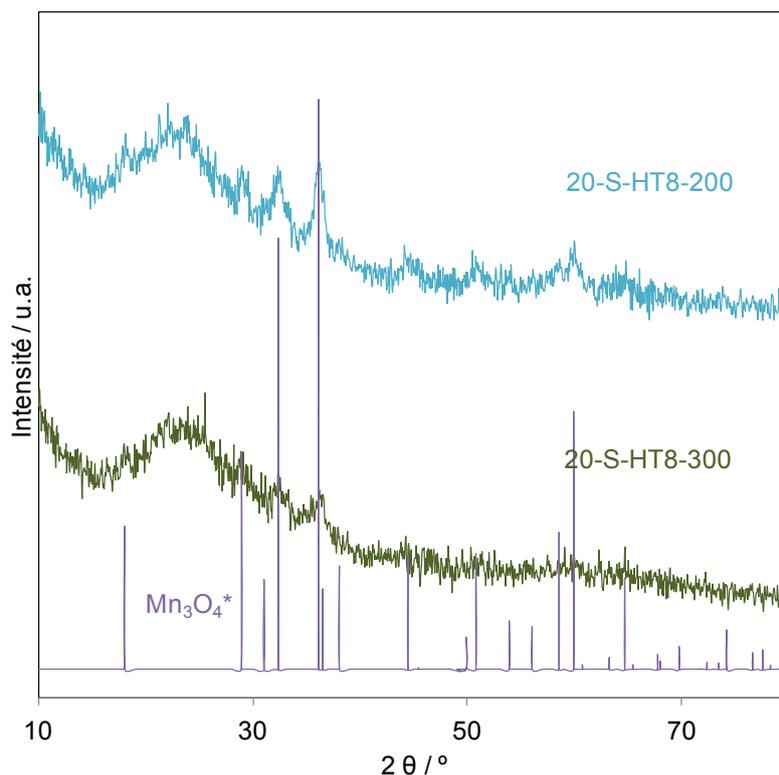


Figure IV. 20 : Clichés de microscopie électronique en transmission obtenus pour l'échantillon 20-S-HT8-300 ((a) : 200 nm; (b): 50 nm)

IV. 3. 1. 5. Influence de la température de calcination

Dans le chapitre III, il a été montré que le degré d'oxydation du manganèse joue un rôle très important pour les performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde de ce type de matériau. Elles sont d'autant meilleures que le degré d'oxydation est élevé. Il a également été montré qu'un oxyde de manganèse à haut degré d'oxydation du manganèse est obtenu lorsque le matériau est calciné à basse température. Jusqu'à présent, dans ce chapitre, nous avons montré que la présence de l'agent structurant carboné lors de la calcination favorise une réduction du manganèse même lorsque le matériau a été calciné à 300°C seulement. Dans cette sous-partie, nous nous intéressons à l'influence de la température du traitement thermique en étudiant une température de calcination plus basse. La Figure IV. 21 présente les diffractogrammes de rayons X des échantillons 20-S-HT8-300 et 20-S-HT8-200. Le Tableau IV. 6 présente les propriétés structurales, texturales et d'oxydoréduction de ces échantillons.



* Mn_3O_4 Hausmannite PDF n°89-4837

Figure IV. 21 : Diffractogrammes de rayons X aux larges angles obtenus pour les échantillons 20-S-HT2-500, 20-S-HT2-300 et 20-S-HT8-500

Pour les deux échantillons, les pics caractéristiques de la structure Mn_3O_4 Hausmannite sont observés. Même à basse température (200°C), lorsque l'agent structurant carboné est présent lors de la calcination, il n'est pas possible, dans nos conditions, de stabiliser la phase MnO_2 , un oxyde de manganèse avec un degré d'oxydation du manganèse plus élevé (donc d'intérêt pour la catalyse d'oxydation du formaldéhyde).

Tableau IV. 6 : Données issues des caractérisations physico-chimiques concernant les échantillons préparés par infiltration à l'état fondu

Echantillon	Propriétés texturales et structurales				Propriétés d'oxydoréduction	
	D_c^1 (nm)	S_{BET}^2 (m ² .g ⁻¹)	V_p^2 (cm ³ .g ⁻¹)	D_p^2 (nm)	Consommation d'H ₂ (mmol.g ⁻¹)	DOM (Mn) ³
20-S-HT8-300	7	502	0,73	5,5	1,15	2,6
20-S-HT8-200	7	500	0,74	5,5	1,17	2,6

¹ Calculé à l'aide de la relation de Laue-Scherrer après correction de Warren et de la largeur à hauteur du pic à $2\theta = 32,3^\circ$ (Mn₃O₄, plan (101)) ou $37,1^\circ$ (MnO₂, plan (103)) ;

² Déterminées à partir des isothermes d'adsorption – désorption de N₂ à 77 K ; S_{BET} : surface spécifique ; V_p : volume poreux total mesuré à $P/P_0 = 0,98$; D_p : Diamètre de pore moyen calculé à partir des données de la branche de désorption

³ Degré d'oxydation moyen du manganèse calculé en considérant la consommation totale d'hydrogène lors de l'expérience de RTP-H₂ [4,5]

IV. 3. 2. Tests catalytiques d'oxydation du formaldéhyde

IV. 3. 2. 1. Influence de la présence de l'agent directeur de structure lors de l'infiltration

La Figure IV. 22 présente les résultats du test catalytique effectué avec l'échantillon 10-S-HT2-500, pour lequel l'infiltration a été réalisée sur le support silicique contenant l'agent structurant. Les résultats des tests catalytiques ont été obtenus en réalisant une descente de température programmée.

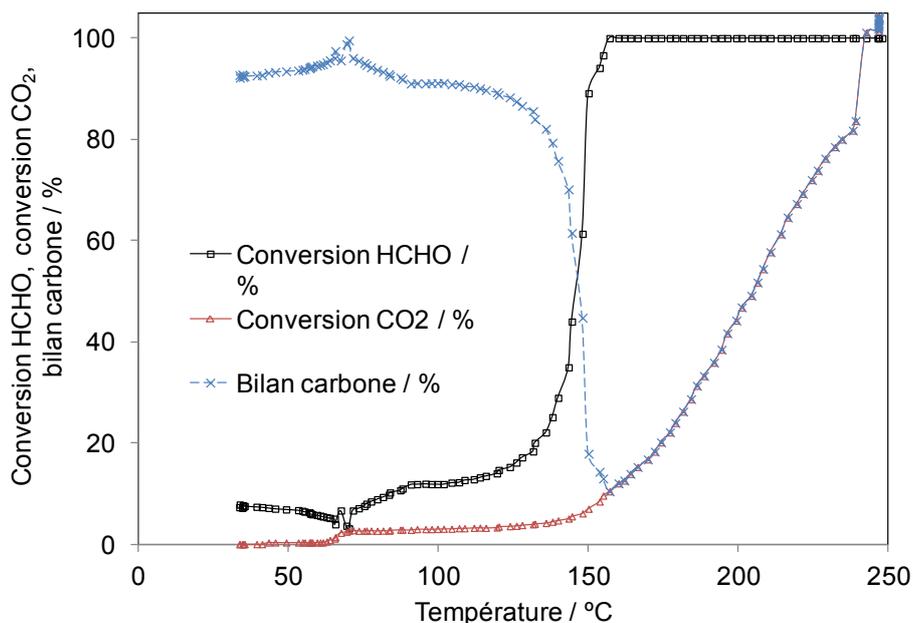


Figure IV. 22 : Données issues du test catalytique d'oxydation du formaldéhyde effectué avec l'échantillon 10-S-HT2-500

A haute température ($\sim 250^{\circ}\text{C}$), la conversion du formaldéhyde, le rendement en CO_2 et le bilan carbone, tous de 100 %, confirment que le formaldéhyde envoyé sur le matériau catalytique est sélectivement converti en dioxyde de carbone. Entre 250°C et 155°C , la conversion du formaldéhyde reste stable à 100 % alors qu'une diminution progressive du rendement en dioxyde de carbone jusqu'à 5% est observée. Le bilan carbone diminue également progressivement jusqu'à 10 % (rendement de 50% à 205°C). Dans cette gamme de température, seule une fraction du formaldéhyde envoyée sur le matériau catalytique est donc convertie en dioxyde de carbone. La fraction de formaldéhyde qui n'a pas été convertie en dioxyde de carbone semble rester adsorbée à la surface du matériau catalytique puisqu'elle n'est pas détectée en sortie du réacteur sous la forme de formaldéhyde ou d'un sous-produit. Comme on le montrera dans le chapitre suivant, le formaldéhyde se transforme à la surface de l'oxyde de manganèse en formiates. Il est donc vraisemblable que la différence observée entre les deux courbes de conversion s'explique par la formation de formiates en surface de l'oxyde de manganèse. On ne peut cependant pas exclure

l'adsorption du formaldéhyde à la surface de la silice. Un test catalytique d'oxydation du formaldéhyde a donc été réalisé avec la silice SBA-15 en tant que catalyseur. Il est présenté en Figure IV. 23. Dans la gamme de température 250°C-155°C, aucune chute de bilan carbone n'est observé comme dans le cas des tests présentés précédemment. Ainsi, dans cette gamme de température, l'adsorption du formaldéhyde sur la silice n'a certainement pas lieu. Pour les catalyseurs de type $MnO_x/SBA-15$ présentés dans ce chapitre, l'adsorption réactive du formaldéhyde en formiate s'effectue donc vraisemblablement sur les particules d'oxyde de manganèse.

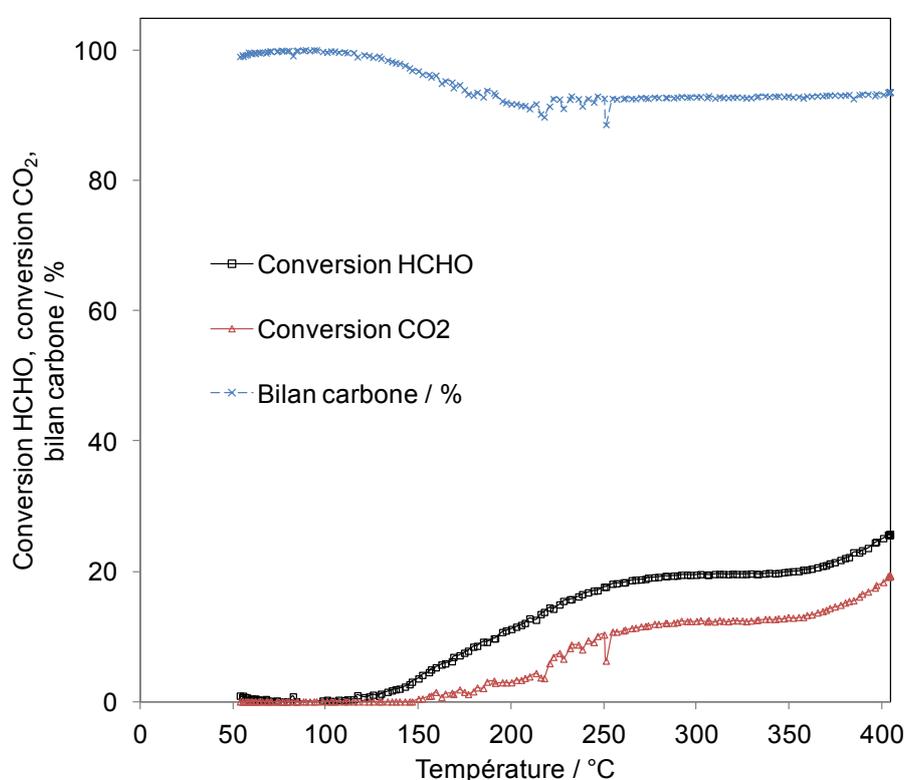


Figure IV. 23 : Données issues du test catalytique d'oxydation du formaldéhyde effectué avec la silice SBA-15

Entre 155°C et 120°C, une diminution brusque de la conversion du formaldéhyde est observée jusqu'à 15% alors que le rendement en CO₂ reste stable à 5%. A basse température ($T < 70^\circ\text{C}$), le rendement en CO₂ diminue pour devenir presque nul. Dans cette gamme de température, le catalyseur n'est pas suffisamment actif pour convertir le

formaldéhyde en CO₂. Néanmoins, une fraction du formaldéhyde qui arrive sur le matériau catalytique reste adsorbé à la surface, du fait d'une disparition du formaldéhyde observée. A la fin du test catalytique, lorsque la température du réacteur atteint 40 °C, la saturation de la surface du matériau n'est pas atteinte car une fraction du formaldéhyde envoyé disparaît.

Les profils de conversion du formaldéhyde, de rendement en dioxyde de carbone et de bilan carbone obtenus pour l'échantillon 10-HT2-500 sont très similaires à ceux obtenus pour l'échantillon 10-S-HT2-500. La Figure IV. 24 reprend les valeurs des températures T₅₀ et T₉₀ obtenus en présence des catalyseurs 10-HT2-500 et 10-S-HT2-500.

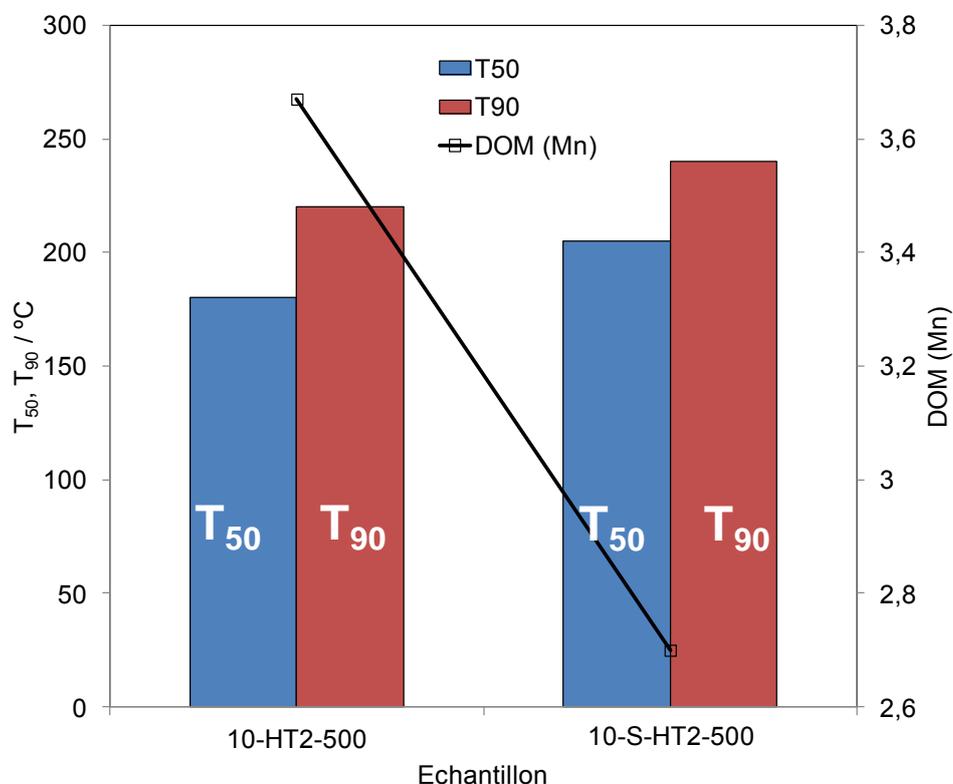


Figure IV. 24 : Données issues des tests catalytiques d'oxydation du formaldéhyde effectué avec les échantillons 10-HT2-500 et 10-S-HT2-500

Les catalyseurs à base de manganèse les plus performants dans l'oxydation du formaldéhyde sont généralement ceux qui présentent un degré d'oxydation moyen du manganèse le plus élevé [12]. Il n'est donc pas surprenant d'obtenir une conversion sélective du formaldéhyde en dioxyde de carbone à température plus basse en présence du

catallyseur 10-HT2-500 qui présente un degré d'oxydation moyen du manganèse plus élevé. Cependant, il faut toutefois noter que la différence d'activité observée n'est pas très importante. Ces résultats pourraient s'expliquer par une meilleure dispersion des oxydes de manganèse lorsque la préparation est effectuée en conservant le surfactant lors de l'étape d'imprégnation.

