

# THESE

Pour l'obtention du grade de Docteur délivré par

**UNIVERSITE LILLE – FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

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

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

Présentée par

**Guillaume ROCHARD**

Intitulée

---

**Propriétés d'oxydes de manganèse divisés  
au sein d'une silice mésoporeuse organisée  
pour l'oxydation totale du formaldéhyde**

---

Présentée et soutenue publiquement le 29 novembre 2018 devant le jury d'examen :

<b>Renaud COUSIN</b> , Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale	<b>Président du jury</b>
<b>Igor BEZVERKHYY</b> , Chargé de Recherches HDR, Université de Bourgogne	<b>Rapporteur</b>
<b>Adrian UNGUREANU</b> , Professeur, Université Technique de Iasi, Roumanie	<b>Rapporteur</b>
<b>Leonarda LIOTTA</b> , Directrice de Recherches, CNR Palerme, Italie	<b>Examineur</b>
<b>Jean-Marc GIRAUDON</b> , Maître de Conférences, Université de Lille	<b>Co-encadrant</b>
<b>Jean-François LAMONIER</b> , Professeur, Université de Lille	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Sébastien ROYER</b> , Professeur, Université de Lille	<b>Invité</b>



## Table des matières

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique .....</b>	<b>5</b>
I) Le Formaldéhyde.....	7
<i>I.1) Informations générales.....</i>	<i>7</i>
<i>I.2) Place dans l'industrie .....</i>	<i>7</i>
<i>I.3) Divers risques et contraintes liés au formaldéhyde.....</i>	<i>8</i>
II) L'oxydation catalytique du formaldéhyde .....	10
<i>II.2) Oxydation catalytique du HCHO à l'aide des métaux nobles.....</i>	<i>10</i>
<i>II.2) Oxydation catalytique du HCHO à l'aide d'oxyde de métaux de transition.....</i>	<i>24</i>
<i>II.3) Le cas de l'eau lors de l'oxydation catalytique du HCHO.....</i>	<i>32</i>
III) Stratégie de thèse.....	37
<i>III.1) Choix des catalyseurs : MnO<sub>x</sub>/SBA-15 par infiltration à l'état fondu.....</i>	<i>37</i>
<i>III.2) Choix des différentes solutions liées aux problèmes rencontrés durant les travaux. .....</i>	<i>40</i>
IV) Références :.....	46
<b>Chapitre II : Partie expérimentale : Caractérisation physico-chimique, test catalytique et synthèse des matériaux.....</b>	<b>53</b>
I) Caractérisation physico-chimique des matériaux.....	55
<i>I. 1) Diffraction des rayons X (DRX).....</i>	<i>55</i>
<i>I. 2) Physisorption de diazote .....</i>	<i>56</i>
<i>I. 3) Réduction en température programmé sous H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-RTP) .....</i>	<i>59</i>
<i>I. 4) Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD / ATG).....</i>	<i>61</i>
<i>I. 5) Analyse élémentaire par spectroscopie d'émission optique à plasma inductif (ICP- OES).....</i>	<i>62</i>
<i>I. 6) Spectroscopie de Photoélectron induits par rayons X (SPX) .....</i>	<i>63</i>
<i>I. 7) Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (HR-MET) .....</i>	<i>64</i>
<i>I. 8) Spectroscopie Infrarouge (IR) .....</i>	<i>65</i>
II) Détermination des propriétés catalytiques des matériaux pour l'oxydation totale du HCHO.....	65