IV. 3. 2. 2. Effet de la teneur en manganèse

Pour les échantillons traités dans cette sous-partie (5-S-HT2-500, 10-S-HT2-500 et 20-S-HT2-500), les courbes représentant l'évolution de la conversion en formaldéhyde et du rendement en dioxyde de carbone en fonction de la température lors du test catalytique d'oxydation du formaldéhyde ne sont pas représentées, car très similaires à celles présentées précédemment. L'évolution des températures nécessaires pour atteindre 50 % et 90 % de conversion en dioxyde de carbone (respectivement notée T_{50} et T_{90}) en fonction de la teneur en manganèse est représentée en Figure IV. 25.

Les performances catalytiques des échantillons dans l'oxydation du formaldéhyde évoluent selon le classement suivant : 20-S-HT2-500 > 5-S-HT2-500 ~ 10-S-HT2-500 (Figure IV. 25). L'activité spécifique des catalyseurs ne croît avec la teneur en Mn. Compte tenu de la faible teneur en Mn dans l'échantillon, le catalyseur 5-S-HT2-500 présente une activité très remarquable. Ce résultat peut s'expliquer par le DO du Mn légèrement supérieur et par la très bonne dispersion du Mn à l'intérieur de la mésoporosité de la silice (Mnl majoritaire). Ce comportement est différent de celui observé lorsque les espèces de manganèse ont été infiltrées en utilisant la méthode deux solvants (chapitre III), méthode qui a certes conduit à une bonne dispersion du Mn dans la porosité mais qui a aussi conduit à l'obstruction de cette dernière. Par conséquent il semble que les espèces de Type Mn_3O_4 formées par infiltration à l'état fondu dans la mésoporosité de la silice (Mnl) sont très actives pour l'oxydation du formaldéhyde car elle reste accessible aux constituants gazeux.

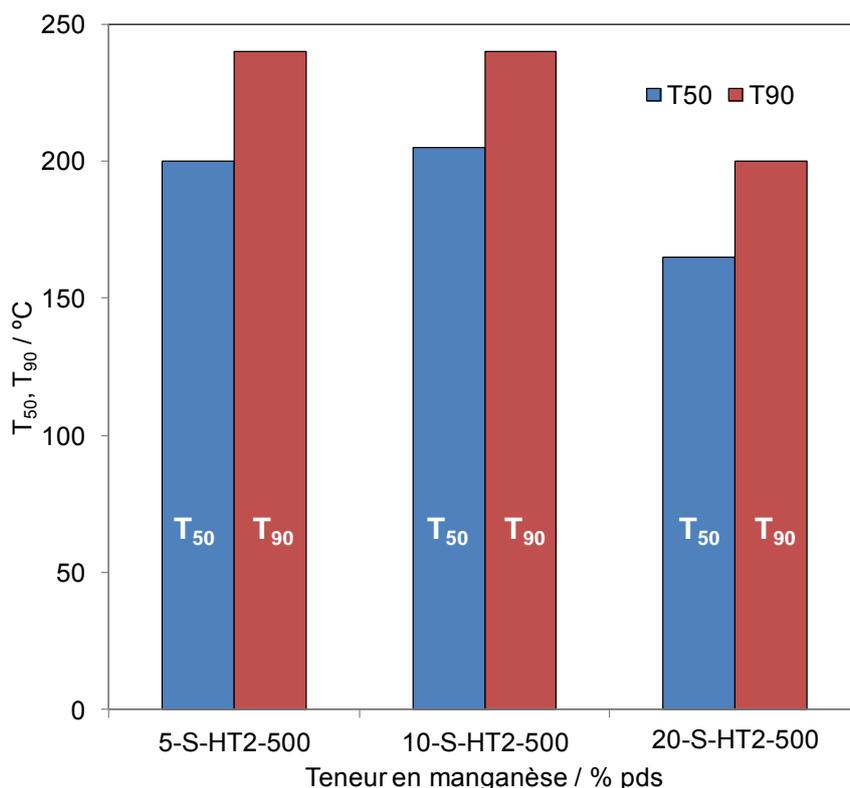


Figure IV. 25 : Données issues des tests catalytiques d'oxydation du formaldéhyde effectués avec les échantillons de la série x-S-HT2-500 (x = 5, 10 et 20 %pds)

IV. 3. 2. 3. Effet de la température de calcination

Sur la Figure IV. 26 sont présentées les valeurs des T_{50} et T_{90} obtenues lors des tests catalytiques en présence des échantillons 20-S-HT8-300 et 20-S-HT8-200. Il est remarquable de noter que les résultats catalytiques de ces deux échantillons sont très proches. Rappelons qu'il n'a pas été possible de stabiliser la structure MnO_2 au sein de la silice en raison de la présence de l'agent structurant carboné lors de la calcination et ce même en calcinant l'échantillon à basse température ($200^\circ C$). Ces résultats catalytiques sont donc bien en accord avec les résultats issus de la caractérisation physico-chimique.

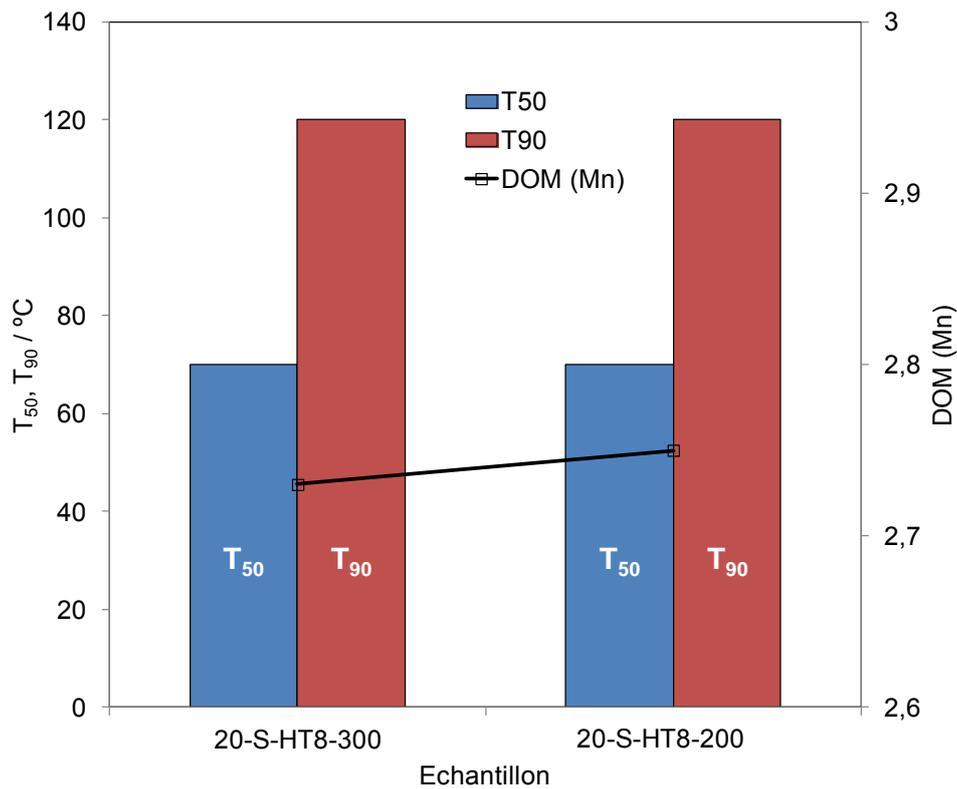


Figure IV. 26 : Données issues des tests catalytiques d'oxydation du formaldéhyde effectués avec les échantillons 20-S-HT8 calcinés à différentes températures

IV. 3. 2. 4. Effet du traitement en milieu clos

L'évolution du bilan carbone en fonction de la température et les évolutions des températures T_{50} et T_{90} lors du test catalytique des échantillons 20-S-HT2-300, 20-S-HT4-300, 20-S-HT8-300 et 20-S-HT12-300 sont présentées sur la Figure IV. 27 et la Figure IV. 28 respectivement.

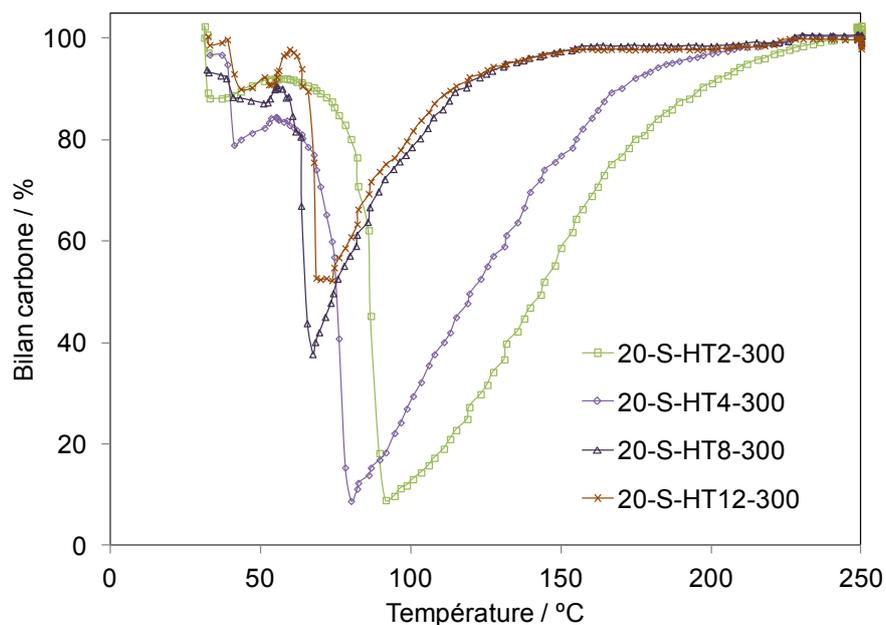


Figure IV. 27 : Données issues des tests catalytiques d'oxydation du formaldéhyde effectués avec les échantillons de la série 20-S-HTy-300 (y = 2, 4, 8 et 12 jours)

Pour tous les échantillons, une chute du bilan carbone est observée lors de la descente de température. Cette chute de bilan carbone semble être dépendante du temps de traitement en milieu clos employé lors de la préparation du matériau catalytique. En effet, elle diminue lorsque le temps de traitement en milieu clos augmente (Figure IV. 27). Pour ces échantillons, la dispersion des oxydes de manganèse augmente avec le temps de traitement en milieu clos. La chute importante de bilan carbone observée pour les catalyseurs 20-S-HT2-300 et 20-S-HT4-300 pourrait être expliquée par l'adsorption réactive du formaldéhyde en formiate sur les particules externes de manganèse (notée MnE) qui sont plus nombreuses pour ces échantillons. Ces particules sont moins actives que les particules bien dispersées dans la porosité du support (MnI) ce qui pourrait expliquer la chute de bilan carbone plus importante en présence de ces catalyseurs. Les échantillons 20-S-HT8-300 et 20-S-HT12-300 contiennent une fraction de particules MnI plus importantes et convertissent à plus basse températures le formaldéhyde en dioxyde de carbone.

La Figure IV. 28 montre que les performances catalytiques sont améliorées avec le temps de traitement en milieu clos. En effet, plus le traitement en milieu clos est long et plus les températures de conversion en dioxyde de carbone sont faibles. Lorsque le temps de traitement en milieu clos augmente, la dispersion des oxydes de manganèse augmente ainsi que la quantité de particules MnI. Il a été montré que ces dernières étaient très actives pour l'oxydation du formaldéhyde. Une augmentation de la dispersion et donc de la quantité de particules MnI conduit donc à une amélioration significative des performances catalytiques.

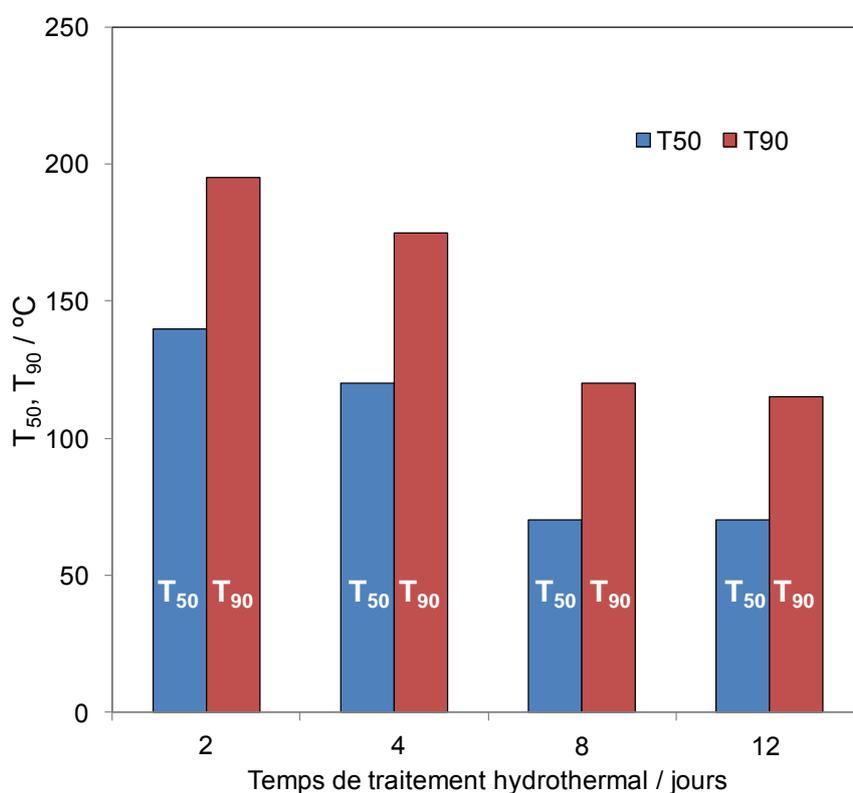


Figure IV. 28 : Evolution des températures nécessaires pour atteindre 50 % (T₅₀) et 90 % (T₉₀) de conversion du formaldéhyde en CO₂ en fonction du temps de traitement en milieu clos « y » pour les échantillons 20-S-HTy-300

IV. 4. Conclusion

La préparation d'oxyde de manganèse supporté par la méthode des sels fondus est donc une méthode efficace, permettant d'obtenir des matériaux actifs pour la conversion catalytique du formaldéhyde à basse température. Néanmoins, un contrôle des paramètres de préparation est nécessaire afin de s'assurer d'une bonne infiltration du précurseur dans la porosité du support, avant formation de la phase oxyde. Ainsi, la présence de l'agent de structure lors de l'étape d'infiltration entraîne une diminution de la valence moyenne du manganèse dans le matériau oxyde final. Egalement, afin de favoriser une infiltration majoritaire du précurseur dans la porosité, il est nécessaire d'effectuer un traitement en milieu clos intermédiaire relativement long, c'est-à-dire supérieur à 8 jours. Dans ces conditions, l'oxyde de manganèse formé est localisé exclusivement dans la porosité tubulaire de la SBA-15. La prolongation du traitement en milieu clos est cependant néfaste pour la valence moyenne du manganèse, qui diminue légèrement avec l'augmentation du temps.

Malgré cette diminution de la valence moyenne, ces matériaux, préparés à des temps d'infiltration élevés, présentent des activités catalytiques élevées, avec des conversions sélectives de 90% du formaldéhyde en CO₂ à des températures de l'ordre de 120°C lorsque calcinés à basse température (<300°C). Ces activités sont directement comparables aux activités relevées sur des catalyseurs à base de métal nobles ($T_{90} = 100^\circ\text{C}$ pour 0.5 %pds Pt/TiO₂ dans des conditions comparables), et également comparables aux meilleures activités mesurées pour MnO₂/SBA-15 dans le chapitre précédent, et ce malgré un degré d'oxydation moyen du manganèse significativement inférieur pour les échantillons préparés par la méthode des sels fondus.

IV. 5. Travaux cités

- [1] P. E. de Jongh et T. M. Eggenhuisen, *Advanced Materials*, vol. 25, pp. 6672-6690, 2013.
- [2] J. Roggenbuck, G. Koch et M. Tienmann, *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 4151-4156, 2006.
- [3] «Chemical Book,» [En ligne]. Available: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9334865.htm. [Accès le 27 Août 2014].
- [4] X. Tang, X. Li, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang et W. Shen, *Appl. Catal B: Environ.*, vol. 62, pp. 265-273, 2006.
- [5] H. Perez, P. Navarro, J. J. Delgado et M. Montes, *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 400, pp. 238-248, 2011.
- [6] F. Jiao, A. Harrison, A. H. Hill et P. G. Bruce, *Adv. Mater.*, vol. 19, pp. 4063-4066, 2007.
- [7] Y. Li, Y. Juang, S. Peng et F. Jiang, *J. Hazard. Mater.*, vol. 182, pp. 90-96, 2010.
- [8] R. Lopez-Fonseca, U. Elizundia, I. Landa, M. A. Gutierrez-Ortiz et J. R. Gonzalez-Velasco, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 61, pp. 150-158, 2005.
- [9] I. Atribak, A. Bueno-Lopez, A. Garcia-Garcia, P. Navarro, D. Frias et M. Montes, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 93, pp. 267-273, 2010.
- [10] D. Delimaris et T. Ionnides, *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 84, pp. 303-312, 2008.
- [11] L. Wang, B. Huang, Y. Su, G. Zhou, K. Wang, H. Luo et D. Ye, *Chemical Engineering Journal*, vol. 192, pp. 232-241, 2012.
- [12] R. Averlant, S. Royer, J.-M. Giraudon, J.-P. Bellat, I. Bezverkhyy, G. Weber et J.-F. Lamonier, *ChemCatChem*, vol. 6, pp. 152-161, 2014.

CHAPITRE V

***OXYDES DE MANGANESE
MASSIQUES PREPARES PAR
BROYAGE REACTIF***

V. 1. Introduction

Dans les deux chapitres précédents, la préparation et la caractérisation physico-chimique d'oxydes de manganèse supportés sur des silices mésoporeuses de type SBA-15 ont été présentées. Diverses méthodes ont été utilisées pour l'imprégnation des oxydes de manganèse, afin d'assurer une bonne infiltration du précurseur dans la porosité du support. L'influence du protocole d'imprégnation, et donc de la dispersion des oxydes de manganèse, ainsi que celle de la température de calcination du matériau, sur ses performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde ont été décrites et discutées.

Parmi les matériaux sans métal noble utilisés dans la littérature pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde à basse température, plusieurs auteurs rapportent l'utilisation d'oxydes de métaux de transition massiques [1]. Différents paramètres influencent les performances catalytiques de ces matériaux pour l'oxydation du formaldéhyde. En premier lieu, la nature du métal de transition sélectionné influence grandement l'activité. Sekine a testé différents oxydes de métaux de transition massiques commerciaux tels que CuO, CoO, ZnO, Fe₂O₃, V₂O₅, MnO₂, Mn₃O₄, TiO₂, CeO₂, ... pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde à 25°C en conditions statiques. Il a montré qu'un oxyde de manganèse avec un degré d'oxydation élevé pour le manganèse présente les meilleures performances catalytiques [2]. L'auteur a montré également que la surface spécifique de ce matériau influence grandement les performances catalytiques, ce qui démontre le caractère surfacique du mécanisme de réaction.

Depuis, différentes méthodes ont été décrites pour synthétiser des oxydes de manganèse de différentes structures cristallographiques (α -MnO₂, β -MnO₂, ...) et de différentes morphologies [3-7], ces deux paramètres influençant l'activité catalytique de façon significative.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au broyage réactif comme voie de synthèse pour la préparation de l'oxyde de manganèse sous forme nanocristalline. Le broyage réactif,

par des cycles successifs de fracturation puis de soudure des particules, possible par l'énergie apportée par le broyage, permet la préparation de matériaux pulvérulents [8]. Historiquement, cette méthode a été développée par le « *Laboratory of the International Nickel Company* » dans les années 1960. L'objectif du développement de la technique était la production d'un alliage à base de nickel pour des applications en turbine à gaz, et donc nécessitant des propriétés bien spécifiques. Depuis, de nombreux auteurs ont rapporté la préparation de matériaux à base d'oxydes de métaux de transition de différentes natures par cette technique [9-16].

A l'échelle du laboratoire, plusieurs types de broyeurs sont utilisés [8]. Dans cette partie, seuls les broyeurs utilisés dans le cadre de cette thèse seront décrits. Le broyeur SPEX, souvent utilisé pour réaliser des alliages à l'état solide [17] (cf. Figure V. 1(a)) est équipé d'un ou deux creusets fermés hermétiquement (cf. Figure V. 1(b), en acier inoxydable, en carbure de tungstène, en alumine, ...) et contenant la(les) poudre(s) à broyer (jusqu'à 20 g) et des billes. Ces creusets effectuent des mouvements de va-et-vient (grâce à un moteur qui peut fonctionner jusqu'à 1200 rpm⁶). A chaque mouvement des creusets, les billes impactent la poudre et le creuset, ce qui permet le mélange et le broyage des poudres. La vitesse des billes est grande (au maximum, 5 m.s⁻¹). La force de l'impact entre les billes et l'échantillon est donc importante. Ce broyeur est considéré comme un broyeur à haute énergie.

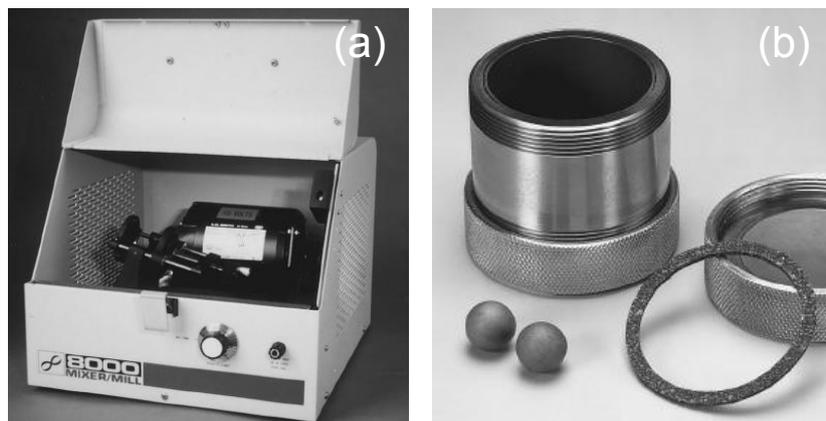


Figure V. 1 : (a) Broyeur SPEX ; (b) Exemple de creuset et billes utilisés dans ce type de broyeur [8]

⁶ rpm = rotations par minute

L'attriteur (cf. Figure V. 2(a)) est un broyeur composé d'un creuset en acier inoxydable (qui peut être recouvert d'une couche d'alumine, de carbure de silicium...) contenant des billes en acier et l'échantillon à broyer. Un manche équipé de pales plongé au cœur du creuset permet la mise en mouvement des billes et du mélange (à une vitesse maximale de 250 rpm, cf. Figure V. 2(b)). La vitesse des billes en acier est plus faible que dans le cas d'un broyeur SPEX ($0,5 \text{ m.s}^{-1}$). Ce broyeur est donc considéré comme un broyeur à faible énergie. Dans de telles conditions de broyage, les impacts entre les éléments du dispositif permettent une diminution de la taille des grains de la poudre.

De nombreux paramètres, non indépendants, influencent le processus de transformation de l'échantillon, et sont donc à prendre en compte lors de la mise au point du processus de broyage :

- ✓ Type de Broyeur
- ✓ Vitesse de rotation
- ✓ Temps de broyage
- ✓ Nature et taille des billes utilisées
- ✓ Atmosphère
- ✓ Température
- ✓ Remplissage du creuset
- ✓ Rapport massique bille/poudre

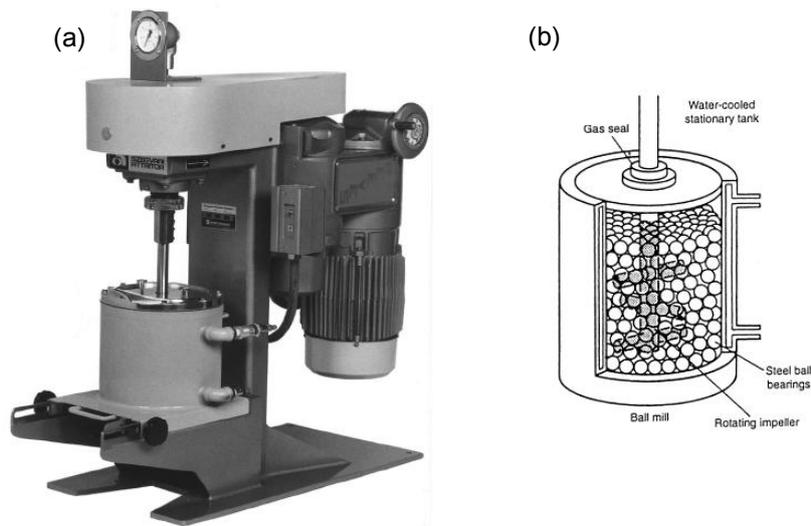


Figure V. 2 : (a) Attriteur de laboratoire ; (b) Schéma explicatif de l'attriteur de laboratoire [8]

V. 2. Partie expérimentale

Un oxyde de manganèse commercial, $\alpha\text{-MnO}_2$ (Sigma-Aldrich, 99%), a été utilisé pour la préparation des échantillons testés par broyage réactif. Il s'agit d'un matériau microporeux constitué de canaux de 2×2 octaèdres de MnO_6 connectés par leur bord et leur sommet qui forment des tunnels dont la taille est environ $4,7 \times 4,7 \text{ \AA}$ [18]. Les tunnels ont une composition chimique de type $\text{XMn}_8\text{O}_{16}, n \text{ H}_2\text{O}$ avec X un cation compensateur de charge localisé dans les tunnels. En Figure X est représentée la structure d'un oxyde de manganèse de type cryptomélane qui est un oxyde de manganèse de type $\alpha\text{-MnO}_2$ dont l'ion compensateur de charge est le potassium.

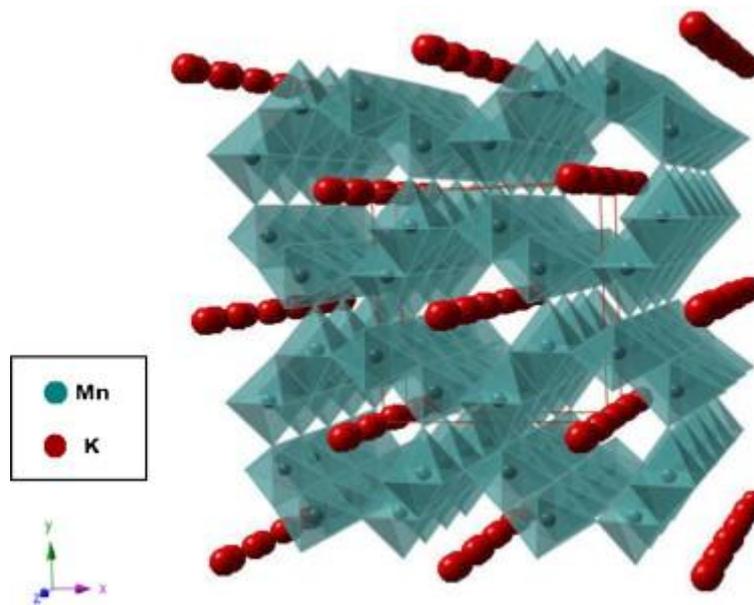


Figure V. 3 : Schéma de la structure de l'oxyde de manganèse de type cryptomélane [18]

La matière première a été initialement calcinée à 400°C sous air pour éliminer toute trace d'humidité adsorbée. Sept grammes de poudre et trois billes en carbure de tungstène de 11 mm de diamètre ont ensuite été introduits dans chacun des deux creusets en carbure de tungstène de 50 mL du broyeur SPEX (cf. Figure V. 1). Les creusets ont ensuite été fermés hermétiquement et placés dans le broyeur. Le broyage à haute énergie a été réalisé à 1000 rpm pendant 2 h. Cette opération a été répétée de façon à obtenir une quantité importante de poudre broyée (~ 50 g). A la fin de cette étape de broyage, les grains sont agglomérés, et la surface spécifique de l'échantillon reste faible (~ 10 m².g⁻¹, comme nous le verrons ultérieurement). Un broyage à faible énergie dans un attriteur de laboratoire, contenant des billes en acier de 4,5 mm de diamètre et de l'eau (cf. Figure V. 2), a ensuite été réalisé. Une masse de 50 g de poudre est utilisée pour ce broyage à faible énergie, réalisé pendant différentes périodes de temps (30 min, 1 h, et 2 h).

Pour caractériser les propriétés physico-chimiques de ces matériaux, la diffraction de rayons X aux larges angles, l'adsorption-désorption d'azote à 77K, la réduction en température programmée sous hydrogène (RTP-H₂), et la spectroscopie de photoélectrons induits par

rayons X ont été utilisées. Les conditions d'analyse utilisées sont présentées dans le chapitre II.

Le Tableau V. 1 donne la nomenclature utilisée pour les échantillons étudiés dans cette étude.