II. 1) Description du micro-pilote : .....	65
II. 2) Protocoles pour les tests catalytiques.....	70
III) Synthèse des catalyseurs : .....	72
III. 1) Synthèse du support SBA-15 : .....	72
III. 2) Extraction partielle de l'agent structurant contenu dans SBA-15 assistée par ultrasons : .....	72
III. 3) Extraction partielle de l'agent structurant contenu dans SBA-15 par Soxhlet : .....	73
III. 4) Introduction du Mn au sein du support silicique .....	74
III. 5) Traitement acide : .....	76
IV) Références.....	78
<b>Chapitre III : Melt infiltration as an efficient way to prepare manganese oxide loaded mesoporous silica for the catalytic oxidation of formaldehyde.....</b>	<b>81</b>
I) Résumé du chapitre.....	83
II) Introduction.....	86
III) Experimental section .....	88
IV) Results and discussion.....	88
IV. 1) Effect of calcination temperature.....	88
IV. 2) Effect of manganese content .....	94
IV. 3) Effect of synthesis method.....	98
V) Conclusion .....	104
VI) Supporting information: .....	106
VII) References:.....	112
<b>Chapitre IV : Optimisation de l'infiltration à l'état fondu : Extraction de l'agent structurant par Soxhlet ou ultrason avant l'infiltration .....</b>	<b>117</b>
I) Introduction.....	119
II) Préparation et caractérisation .....	120
III) Etude de l'extraction de l'agent directeur de structure d'une silice SBA-15 non calcinée .....	120
III.1. Etude de l'extraction par Soxhlet .....	120
III.2. Etude de l'extraction assistée par ultrasons.....	123

IV) Etude de l'infiltration du nitrate de manganèse à l'état fondu dans des silices de type SBA-15 contenant des teneurs variables en Pluronic P123 .....	127
IV.1) Propriétés physico-chimiques des matériaux 10Mn-MI-Sox72 et 20Mn-MI-US ...	127
IV.2) Etude des propriétés catalytiques des matériaux 10Mn-MI-Sox72 et 20Mn-MI-US .....	137
V) Conclusion .....	149
VI) Références.....	151
<b>Chapitre V : Optimization of low valence infiltrated MnOx into SBA-15: Effect of acid treatment.....</b>	<b>155</b>
I) Résumé du chapitre.....	157
II) Introduction.....	159
III) Experimental section .....	161
IV) Results and discussion.....	161
IV. 1) Dismutation of $Mn_3O_4$ .....	161
IV. 2) Structural properties – X rays diffraction .....	163
IV. 3) Textural properties - $N_2$ -physisorption .....	163
IV. 4) Surface properties – X rays photoelectron spectroscopy.....	166
IV. 5) Redox properties - Temperature programmed reduction under $H_2$ .....	172
IV. 6) Morphology properties – High resolution transmission electron microscopy .....	175
IV. 7) Catalytic properties – HCHO oxidation.....	178
IV. 8) Stability properties – HCHO oxidation under dry and humid air.....	180
V) Conclusion .....	183
VI) Supporting information .....	184
VII) References.....	187
<b>Chapitre VI : Au/Co-doped CeO2 catalysts for formaldehyde total oxidation at ambient temperature: role of oxygen vacancies .....</b>	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I) Contexte de l'étude.....	193
II) Abstract .....	194
III) Introduction.....	195
IV) Experimental section .....	197

V) Results and discussion.....	199
V. 1) Textural properties – $N_2$ physisorption .....	199
V. 2) Structural properties – X rays diffraction – Raman spectroscopy .....	201
V. 3) Redox properties – Temperature programmed reduction under $H_2$ .....	205
V 4) Surface chemical properties – XPS and ToF SIMS.....	207
V. 5) Catalytic properties – Formaldehyde oxidation.....	210
VI) Conclusion .....	215
VII) Supplementary Information .....	216
VIII) References.....	221
<b>Conclusions.....</b>	<b>226</b>
<b>Perspectives .....</b>	<b>228</b>
<b>Annexe : Optimisation des propriétés structurales, texturales et redox de composites Mn/SiO<sub>2</sub> préparés par infiltration de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à l'état fondu au sein d'un support SBA-15 non calciné : application à l'oxydation totale du formaldéhyde .....</b>	<b>230</b>







## Introduction générale

L'activité humaine dégrade chaque jour notre environnement. La pollution de l'air est à l'origine de multiples pathologies qu'elles soient cancéreuses ou bénignes.