Tableau V. 1 : Nomenclature utilisée pour les échantillons préparés par broyage réactif

Nom de l'échantillon	
Mn_C	α -MnO ₂ commercial (99 %)
Mn_HEBM2	Mn_C ayant subi un broyage à haute énergie pendant 2 h
Mn_LEBM0,5	Mn_HEBM2 ayant subi un broyage à faible énergie pendant 30 min
Mn_LEBM1	Mn_HEBM2 ayant subi un broyage à faible énergie pendant 1 h
Mn_LEBM2	Mn_HEBM2 ayant subi un broyage à faible énergie pendant 2 h

Les performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde ont été évaluées à l'aide du micro-pilote catalytique également décrit dans le chapitre expérimental. Les tests catalytiques ont été réalisés avec un débit de 100 mL.min⁻¹, d'un flux réactionnel composé de 120 ppm HCHO dans 20 % O₂/He. Les conversions catalytiques ont été enregistrées en descente de température, avec une vitesse de diminution de la température fixée à 0,5°C.min⁻¹.

V. 3. Résultats et discussion

V. 3. 1. Caractérisation physico-chimique

Tableau V. 2 : Propriétés physico-chimiques des échantillons préparés par broyage réactif

Echantillon	Propriétés structurales		Propriétés texturales **		Propriétés d'oxydoréduction	
	Identification des pics	D _c * (nm)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	D _p (nm)	Consommation d'H ₂ (mmol.g ⁻¹)	DOM (Mn) ***
Mn_C	α-MnO ₂ PDF n° 44-0141	19	10	11,2	9,44	3,2
Mn_ HEBM2	α-MnO ₂ PDF n° 44-0141	10	11	11,5	9,27	3,2
Mn_ LEBM0,5	-	-	20	13,8	-	-
Mn_ LEBM1	-	-	39	8,6	-	-
Mn_ LEBM2	α-MnO ₂ PDF n° 44-0141	10	49	6,9	9,24	3,2

* Calculé à l'aide de la relation de Laue-Scherrer après correction de Warren et de la largeur à mi-hauteur du pic à $2\theta = 28,7^\circ$ (plan (310)) ;

** Déterminées à partir des isothermes d'adsorption – désorption de N₂ à 77 K ; S_{BET} : surface spécifique ; D_p : Diamètre de pore moyen calculé à partir des données de la branche de désorption, en appliquant l'algorithme B.J.H. ;

*** Degré d'oxydation moyen du manganèse calculé à partir de la consommation totale d'hydrogène lors de l'expérience de RTP-H₂ [19]

V. 3. 2. Propriétés structurales des échantillons

Les diffractogrammes de rayons X aux larges angles, obtenus pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2, sont présentés sur la Figure V. 4. Les tailles de cristallites calculées à partir de la relation de Laue-Scherrer [20] sont rapportées dans le Tableau V. 2. Des réflexions fines et intenses à $2\theta = 12,8^\circ$, $18,1^\circ$, $23,2^\circ$, $25,2^\circ$, $28,7^\circ$, 33° , $36,7^\circ$, $37,6^\circ$, $38,8^\circ$, $41,1^\circ$, $49,8^\circ$, $56,1^\circ$, $60,1^\circ$, $65,3^\circ$ et $69,3^\circ$, caractéristiques de la structure $\alpha\text{-MnO}_2$ (PDF n°44-0141), sont observées pour l'échantillon Mn_C. D'autres réflexions à $2\theta = 23,1^\circ$ et $33,0^\circ$, caractéristiques de la structure KOH (PDF n°89-7389) sont également observées pour cet échantillon. Après broyage à haute énergie pendant 2 h, des pics élargis à $2\theta = 12,8^\circ$, $18,1^\circ$, $28,7^\circ$, $37,6^\circ$, $49,8^\circ$, $56,1^\circ$, $60,1^\circ$, $65,3^\circ$ et $69,3^\circ$, caractéristiques de la structure $\alpha\text{-MnO}_2$, sont observés alors que les pics caractéristiques de la structures KOH ont disparu. Aucune évolution du diffractogramme n'est observée après une étape ultérieure de broyage à faible énergie (Mn_LEBM2, Figure V. 4).

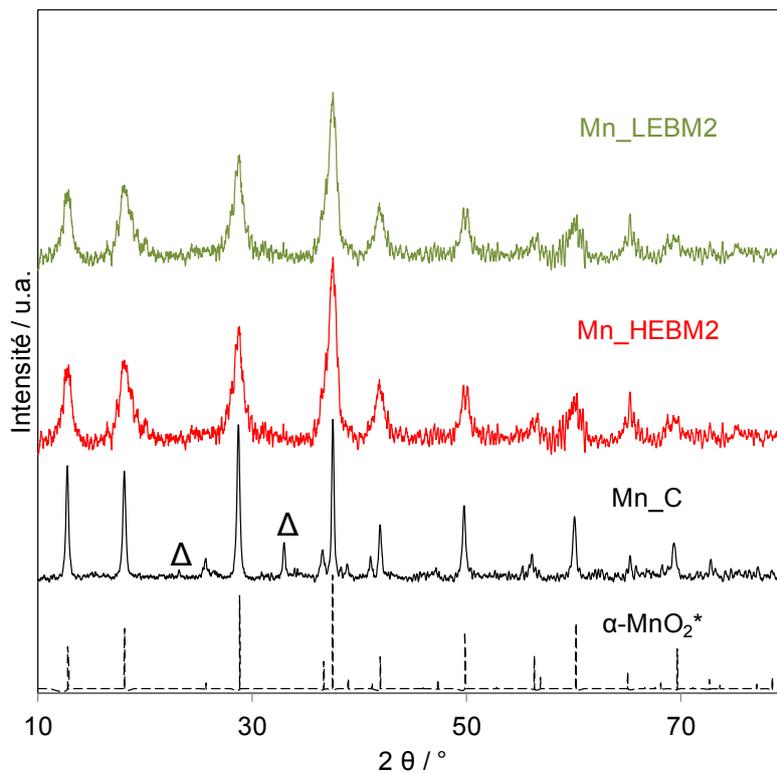


Figure V. 4 : Diffractogrammes de rayons X aux larges angles obtenus pour les échantillons

Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2 ; * $\alpha\text{-MnO}_2$ PDF n°44-0141 ; Δ KOH PDF n°89-7389

Une diminution nette de la taille des cristallites est observée après broyage à haute énergie (19 nm avant broyage, contre 10 nm après). La taille des cristallites n'évolue pas significativement après l'étape de broyage à faible énergie pendant 2h.

V. 3. 3. Propriétés texturales des échantillons

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K, obtenues pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2, Mn_LEBM0,5, Mn_LEBM1 et Mn_LEBM2, sont présentées sur la Figure V. 5. Les surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres moyens de pores, déterminés à partir des données des isothermes, sont présentés dans le Tableau V. 2. Pour tous les échantillons, une isotherme de type II est observée. Ces isothermes sont caractéristiques de matériaux se présentant comme des agrégats de particules non poreuses [21]. L'oxyde de manganèse commercial (Mn_C), ainsi que l'échantillon obtenu après broyage à haute énergie pendant 2 h, présentent des surfaces spécifiques ($\sim 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et des volumes de pore ($\sim 0,03 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) très proches et faibles. Cela montre que les cristallites d'oxyde de manganèse restent agglomérées après le broyage à haute énergie, malgré une diminution sensible de leur taille sous l'effet du broyage à haute énergie. Des augmentations progressives de la surface spécifique et du volume poreux sont observées avec le temps du broyage à faible énergie, pour atteindre $49 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $0,10 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ après 2 h de broyage. Ces évolutions montrent que l'étape d'attrition induit une modification significative de la porosité de la poudre, vraisemblablement par une désagglomération des grains microcristallins formés lors de l'étape de broyage à haute énergie. La formation d'une hystérèse entre l'adsorption et la désorption, de plus en plus marquée avec l'augmentation du temps de broyage à basse énergie, semble également indiquer une modification de la porosité intra-agglomérat sous l'effet du broyage. Des temps de broyage à basse énergie plus élevés permettraient donc de produire des porosités inter- et intra-grain augmentées.

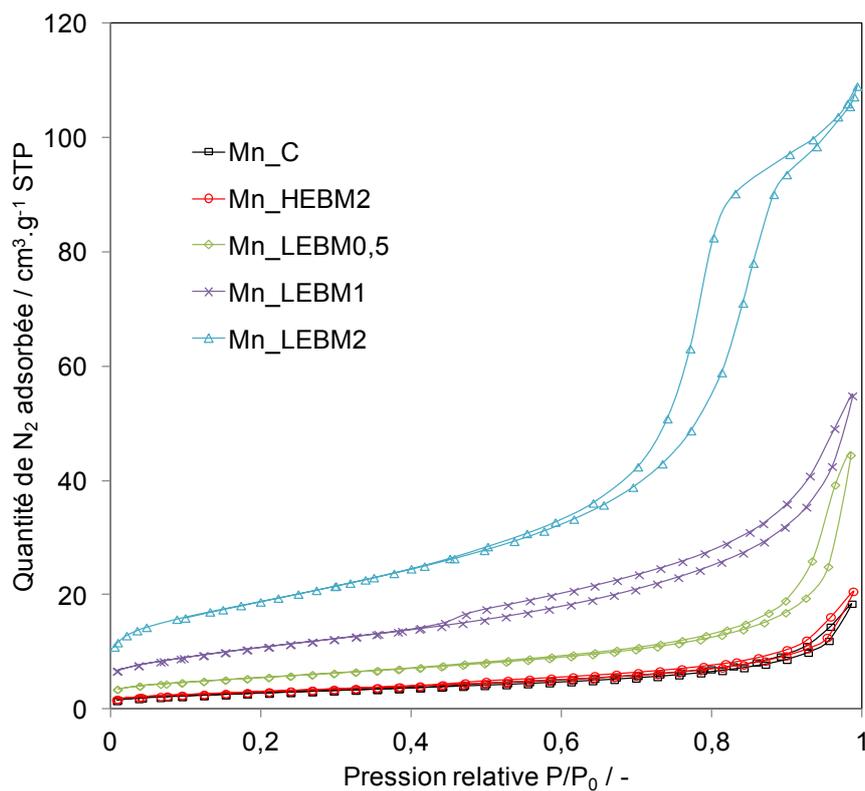


Figure V. 5 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K, obtenues pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2, Mn_LEBM0,5, Mn_LEBM1 et Mn_LEBM2

V. 3. 4. Morphologie des échantillons

La Figure V. 6 présente les clichés de microscopie électronique en transmission des échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2. Peu de différences sont observées entre les échantillons Mn_C et Mn_HEBM 2 (cf. Figure V. 6 (a), (b) et (d)). Des tubes cylindriques de dimensions nanométriques sont observés (diamètre nanométrique et longueur de quelques dizaines de nanomètres, cf. Figure V. 6 (d)). Ces nanotubes sont agglomérés et forment des agglomérats dont les dimensions atteignent plusieurs micromètres (cf. Figure V. 6 (a) et (b)). De nombreuses études de la littérature ont montré que les oxydes de manganèse de type cryptomélane, quel que soit le mode de préparation, présentent ce type de morphologie cylindrique [24-26].

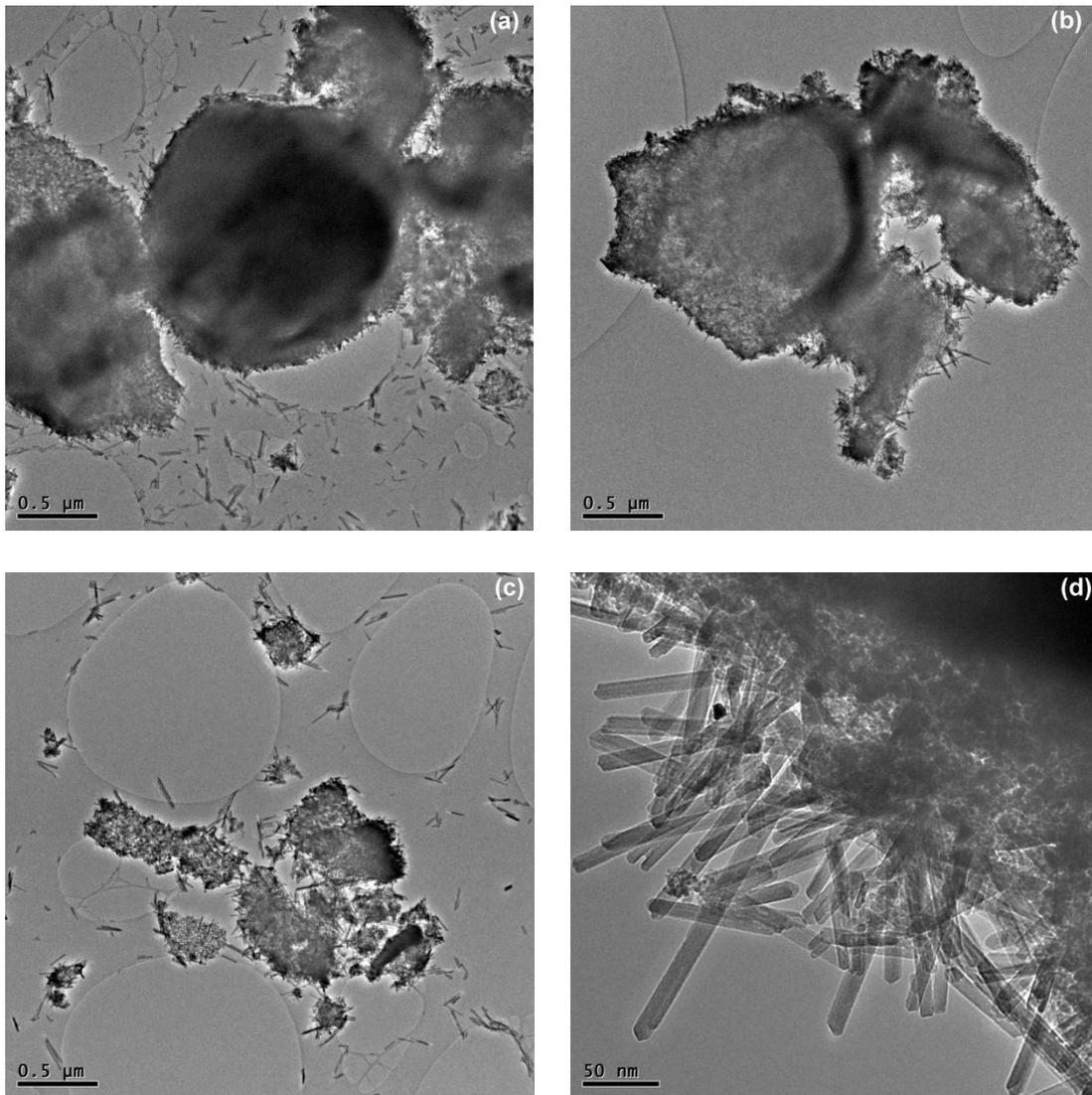


Figure V. 6 : Clichés de microscopie électronique en transmission obtenus avec les échantillons (a) Mn_C, (b) Mn_HEBM2, (c) Mn_LEBM2 et (d) Mn_C (grossissement plus important)

Concernant l'effet du broyage à haute énergie, il est difficile de conclure. En effet, pour les échantillons Mn_C et Mn_HEBM2, les nanotubes sont de longueurs hétérogènes, et de taille difficilement quantifiable du fait de la densité des agglomérats. Pour l'échantillon Mn_LEBM2 (cf. Figure V. 6(c)), les nanotubes d'oxyde de manganèse sont toujours observés. Les agglomérats de nanotubes observés sont, en revanche, de tailles beaucoup plus restreintes ($< 1 \mu\text{m}$). Les analyses par microscopie électronique confirment donc un effet significatif du broyage à faible énergie sur la microstructure des échantillons. En effet, l'échantillon broyé à basse énergie se présente sous la forme d'agglomérats de nanotubes beaucoup plus petits

qu'avant cette étape de broyage. Il y a donc eu désagglomération. La surface externe de ces agglomérats plus petits est plus importante, ce qui contribue évidemment à la surface spécifique globale mesurée par physisorption d'azote. Alors que la surface spécifique de l'échantillon n'est pas affectée par le broyage à haute énergie, elle augmente considérablement (d'un facteur cinq) après le broyage à faible énergie (cf. Tableau V. 2). Néanmoins, outre l'augmentation de la surface externe des agglomérats, la physisorption d'azote suggère également une modification de la porosité intra-agglomérat, modification qu'il n'est pas possible d'observer par microscopie électronique.

V. 3. 5. Propriétés d'oxydoréduction des matériaux

Les profils de réduction sous hydrogène en fonction de la température, obtenus pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2, sont présentés sur la Figure V. 7. Pour tous les échantillons, des phénomènes de réduction sont observés entre 150°C et 600°C. Les profils sont très similaires. En effet, trois phénomènes successifs de réduction sont observés. La réduction des oxydes de manganèse par l'hydrogène a été étudiée dans la littérature et il est suggéré que la réduction s'effectue de la façon suivante : MnO_2 (ou Mn_2O_3) \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO [19]. La diffraction des rayons X a confirmé que l'échantillon de départ était principalement de type MnO_2 . Il est néanmoins difficile d'attribuer chaque phénomène de réduction observé à une réduction donnée et à la formation d'une phase précise de l'oxyde.

Le calcul du degré d'oxydation moyen du manganèse à partir de la consommation totale d'hydrogène a été effectué. Les résultats sont présentés dans le Tableau V. 2. Aucune évolution significative du degré d'oxydation moyen du manganèse n'est observée après les différentes étapes de broyage. Ce dernier reste proche de 3,2 pour les trois échantillons analysés (le matériau commercial, et les deux matériaux obtenus après broyage à haute et à basse énergie). Dans la littérature, il est montré que le degré d'oxydation moyen, déterminé par RTP- H_2 , pour un matériau de type cryptomélane est de 3,6 – 3,8 [22,23]. L'échantillon commercial, utilisé comme précurseur, présente un degré d'oxydation moyen légèrement

inférieur. De fait, cet échantillon présente une quantité d'ions Mn^{3+} ou une quantité de lacunes anioniques légèrement plus élevées que les matériaux décrits dans la littérature.

Il est intéressant de noter que les phénomènes de réduction sont observés à plus basse température après broyage à haute énergie pendant 2 h (échantillon Mn_HEBM2). La diffraction de rayons X a montré une réduction des tailles de cristallites d'oxyde de manganèse d'un facteur deux après broyage à haute énergie pendant deux heures. Il semble donc que les cristallites de plus faible taille soit plus facilement réductibles.

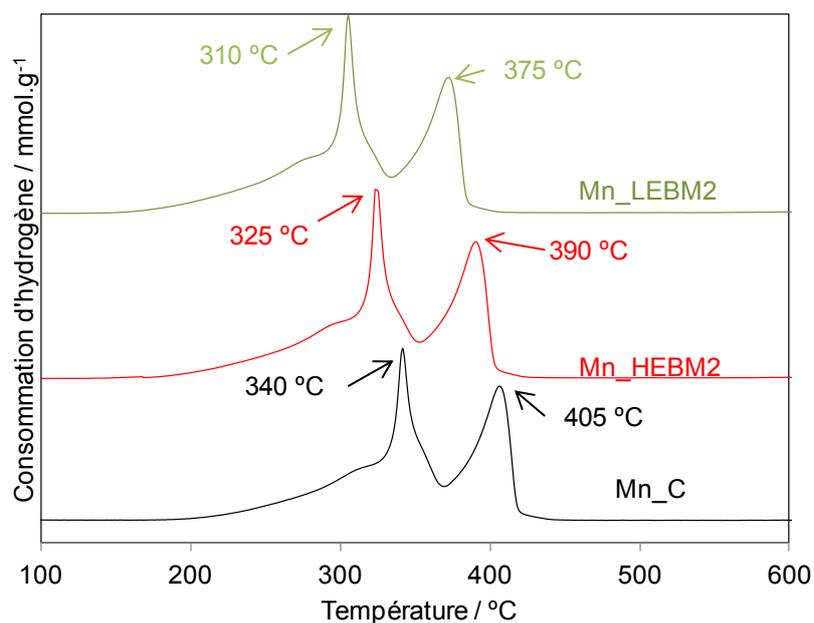


Figure V. 7 : Profils de consommation d'hydrogène obtenus lors des expériences de RTP-H₂ pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2

Après broyage à faible énergie pendant 2 h, la réduction de l'échantillon s'effectue à des températures encore plus basses (les deux pics de réduction sont centrés à 310°C et 375°C pour l'échantillon Mn_LEBM2 ; 325°C et 390°C pour l'échantillon Mn_HEBM2). Il n'est pas possible d'attribuer ce décalage négatif des températures à une réduction de la taille des cristallites puisque la diffraction des rayons X a confirmé que le broyage à faible énergie n'a pas d'effet significatif sur la taille des cristallites. Cette étape de broyage a néanmoins permis une désagglomération des grains, traduite par une augmentation de la porosité du matériau.

Un effet de l'accessibilité de l'hydrogène aux sites oxydés, relié à la taille des agglomérats (et non des cristallites) et leurs porosités, peut alors être avancé. Des agglomérats plus petits et plus poreux seraient donc plus réductibles que des agglomérats massifs.

V. 3. 6. Propriétés de surface des matériaux

La Figure V. 8 présente un spectre SPX de survol typiquement obtenu pour les échantillons considérés dans ce chapitre. Nous nous intéresserons dans la suite plus particulièrement à plusieurs plages en énergie de liaison, plages caractéristiques des différents éléments chimiques présents au sein de ces matériaux : le manganèse (Mn 2p : 635 – 670 eV ; Mn 3s : 75 – 100 eV), l'oxygène (O 1s : 525 – 540 eV) et le potassium (K 2p : 290 – 300 eV). Le Tableau V. 3 présente les concentrations atomiques des différents éléments déterminées par spectroscopie SPX.

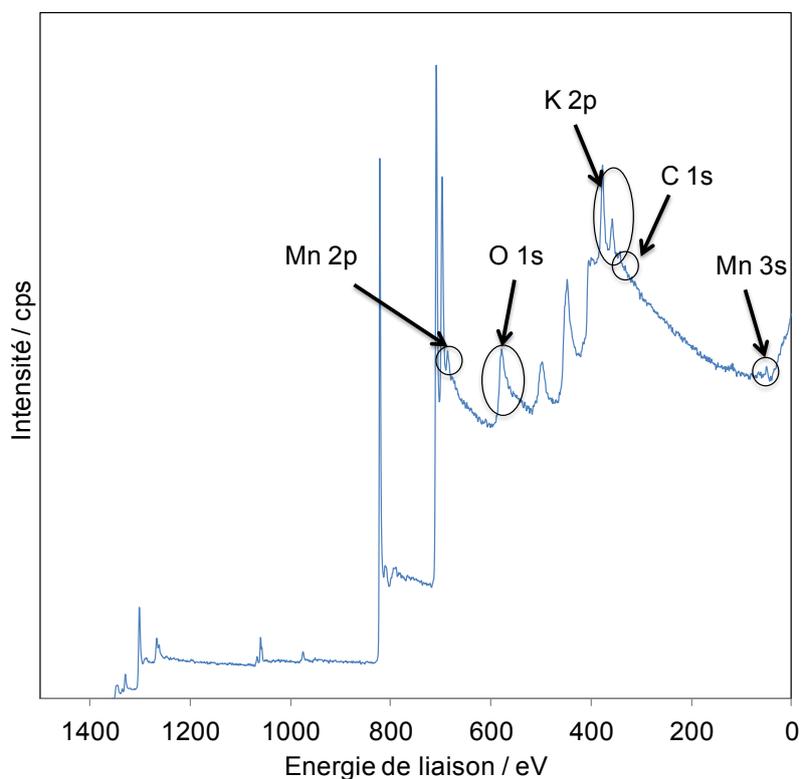


Figure V. 8 : Spectre SPX de survol obtenu pour l'échantillon Mn_C

Tableau V. 3 : Concentration atomique des éléments obtenue par spectroscopie SPX

Concentration atomique / %	Mn_C	Mn_HEBM2	Mn_LEBM2
Manganèse	39,5	40,0	40,4
Oxygène	56,2	58,4	57,8
Potassium	4,3	2,6	1,8

La Figure V. 9 présente les spectres SPX du manganèse (Mn 2p) obtenus pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2. Dans le Tableau V. 3 sont rapportées les énergies de liaison des différentes contributions (Mn 2p_{1/2} et Mn 2p_{3/2}) au sein du spectre SPX. L'analyse du degré d'oxydation du manganèse par le déplacement en énergie de liaison des électrons 2p du manganèse est difficile [27-29]. En effet, les énergies de liaison des électrons émis par les ions issus des orbitales Mn 2p pour les ions Mn²⁺, Mn³⁺ et Mn⁴⁺ sont très proches (écart énergétique entre les contributions de Mn²⁺ et Mn⁴⁺ inférieur à 1 eV) [28,29]. De plus, des structures satellites sont présentes pour chaque état d'oxydation du manganèse, ce qui rend difficile une éventuelle décomposition du signal. Les différents spectres SPX semblent cependant être très similaires. Les différentes étapes de broyage (à haute énergie et à faible énergie) ne semblent donc pas influencer significativement le degré d'oxydation du manganèse à la surface du matériau.

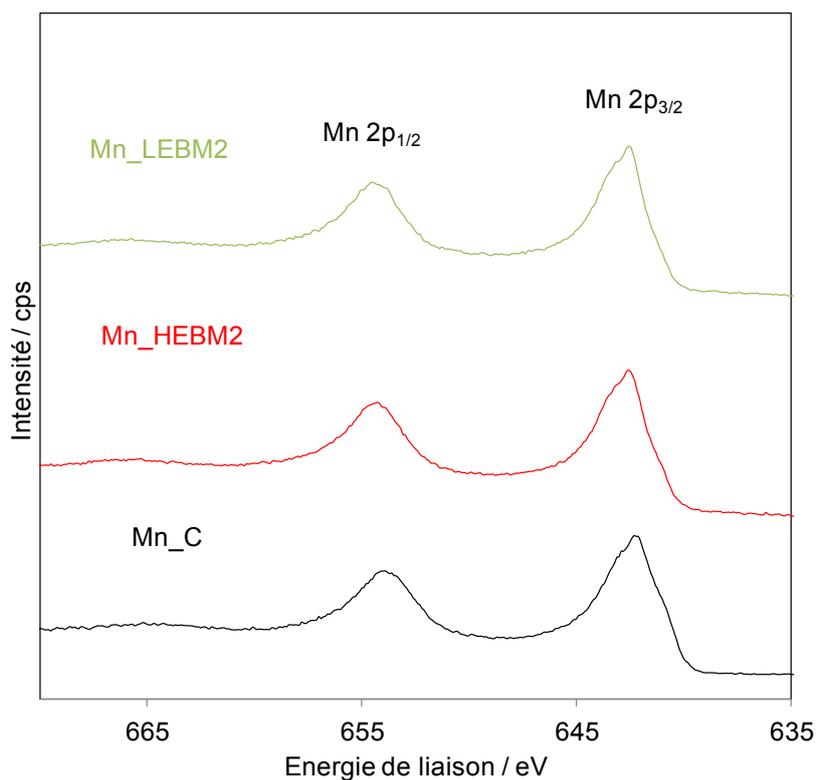


Figure V. 9 : Spectres SPX du manganèse (Mn 2p) obtenus pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2

Tableau V. 4 : Tableau rassemblant des données issues des spectres SPX du manganèse (Mn 2p) obtenus pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2

Echantillon	E_i^* (Mn 2p _{3/2})	E_i (Mn 2p _{3/2})
Mn_C	642,4	654,1
Mn_HEBM2	642,6	654,3
Mn_LEBM2	642,6	654,4

* E_i : énergie de liaison

Pour analyser l'état d'oxydation du manganèse, le spectre Mn 3s est généralement utilisé [28-30]. Les spectres Mn 3s obtenus pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2 sont présentés sur la Figure V. 10. Pour tous les échantillons, un dédoublement spectral est

observé. Ce dédoublement est dû à un couplage à l'état final entre les électrons 3d et les phototrons 3s. Ainsi, l'écart énergétique entre les deux maxima permet de calculer un degré d'oxydation moyen du manganèse (DOM (Mn)). Différents oxydes de manganèse ont été étudiés dans la littérature et les auteurs ont montré que l'écart énergétique du niveau 3s diminue lorsque le degré d'oxydation du manganèse augmente (6,5 eV pour Mn^{2+} , 5,5 eV pour Mn^{3+} et 4,5 eV pour Mn^{4+}) [31].

T. Gao *et. al.* [32] ont alors proposé une relation pour évaluer le degré d'oxydation moyen du manganèse à partir de l'écart énergétique ΔE (Mn 3s) :

$$\Delta E (\text{Mn } 3s) \simeq 7,88 - 0,85 \cdot \text{DOM (Mn)} \quad \text{Equation IV. 1}$$

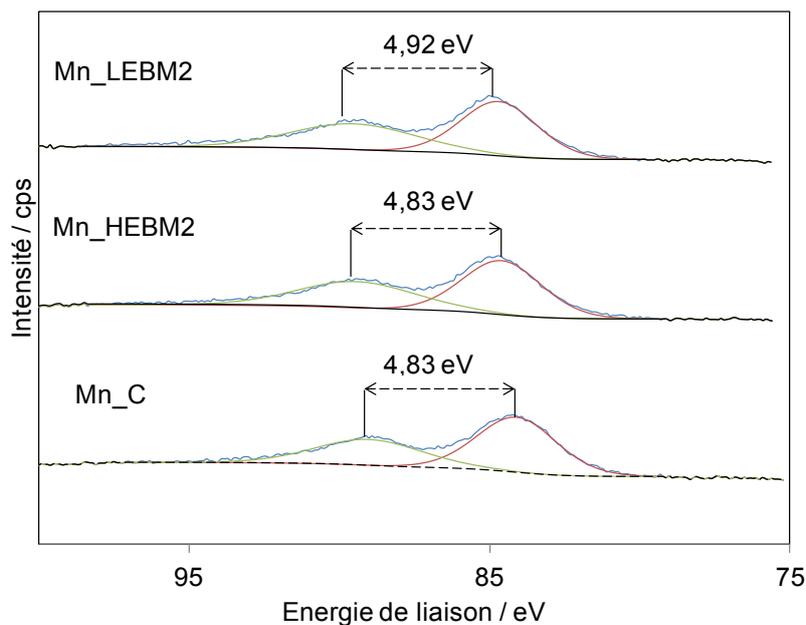


Figure V. 10 : Spectres SPX du manganèse (Mn 3s) obtenus pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2

Tableau V. 5 : Tableau rassemblant des données concernant les spectres SPX du manganèse (Mn 3s) obtenus pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2

Echantillon	ΔE (Mn 3s) (eV)	DOM (Mn)*
Mn_C	4,83	3,6
Mn_HEBM2	4,83	3,6
Mn_LEBM2	4,92	3,5

* Calculé en utilisant la formule proposée par T. Gao *et. al.* [32]

Les valeurs d'écart énergétique, ΔE (Mn 3s), ainsi que les degrés d'oxydation moyens du manganèse, sont présentés dans le Tableau V. 4. Les différentes étapes de broyage n'ont pas d'influence sur l'état d'oxydation du manganèse, qui reste constant à 3,6 quel que soit l'échantillon. Comme dans le cas des réductions en température programmée sous hydrogène, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X montre que le degré d'oxydation moyen du manganèse n'évolue pas suite aux différentes étapes de broyage. Le degré d'oxydation moyen du manganèse, déterminé par spectroscopie SPX, est cependant un peu plus élevé que celui déterminé par RTP-H₂ (3,6 et 3,2 respectivement). Les atomes de manganèse présents à la surface des matériaux semblent donc plus oxydés en proportion que ceux présent dans le cœur de la structure.