Parmi les différents polluants, les Composés Organiques Volatils (COV) sont tout particulièrement surveillés et leur rejet dans l'atmosphère est de plus en plus réglementé. En effet, les COV se propagent facilement dans l'air. Ils jouent un rôle majeur dans les mécanismes de formation de l'ozone troposphérique et certains COV contribuent à la destruction de la couche d'ozone. Les effets des COV sur la santé humaine sont variables et dépendants de la nature du polluant, allant de gênes olfactives ou respiratoires à des effets cancérogènes.

Le formaldéhyde, de formule brute HCHO, est un COV qui a été classé dans la catégorie 1 des substances cancérogènes par le centre international de recherche sur le cancer. Cette molécule est à la fois présente dans les émissions industrielles (notamment utilisation de résine à base de formol pour l'industrie du bois) et dans l'air intérieur (notamment dégradation des colles à bois, agent de conservation et désinfectant). Bien que des substituts au formaldéhyde existent sur le marché, leur utilisation en routine n'est pas encore possible en raison de nombreuses difficultés techniques à résoudre. C'est pourquoi à l'heure actuelle un traitement du formaldéhyde une fois émis dans l'atmosphère est nécessaire.

Il existe plusieurs voies possibles pour l'élimination du formaldéhyde. L'oxydation catalytique semble être la méthode la plus prometteuse pour une élimination efficace du HCHO. Cette technologie est basée sur l'oxydation totale du HCHO en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>O, deux molécules non dangereuses pour l'homme, en présence d'un catalyseur. L'un des attraits de cette technique est qu'elle réduit la température nécessaire à l'oxydation du composé et réduit donc le coût énergétique associé à l'élimination du HCHO. D'autre part, la grande sélectivité de cette technique permet d'éviter la formation de composés intermédiaires résultant de l'oxydation incomplète du HCHO tels que le monoxyde de carbone qui est lui aussi un composé dangereux pour l'homme.

Deux classes de matériaux catalytiques sont généralement utilisées pour l'oxydation catalytique totale des COVs, et donc du HCHO : (i) les métaux nobles et (ii) les métaux de transition. Les catalyseurs à base de métaux nobles (Pd, Pt, Au ...) sont définis par une grande activité. Cependant, le développement de matériaux exempts de métaux nobles est un objectif majeur en raison de leur coût et de leur disponibilité. Ainsi le « design » de matériaux catalytiques à base d'oxydes de métaux de transition est actuellement en plein essor dans la communauté scientifique. Les oxydes de manganèse massiques sont

## Introduction générale

présentés comme les oxydes de métaux de transition les plus prometteurs pour l'oxydation catalytique du HCHO à basse température. Cependant, peu d'études concernent les oxydes de manganèse déposés à la surface d'un support. Pourtant dans le cas de catalyseurs supportés on pourra obtenir des effets additifs ou synergétiques entre le support et l'oxyde de manganèse comme l'adsorption du formaldéhyde. De plus, une dispersion efficace de l'oxyde de manganèse au sein du support permettra d'augmenter l'activité et la stabilité des catalyseurs.

Dans ce travail, la synthèse d'oxydes de manganèse supportés sur un support silicique ordonné (SBA-15) est étudiée. La synthèse de ces matériaux est réalisée par une méthode originale sans solvant : l'infiltration à l'état fondu. Au cours de cette thèse, différents paramètres de synthèse sont étudiés tels que les teneurs en manganèse, la température de calcination et le temps d'infiltration. Ces différents matériaux sont caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimique et testés comme catalyseur pour l'oxydation totale du formaldéhyde. Dans cette thèse, une étude sur la dispersion et l'état d'oxydation des oxydes de manganèse au sein du support et l'impact de ces caractéristiques sur les propriétés catalytiques sont plus particulièrement exposés.