La Figure V. 11 présente les spectres O 1s obtenus pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2. Pour chaque échantillon, trois types d'oxygène (notés O_I, O_{II} et O_{III}) sont identifiés. Les énergies de liaison, largeurs à mi-hauteur, et contributions de ces différentes espèces, sont rapportées dans le Tableau V. 5. O_I, dont l'énergie de liaison est la plus faible, est caractéristique de l'oxygène de réseau (O²⁻) [33]. O_{II}, dont l'énergie de liaison est supérieure à O_I, peut être assigné à de l'oxygène adsorbé à la surface sous la forme de O₂⁻, O⁻, OH⁻ [33] mais également à la présence d'espèces KOH à la surface [34]. Pour ces matériaux, cette contribution peut également être reliée à la présence de lacune d'oxygènes

[33]. En effet, l'interaction de ces lacunes avec l'oxygène moléculaire est responsable de la génération de ces espèces peroxydes, superoxydes et hydroxyles. La contribution O_{III} est due à la présence d'eau résiduelle dans la structure [33].

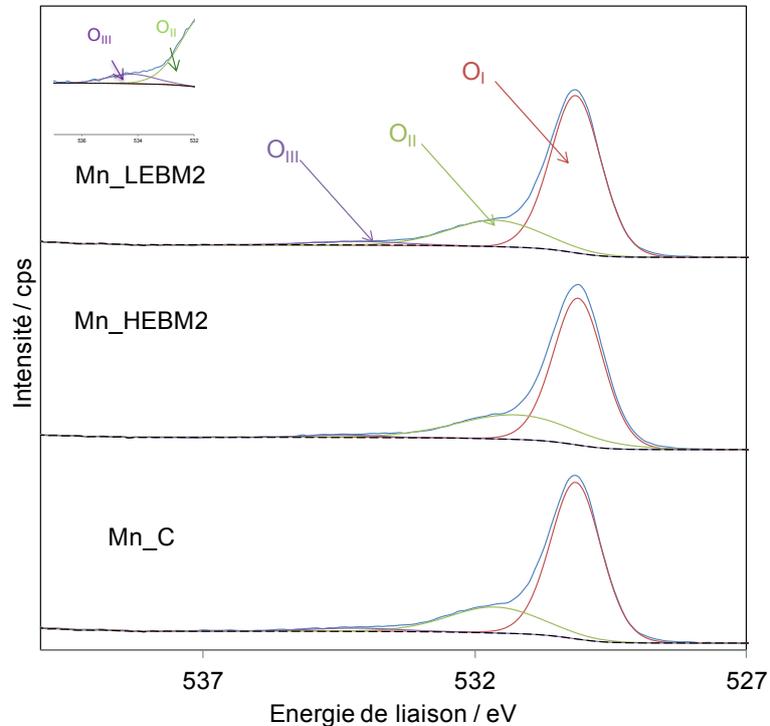


Figure V. 11 : Spectre SPX de l'oxygène (O 1s) obtenus pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2

Les rapports entre les différentes contributions ne mettent en évidence aucun effet notable des différentes étapes de broyage (cf. Tableau V. 5). Pour le manganèse, il a été montré que les différentes étapes de broyage n'avaient pas d'influence sur les caractéristiques des atomes de manganèse de surface (cf. Figure V. 9 et Figure V. 10). S. Laassiri et. al. [35] ont montré que l'augmentation du degré d'oxydation moyen du manganèse s'accompagne d'une augmentation du ratio $O_I / (O_I + O_{II} + O_{III})$ qui correspond au ratio de la concentration de l'oxygène de réseau sur la concentration totale en oxygène. Pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2, ce ratio n'évolue pas ($\sim 75\%$), ce qui, comme expliqué dans les travaux cités précédemment, est cohérent avec le fait que le degré d'oxydation moyen du manganèse est proche pour les trois échantillons ($DOM(Mn) = 3,5 - 3,6$).

Tableau V. 6 : Tableau rassemblant les données concernant les spectres SPX de l'oxygène (O 1s) obtenus pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2

Echantillon		Mn_C	Mn_HEBM2	Mn_LEBM2
	E_I (eV)	529,8	530,1	530,1
O_I	FWHM (eV)	1,1	1,1	1,1
	Contribution (%)	75,1	77,2	74,3
	E_I (eV)	531,1	531,5	531,6
O_{II}	FWHM (eV)	2	2	2
	Contribution (%)	22,7	20,3	22,7
	E_I (eV)	534,1	534,2	534,2
O_{III}	FWHM (eV)	1,9	1,8	2
	Contribution (%)	2,3	2,5	3
	O_I / (O_I + O_{II} + O_{III})	0,75	0,77	0,74

La Figure V. 12 présente les spectres K 2p obtenus pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2. Les énergies de liaisons des différentes contributions aux spectres K 2p des trois échantillons sont présentées dans le Tableau V. 6. Pour l'échantillon Mn_C, les composantes K 2p_{1/2} et K 2p_{3/2} peuvent être décomposées en deux contributions, à 292,1 eV et 293,1 eV pour la composante K 2p_{1/2}, et à 294,7 eV et 295,9 eV pour la composante K 2p_{3/2}. Après broyage à haute énergie pendant deux heures (échantillon Mn_HEBM2), les contributions à 293,1 eV et 295,9 eV disparaissent et seules les contributions à 292,1 eV et 293,1 eV sont présentes. Aucune évolution n'est observée pour l'échantillon qui a subi une étape ultérieure de broyage à faible énergie pendant deux heures (Echantillon Mn_LEBM2).

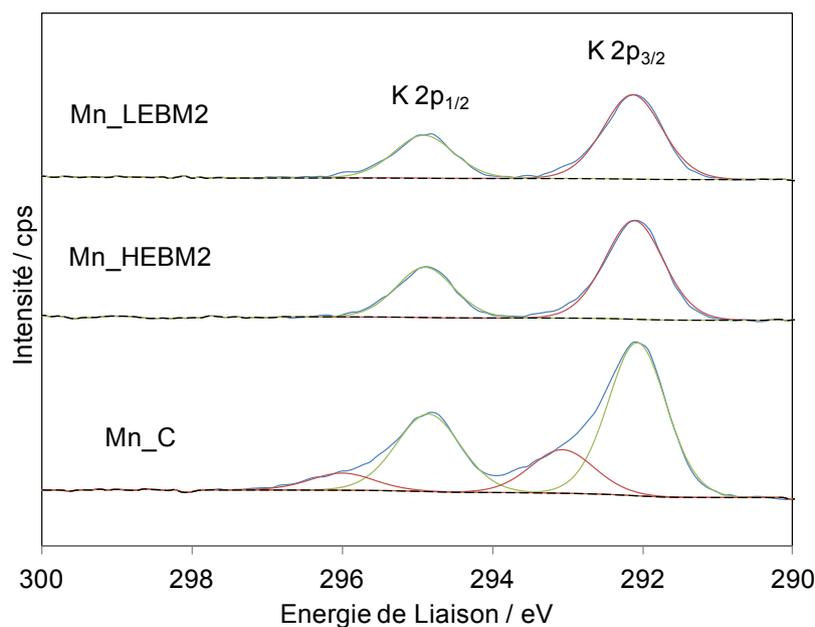


Figure V. 12 : Spectre SPX du potassium (K 2p) obtenus pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2

Tableau V. 7 : Tableau rassemblant des données concernant les spectres SPX du potassium (K 2p) obtenus pour les échantillons Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2

Echantillon	E_i (K 2p _{3/2}) (eV)	E_i (K 2p _{1/2}) (eV)
Mn_C	292,1	294,9
	(293,1)	(295,9)
Mn_HEBM2	292,1	294,9
Mn_LEBM2	292,1	294,8

La contribution à 212 et 295 eV observée pour K 2p_{3/2} et K 2p_{1/2}, observée pour les trois échantillons, est caractéristique, selon M. Ousmane *et. al.* [36], du potassium dispersé dans les tunnels de la structure cryptomélane. La présence d'une seconde contribution, observée pour l'échantillon Mn_C suggère que le potassium puisse se trouver dans un autre environnement chimique. Cet échantillon contient une impureté identifiée comme étant de

l'hydroxyde de potassium par diffraction de rayons X. Cette seconde contribution peut être attribuée à la présence de potassium sous la forme d'hydroxyde de potassium KOH [34]. Cela est en accord avec ce qui a été observé pour le spectre SPX de l'oxygène puisqu'il a été montré qu'une des contributions de l'oxygène correspond à la présence de potassium sous cette forme (cf. Figure V. 11). L'énergie du broyage à haute énergie serait suffisante pour détruire cette structure ou favoriserait l'introduction du potassium dans la structure cryptomélane. Avec cette seconde hypothèse, le degré d'oxydation moyen du manganèse devrait diminuer, ce qui n'est observé ni par spectroscopie SPX, ni par réduction en température programmée sous dihydrogène. Cette variation de degré moyen d'oxydation du manganèse est peut-être cependant trop faible pour être observée (en relation avec la faible quantité de potassium).

V. 3. 8. Evaluation des performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde

La Figure V. 13, la Figure V. 14 et la Figure V. 15 présentent les évolutions de la conversion du formaldéhyde (calculée sur la quantité de HCHO détectée), de la conversion du formaldéhyde en dioxyde de carbone (calculée à partir de la quantité de CO₂ formée), et du bilan carbone en fonction de la température pendant le test catalytique d'oxydation du formaldéhyde avec, respectivement, Mn_C, Mn_HEBM2 et Mn_LEBM2 comme catalyseur. Le test catalytique a été effectué en descente de température à partir de 250 °C, une température suffisante pour obtenir une conversion complète du formaldéhyde en CO₂, avec une vitesse de descente de température de 0,5°C.min⁻¹.

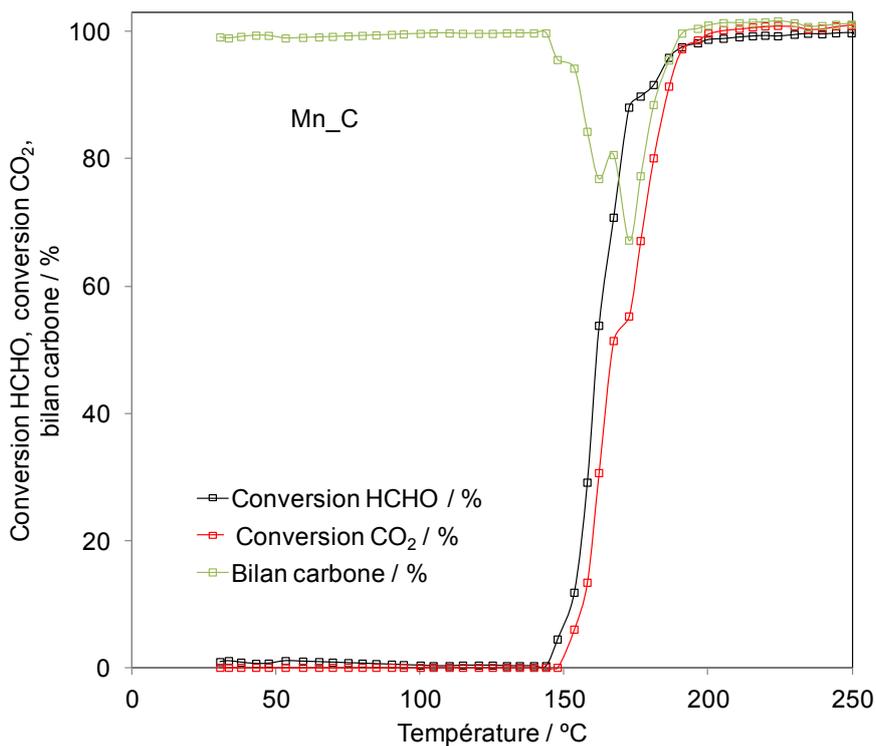


Figure V. 13 : Evolution de la conversion du formaldéhyde, de la conversion du formaldéhyde en CO₂, et du bilan carbone en fonction de la température - échantillon Mn_C

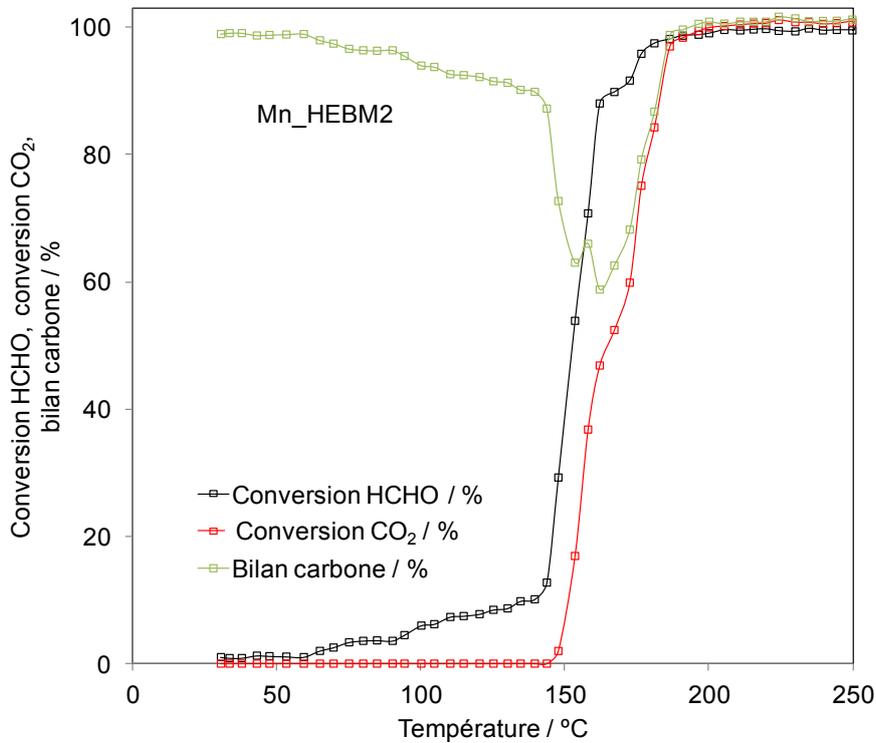


Figure V. 14 : Evolution de la conversion du formaldéhyde, de la conversion du formaldéhyde en CO₂, et du bilan carbone en fonction de la température. Oxydation du formaldéhyde sur Mn_HEBM2

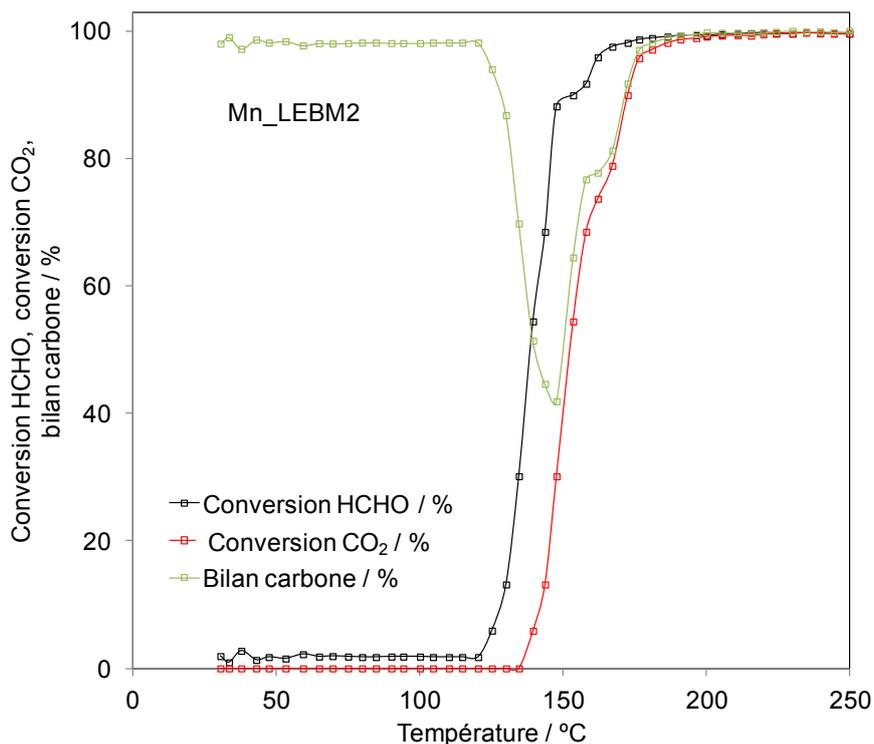


Figure V. 15 : Evolution de la conversion du formaldéhyde, de la conversion du formaldéhyde en CO₂, et du bilan carbone en fonction de la température. Oxydation du formaldéhyde sur Mn_LEBM2

A haute température ($T > 200^{\circ}\text{C}$), la quantité totale de formaldéhyde qui arrive dans le réacteur est convertie sélectivement en dioxyde de carbone quel que soit le matériau catalytique utilisé. En effet, dans cette gamme de température, la conversion du formaldéhyde en dioxyde de carbone et le bilan carbone sont de 100 %.

Des évolutions de la conversion du formaldéhyde, de sa conversion en dioxyde de carbone et du bilan carbone sont observées entre 200°C et 100°C pour l'ensemble des tests. Ces évolutions dépendent du matériau catalytique étudié. Des similitudes sont néanmoins observées. La chute de conversion en dioxyde de carbone s'effectue toujours à plus haute température que celle du formaldéhyde. Par exemple, pour le test réalisé avec le catalyseur Mn_C (cf. Figure V. 13), les températures pour lesquelles la conversion en dioxyde de carbone (courbe rouge) est de 90 % et 50 % sont 185°C et 165°C respectivement alors que les températures pour lesquelles la conversion du formaldéhyde (courbe noire) est de 90 %

et 50 % sont 170°C et 160°C respectivement. Lorsque la conversion en dioxyde de carbone commence à diminuer, une diminution du bilan carbone est observée simultanément. Il faut préciser qu'aucun autre sous-produit n'est détecté. Une adsorption du formaldéhyde peut expliquer cette chute du bilan carbone. La fraction de formaldéhyde qui arrive sur le catalyseur et n'est pas convertie en dioxyde de carbone reste adsorbée en surface du matériau. La chute de bilan carbone (et donc la quantité de formaldéhyde adsorbé) dépend de la surface spécifique du matériau. En effet, le bilan carbone chute jusqu'à 68 % avec le catalyseur Mn_C, jusqu'à 55 % pour Mn_HEBM2 (faible surface spécifique, $\sim 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) alors qu'il chute jusqu'à 42 % avec le catalyseur Mn_LEBM2 ($S_{\text{BET}} \sim 50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

La spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFTS) a été utilisée pour montrer ce phénomène d'adsorption du formaldéhyde. Cette analyse a été réalisée sur l'échantillon Mn_LEBM2 frais puis sur l'échantillon Mn_LEBM2 après test catalytique d'oxydation du formaldéhyde. Une purge sous hélium à 25°C a été effectuée pendant une nuit avant chaque analyse DRIFTS. Les deux spectrogrammes obtenus ont ensuite été soustraits et le résultat est présenté en Figure V. 16.

Cinq bandes d'absorption à 1354, 1373, 1578, 2347 et 2857 cm^{-1} sont observées. La bande à 2347 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation antisymétrique du dioxyde de carbone résiduel dans l'appareillage (malgré la purge sous hélium). Toutes les autres bandes sont attribués à des espèces formiates HCOO adsorbées en surface [16]. Les bandes à 1354 et 1578 cm^{-1} sont attribuées respectivement à la vibration symétrique $\nu_s(\text{COO})$ et antisymétrique $\nu_{\text{AS}}(\text{COO})$ des espèces formiates adsorbées en surface ; la bande à 1373 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation $\delta(\text{C} - \text{H})$ de la liaison C - H alors que la bande à 2857 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation $\nu(\text{C} - \text{H})$ de la liaison C - H des espèces formiates adsorbées en surface.

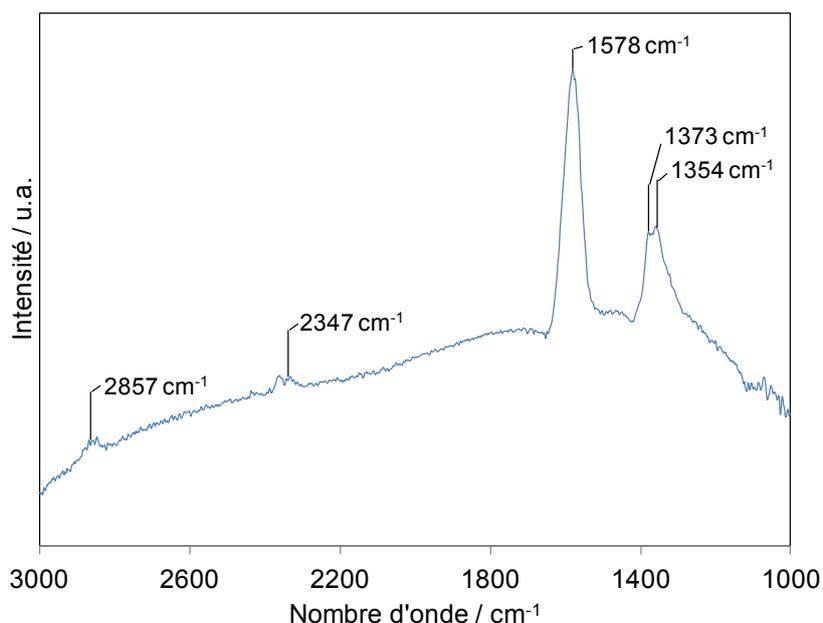
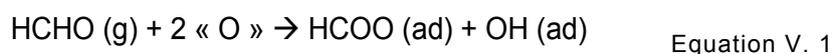
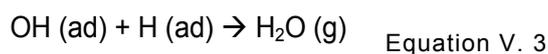
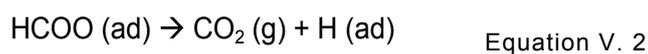


Figure V. 16 : Soustraction des spectrogrammes DRIFTS de l'échantillon Mn_LEBM2 après test catalytique d'oxydation du formaldéhyde et de l'échantillon Mn_LEBM2 frais

Grâce à cette analyse, la présence d'espèces formiates adsorbées en surface des catalyseurs a clairement été mise en évidence. La chute de bilan carbone observée lors du test catalytique peut donc effectivement être attribuée à l'adsorption de formaldéhyde sous forme de formiates. La formation de formiates HCOO peut s'expliquer par la formation d'un oxygène « O » de l'oxyde de manganèse selon la réaction suivante [37]:



A plus haute température, la formation de dioxyde de carbone gazeux peut alors résulter de l'oxydation de ces espèces selon :



La participation des oxygènes de l'oxyde de manganèse implique une réduction des espèces de manganèse au cours de la réaction qui seraient alors réoxydées par l'oxygène de la phase gaz (mécanisme rédox).

Lorsque la température diminue au-delà de la température où le bilan carbone est minimal, alors que la conversion en dioxyde de carbone continue à diminuer, une diminution de la conversion du formaldéhyde est observée. Egalement, le bilan carbone recommence à augmenter. Concrètement, cela montre qu'une fraction du formaldéhyde en entrée du réacteur est convertie en dioxyde de carbone (le temps que la conversion en dioxyde de carbone est non nulle), qu'une autre partie est retenue par adsorption sur le matériau (le temps que la conversion du formaldéhyde est non nulle) alors que la fraction restante n'est pas retenue ou convertie par le matériau catalytique puisqu'elle est détectée en sortie du réacteur.

A basse température, la conversion du formaldéhyde ainsi que celle en dioxyde de carbone sont nulles alors que le bilan carbone est de 100 %. Le matériau catalytique est saturé, le formaldéhyde ne peut donc plus être adsorbé alors que la température n'est pas suffisante pour observer une conversion.

Les catalyseurs Mn_C et Mn_HEBM2 présentent des performances catalytiques similaires. En effet, les profils de conversion en dioxyde de carbone sont très proches pour les deux échantillons. Ce résultat semble logique à la vue des résultats de caractérisation obtenus. En effet, alors que la surface spécifique et les degrés d'oxydation du manganèse de réseau et de surface sont comparables pour les deux échantillons, seule une différence de taille de domaine cristallin diffère ces deux solides. Ainsi, du fait d'une nature et d'une densité de sites actifs (Mn(IV) de surface) comparables pour les deux échantillons, l'activité des deux matériaux est comparable. Une différence notable concerne l'adsorption réactive du formaldéhyde (transformé en formiates), qui débute à plus basse température dans le cas de l'échantillon HEBM. Il semblerait donc que des sites d'adsorption, non actifs à basse température, soient générés lors du broyage à haute énergie. Cette adsorption à basse température n'est plus observée après broyage à basse énergie. Aussi, cette adsorption pourrait se produire sur des sites lacunaires générés lors de la première étape de broyage. Lors de la deuxième étape de broyage réalisée en présence d'une faible pression de vapeur

d'eau, ces sites pourraient être comblés par l'adsorption dissociative d'eau en surface du matériau.

Les performances catalytiques de l'échantillon Mn_LEBM2 sont améliorées par rapport aux deux catalyseurs cités précédemment. En effet, la conversion du formaldéhyde démarre à 140°C avec l'échantillon Mn_LEBM2 au lieu de 150°C pour les deux autres échantillons. 50% et 90% de conversion du formaldéhyde en dioxyde de carbone sont atteints à 150°C et 170°C respectivement avec l'échantillon Mn_LEBM2 au lieu de 165°C et 180-185°C respectivement avec les deux autres échantillons. En revanche, l'activité rapportée à la masse de catalyseur est améliorée d'un facteur cinq entre l'échantillon Mn_C et l'échantillon Mn_LEBM2. Cette amélioration peut être corrélée avec l'augmentation de la surface spécifique après broyage à faible énergie pendant deux heures. En effet, lorsque normalisées par unité de surface, les activités des différents échantillons sont constantes, $\approx 0.00096 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (Tableau V. 7).

Tableau V. 7 : Activités massiques et surfaciques mesurées à 150°C pour les échantillons testés en oxydation de HCHO.

Echantillon	A_m (rapportée à la masse) / $\text{mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	A_s (rapportée à la surface spécifique) / $\text{mmol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$
Mn_C	0,010	0,00098
Mn_HEBM2	0,012	0,00100
Mn_LEBM2	0,049	0,00094

La comparaison des activités rapportées à la surface spécifique donne une preuve supplémentaire de la nature essentiellement surfacique du mécanisme réactionnel. En effet, les activités surfaciques présentent des valeurs très proches pour l'ensemble des échantillons. L'amélioration de la surface spécifique par broyage à faible énergie, après une

étape de broyage à haute énergie afin de diminuer la taille de domaine cristallin du solide, est donc le paramètre permettant d'améliorer les performances catalytiques de $\alpha\text{-MnO}_2$.

V. 4. Conclusion

Parmi les matériaux à base de manganèse, $\alpha\text{-MnO}_2$ présente propriétés catalytiques intéressantes pour les réactions d'oxydation à basse température. Malheureusement, ces matériaux, commercialement accessibles, présentent des propriétés texturales peu attractives. Ainsi, l'échantillon commercial, utilisé comme précurseur pour cette étude, présente une surface spécifique de l'ordre de quelques mètres carrés par gramme.

L'objectif de l'étude a donc été le développement d'une méthode « top down » permettant de (i) diminuer les tailles de domaine cristallin du matériau, et (ii) d'augmenter significativement les surfaces accessibles. Ainsi, un processus de broyage en deux étapes successives a été établi. La première étape de broyage, à haute énergie, permet donc une diminution de la taille moyenne de cristal. A la fin de cette étape, le solide, nanocristallin, présente néanmoins une surface spécifique faible, comparable à celle de l'échantillon initial. Une deuxième étape de broyage, à basse énergie, permet la modification de la microstructure du matériau, ayant pour effet une augmentation significative de la surface spécifique, qui atteint alors $49 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (contre $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour l'échantillon initial et l'échantillon broyé à haute énergie). Les effets du broyage observés sur la microstructure sont donc :

- Une diminution de la taille des agglomérats, visible par microscopie
- Une augmentation de la porosité intra-agglomérat, observable par physisorption d'azote

Les effets des différentes étapes de broyage sont repris sur la Figure V. 17 [38].

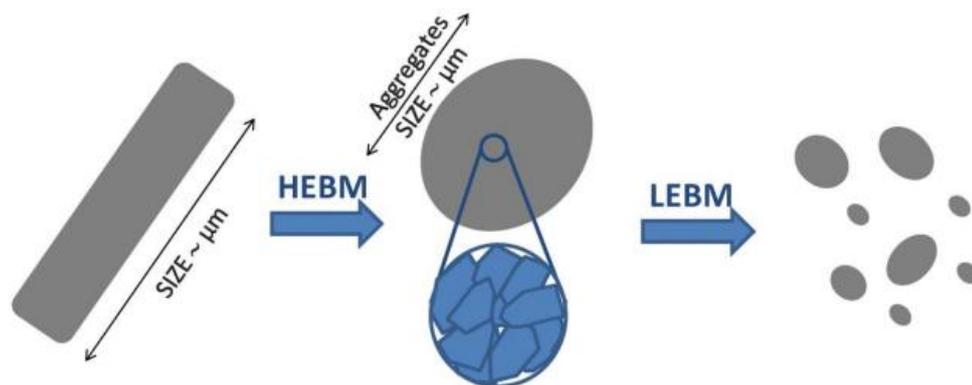


Figure V. 17 : Schéma représentant les effets des différentes étapes de broyage [38]

Ces étapes de broyage n'entraînent pas de modification significative de la valence moyenne du manganèse, qui reste majoritairement sous la forme Mn(IV) aussi bien dans le réseau qu'à la surface du matériau. Une augmentation de la réductibilité, c'est-à-dire une diminution des températures de réduction est néanmoins observée avec la diminution de la taille de domaine cristallin, puis avec l'augmentation de la surface accessible. Ces résultats suggèrent donc un effet important de la microstructure du matériau sur sa réductibilité, telle que mesurée par réduction en température programmée.

Finalement, les résultats catalytiques, obtenus pour l'oxydation du formaldéhyde à basse température, montrent une évolution positive de l'activité avec la surface accessible. L'activité surfacique des matériaux reste constante, ce qui démontre, d'une part du caractère essentiellement surfacique de la réaction, et d'autre part, de l'efficacité du broyage comme méthode d'activation des matériaux afin de promouvoir l'activité catalytique. Ainsi, cette technique, relativement simple à mettre en œuvre, s'avère être efficace pour modifier les matériaux massiques, en vue d'obtenir des matériaux présentant des propriétés morpho-structurales et fonctionnelles améliorées.

V. 5. Travaux cités

- [1] J. Quiroz Torres, S. Royer, J.-P. Bellat, J.-M. Giraudon et J.-F. Lamonier, *ChemSusChem*, vol. 6, pp. 579-592, 2013.
- [2] Y. Sekine, *Atmospheric Environment*, vol. 36, pp. 5543-5547, 2002.
- [3] K. A. M. Ahmed, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014, In Press.
- [4] F. Schurz, J. M. Bauchert, T. Merker, T. Schleid, H. Hasse et R. Glaser, *Applied Catalysis A: General*, vol. 355, pp. 42-49, 2009.
- [5] X. H. Feng, W. F. Tan, F. Liu, J. B. Wang et H. D. Ruan, *Chemistry of Materials*, vol. 16, pp. 4330-4336, 2004.
- [6] X. Fu, J. Feng, H. Wang et K. M. Ng, *Journal of Solide State Chemistry*, vol. 183, pp. 883-889, 2010.
- [7] Z. Yang, C. Zhou, W. Zhang, H. Li et M. Chen, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 356, pp. 134-139, 2010.
- [8] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp. 1-184, 2001.
- [9] T. P. Yadav et O. N. Srivastava, *Ceramics International*, vol. 38, pp. 5783-5789, 2012.
- [10] J. Choi, J. Lu, H. Y. Sohn, Z. Z. Fang et E. Rönnebro, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 2007, pp. 19344-19350, 2007.
- [11] C. Poissonon, H. Klein, P. Strobel, C. Roux et C. Surcin, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 9644-9651, 2007.
- [12] M. H. Mahmoud, H. H. Hamdeh, A. I. Abdel-Mageed, A. H. Abdallah et M. K. Fayek, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 291, pp. 49-53, 2000.
- [13] S. Coste, G. Bertrand, C. Coddet, E. Gaffet, H. Hahn et H. Sieger, *Journal of Alloys and*

Compounds, Vols. %1 sur %2434-435, pp. 489-492, 2007.

- [14] M. Ghasdi et H. Alamdari, *Sensors and Actuators B*, vol. 2010, pp. 478-485, 2010.
- [15] M. Wang, K.-D. Woo et C.-G. Lee, *Energy Conversion and Management*, vol. 52, pp. 1589-1592, 2011.
- [16] C. Zhang, H. He et K. Tanaka, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 65, pp. 37-43, 2006.
- [17] C. C. Koch, *Nanostructured Materials*, vol. 2, pp. 109-129, 1993.
- [18] A. Iyer, H. Galindo, S. Sithambaram, C. King'ondeu, C.-H. Chen et S. L. Suib, *Applied Catalysis A: General*, vol. 375, pp. 295-302, 2010.
- [19] H. Pérez, P. Navarro, J. J. Delgado et M. Montes, *Applied Catalysis A: General*, vol. 400, pp. 238-248, 2011.
- [20] F. Jiao, A. Harrison, A. H. Hill et P. G. Bruce, *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 4063-4066, 2007.
- [21] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming et E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 62, pp. 1723-1732, 1940.
- [22] W. Y. Hernandez, M. A. Centeno, S. Ivanova, P. Eloy, E. M. Gaigneaux et J. A. Odriozola, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. %1 sur %2123-124, pp. 23-31, 2012.
- [23] I. Attribak, A. Bueno-Lopez, A. Garcia-Garcia, P. Navarro, D. Frias et M. Montes, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 93, pp. 267-273, 2010.
- [24] J. S. Valente, D. Frias, P. Navarro, M. Montes, J. J. Delgado, E. Fregoso-Israel et E. Torres-Garcia, *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 3006-3013, 2008.
- [25] H. Tian, J. He, L. Liu et D. Wang, *Ceramics International*, vol. 39, pp. 315-321, 2013.

- [26] M. Sun, L. Yu, F. Ye, G. Diao, Q. Yu et Y. Zheng, *Materials Letters*, vol. 65, pp. 3184-3186, 2011.
- [27] X. Tang, Y. Li, J. Chen, Y. Xu et W. Shen, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 103, pp. 250-256, 2007.
- [28] Y.-F. Han, F. Chen, Z. Zhang, K. Ramesh, L. Chen et E. Widjaja, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 24450-24456, 2006.
- [29] T. Grzybek, J. Klinik, M. Rogoz et H. Papp, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 94, pp. 2843-2850, 1998.
- [30] T. Gao, P. Norby, F. Krumeich, H. Okamoto, R. Nesper et H. Fjellvag, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 922-928, 2010.
- [31] V. Brabers, F. M. van Setten et P. Knapen, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 49, pp. 93-98, 1983.
- [32] T. Gao, P. Norby, F. Krumeich, H. Okamoto, R. Nesper et H. Fjellvag, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 922-928, 2010.
- [33] B. Babakhani et D. G. Ivey, *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 2110-2117, 2010.
- [34] U. Lindner et H. Papp, *Applied Surface Science*, vol. 32, pp. 75-92, 1988.
- [35] S. Laassiri, N. Bion, D. Duprez, S. Royer et H. Alamdari, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 4050-4060, 2014.
- [36] M. Ousmane, G. Perrussel, Z. Yan, J.-M. Clacens, F. De Campo et M. Pera-Titus, *Journal of Catalysis*, vol. 309, pp. 439-452, 2014.
- [37] J. Roggenbuck, G. Koch et M. Tienmann, *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 4151-4156, 2006.
- [38] X. Tang, X. Li, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang et W. Shen, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 62, pp. 265-273, 2006.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le projet CORTEA « CAT » financé par l'ADEME. L'objectif global de ce projet est de développer un procédé peu onéreux d'élimination de composés organiques volatils (Formaldéhyde et Toluène) en faible concentration dans l'air. Cette thèse s'est focalisée sur la partie du projet concernant l'oxydation catalytique du formaldéhyde.

Bien qu'il ait été montré dans la littérature que le formaldéhyde peut être converti à température ambiante en dioxyde de carbone et en eau par oxydation catalytique, les matériaux capables de réaliser ces performances sont à base de métaux nobles (1 % Pt/TiO₂ par exemple) et sont donc onéreux. La recherche de matériaux peu coûteux mais qui présentent des performances catalytiques dans l'oxydation totale du formaldéhyde proches de celles obtenues en présence des métaux nobles supportés est un challenge fort pour la dépollution de l'air intérieur.

L'objectif de ce travail de thèse a été le développement de matériaux catalytiques à base d'oxydes de métaux de transition supportés et massiques afin de promouvoir l'oxydation du formaldéhyde à basse température.

Les troisième et quatrième chapitres de ce manuscrit ont été consacrés à l'étude des propriétés physico-chimiques et des performances catalytiques d'oxydes de manganèse supportés sur une silice mésoporeuse de type SBA-15, un matériau mésoporeux ordonné présentant une surface spécifique élevée dans le but de disperser une grande quantité d'oxydes de manganèse.

Ainsi les imprégnations de précurseur de manganèse ont été réalisées dans l'eau d'une part, et par la méthode « deux solvants » d'autre part. Il a été montré que le paramètre le plus important pour obtenir de bonnes activités catalytiques était l'état d'oxydation du manganèse. Une activité catalytique élevée est obtenue pour les matériaux contenant des concentrations en Mn⁴⁺ élevée, une diminution du degré d'oxydation moyen du manganèse conduisant à une diminution de l'activité catalytique. Ces composites, à base de manganèse

et de silice, présentent des activités catalytiques peu éloignées de celle obtenue pour un matériau à base de platine supporté sur oxyde de titane (considéré comme matériau de référence pour l'oxydation du formaldéhyde). Les méthodes d'imprégnation par voie humide conduisent à la formation de particules d'oxydes de manganèse qui, soit sont localisées à l'extérieur de la porosité de la silice sous forme d'agrégats (imprégnation dans l'eau), soit sont localisées dans les canaux de la silice mais obstruent ces dernières, ce qui diminue considérablement la surface accessible pour les réactifs gazeux (imprégnation « deux solvants »).

La préparation de ce type de matériaux par la méthode d'infiltration à l'état fondu, présentée dans le chapitre IV, a permis d'obtenir des matériaux extrêmement actifs pour la conversion catalytique du formaldéhyde à basse température. Nous avons montré que, majoritairement, des particules d'oxydes de manganèse hautement divisées sont stabilisées dans la mésoporosité de la silice SBA-15 qui reste ouverte. Pour obtenir cette bonne dispersion, le temps de traitement en milieu clos a été optimisé (huit jours) et l'infiltration a été réalisée sur une silice qui contenait encore l'agent structurant carboné. La présence de l'agent carboné induit une diminution de la valence moyenne du manganèse. Cependant, ces matériaux, qui ont été préparés avec une méthode sans solvant, présentent des performances catalytiques remarquables. Par exemple, le matériau contenant une teneur en manganèse de 20 %, préparé avec un temps d'infiltration de huit jours et calciné à 300°C permet, dans nos conditions, d'obtenir 90 % de conversion du formaldéhyde sélective en dioxyde de carbone à une température de l'ordre de 120°C. Cette performance est comparable aux performances observée pour le matériau 0,5 % Pt/TiO₂ qui, dans nos conditions de tests, permet d'obtenir 90 % de conversion du formaldéhyde sélective en dioxyde de carbone à 100°C.

Dans le chapitre V, il a été montré qu'il était possible d'améliorer les propriétés texturales d'un oxyde de manganèse commercial de type α -MnO₂ par la méthode de broyage réactif. L'échantillon commercial, présente une surface spécifique peu élevée de quelques mètres carrés par gramme et en conséquence une activité catalytique dans l'oxydation totale du

formaldéhyde relativement faible. Les broyages successifs à haute énergie puis à basse énergie ont permis, respectivement, une diminution des tailles de domaine cristallin des matériaux et une augmentation significative de la surface spécifique. De plus, ces étapes de broyages successifs n'entraînent pas de modification de la valence moyenne du manganèse qui reste majoritaire sous la forme de Mn(IV). Les résultats catalytiques d'oxydation du formaldéhyde montrent une influence positive de la surface accessible sur l'activité catalytique. L'activité surfacique des matériaux reste constante, ce qui démontre, d'une part le caractère essentiellement surfacique de la réaction, et d'autre part, l'efficacité du broyage comme méthode d'activation des matériaux afin de promouvoir l'activité catalytique. Ainsi, cette technique, relativement simple à mettre en œuvre, s'avère être efficace pour modifier les matériaux massiques, en vue d'obtenir des matériaux présentant des propriétés morpho-structurales et fonctionnelles améliorées.

Perspectives

Pour évaluer complètement les performances catalytiques des matériaux développés dans ce travail, il est important les tester dans des conditions encore plus proches de la réalité. Ainsi il faudra ajouter de l'eau dans le mélange réactionnel gazeux et évaluer l'influence de l'humidité sur les performances d'oxydation du formaldéhyde de ces matériaux.

Un bon catalyseur est bien entendu un matériau qui présente de bonnes performances catalytiques mais il doit également être capable de maintenir dans le temps ses performances catalytiques. Il sera donc important, dans la suite de ce travail, de réaliser des tests de stabilité sous flux, avec et sans humidité, des meilleurs matériaux catalytiques présentés dans les différents chapitres de ce manuscrit.

Pour les matériaux à base d'oxydes de manganèse supportés sur silice mésoporeuse SBA-15, le rôle du support dans l'oxydation catalytique n'a pas été étudié. Des études par spectroscopie infrarouge in situ, par exemple, paraissent nécessaires, pour comprendre

dans quelle mesure il intervient dans le mécanisme réactionnel d'oxydation du formaldéhyde sur ce type de matériaux.

Il a été montré dans le chapitre IV que, malgré une valence moyenne du manganèse diminuée, les échantillons à base d'oxydes de manganèse supportés sur silice mésoporeuse SBA-15 préparés par infiltration à l'état fondu présentent des performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde intéressantes. Il est cependant possible d'imaginer que de petites particules de manganèse avec une valence moyenne plus élevée présenteraient des performances catalytiques encore améliorées. L'une des voies qui pourrait être envisagée pour obtenir ce type de matériau pourrait être la ré-oxydation des particules de manganèse après le traitement de calcination. L'une des pistes à explorer pourrait être l'utilisation de peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant. Ce composé est utilisé dans la réaction de Fenton. Dans ce type de réaction, le peroxyde d'hydrogène est décomposé en radicaux hydroxyles et le matériau catalytique est, lui, réduit. Des auteurs traitent de l'utilisation d'oxydes de manganèse pour ce type de réaction [1]. Il serait donc intéressant de voir si l'utilisation de tel traitement pourrait conduire à l'obtention d'une valence du manganèse plus élevée.

Dans le chapitre V, l'effet de la surface spécifique sur les performances catalytiques d'oxydation du formaldéhyde a clairement été mis en évidence. Une amélioration de la surface spécifique de ces matériaux au-delà de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pourrait donc permettre une amélioration des performances catalytiques. Si l'on s'intéresse à l'évolution de la surface spécifique de nos matériaux avec le temps de broyage à faible énergie, on remarque que la surface augmente avec le temps de ce broyage mais sans jamais atteindre un palier. Cela signifie que la surface spécifique pourrait encore être améliorée avec un temps de broyage à faible énergie plus long (quatre heures, huit heures, ...).

Enfin, il ne faut pas oublier que la concentration du formaldéhyde employée pour nos tests catalytiques reste très éloignée des concentrations réelles ($\sim 120 \text{ ppm}$ au lieu de $\sim 1 \text{ ppm}$ maximum dans la réalité). L'étude de l'influence de la concentration du formaldéhyde sur les

performances catalytiques des matériaux présentés dans ce chapitre pourrait être effectuée. Une autre solution pourrait être de pré-concentrer le formaldéhyde sur un matériau adsorbant avant de l'envoyer sur le matériau catalytique, comme cela est proposé dans le projet « CAT ».

Travaux cités

[1] R. J. Watts, J. Sarasa, F. J. Loge et A. L. Teel, *Journal of Environmental Engineering*, vol. 131, pp. 158-164, 2005.