Le manuscrit est divisé en six chapitres. Le premier chapitre expose une étude bibliographique sur l'oxydation du HCHO par les métaux nobles et les métaux de transition ainsi que la stratégie scientifique adoptée pour la thèse. Le détail des conditions expérimentales utilisées pour la caractérisation et pour la synthèse des différents matériaux est présenté dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions autour de l'optimisation de l'infiltration des espèces manganèse au sein du support SBA-15. Plusieurs paramètres sont discutés comme la température de calcination finale du matériau, la teneur en manganèse et la présence de l'agent structurant pendant l'infiltration. Le chapitre quatre détaille l'effet de l'extraction partielle de l'agent structurant avant l'infiltration du manganèse sur la modification des propriétés texturales, structurales et catalytiques des matériaux Mn/SBA-15. Le cinquième chapitre présente l'effet d'un traitement acide sur les matériaux Mn/SBA-15 dans le but d'améliorer leurs propriétés texturales, redox et catalytiques. Le dernier chapitre présente les résultats obtenus lors d'une collaboration entre l'Unité de Catalyse et Chimie du solide et le CNR de Palerme en Italie. Dans ce chapitre, des catalyseurs à base de nanoparticules d'or supportées sur des cérines modifiées au cobalt sont développés pour permettre une oxydation catalytique du formaldéhyde à température ambiante. Une conclusion générale fait ressortir les principaux apports de ces travaux ainsi que les différentes perspectives qui y sont liées.





## **Chapitre I :**

---

### **Etude bibliographique**

---



## ***I) Le Formaldéhyde***

### **I.1) Informations générales**

Le formaldéhyde de formule chimique HCHO (ou H<sub>2</sub>CO) est sous forme gazeuse dans des conditions normales de température et de pression. Il est repérable grâce à sa forte odeur âcre. C'est un produit très réactif qui peut à la fois polymériser ou former des mélanges explosifs dans l'air [1].

Le formaldéhyde est une molécule très soluble dans l'eau, ce qui explique la facilité de diffusion du formaldéhyde dans l'organisme. C'est pourquoi il est généralement commercialisé en solution aqueuse de 30 à 55% massique en formaldéhyde appelée formol. Afin d'éviter la polymérisation du formaldéhyde, un stabilisant (méthanol – 10 à 15% massique) est ajouté à la solution aqueuse de formaldéhyde [2].

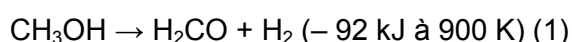
### **I.2) Place dans l'industrie**

#### *1.2.1) Production industrielle du formaldéhyde : [2] [3]*

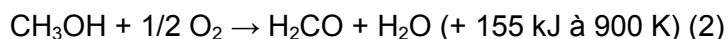
Le formaldéhyde est synthétisé de manière industrielle par oxydation catalytique du méthanol avec de l'air. Il existe deux procédés industriels : le procédé BASF (avec des catalyseurs à base d'argent) et le procédé Formox (avec des catalyseurs à base d'oxyde de fer et de molybdène).

Dans le procédé BASF, la formation du formaldéhyde s'effectue selon les deux réactions suivantes :

— déshydrogénation endothermique du méthanol :



— oxydation exothermique du méthanol :



Les deux réactions ont lieu au sein d'un réacteur adiabatique. Ainsi l'énergie produite par la réaction (2) permet la synthèse du formaldéhyde par la réaction (1) et une élévation de la température jusqu'à atteindre 600°C à pression atmosphérique. Plusieurs sous-produits peuvent être formés tels que le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'acide formique et l'eau. Le rendement en formaldéhyde est de l'ordre de 90-92%.

Contrairement au procédé BASF, le procédé Formox ne prend en compte que l'oxydation du méthanol (équation 2). La réaction s'effectue aux alentours de 400°C, également à pression

atmosphérique. Les sous-produits pouvant être obtenus par ce procédé sont le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'acide formique et le diméthyléther. Le rendement en formaldéhyde est du même ordre de grandeur (93%).

Dans les deux cas, du méthanol industriel de qualité courante est utilisé et des solutions aqueuses de formaldéhyde à 30-55% en masse sont produites. C'est ainsi qu'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.

### *1.2.2) Applications industrielles du formaldéhyde : [1]*

Le formaldéhyde est utilisé en industrie en tant que matière première pour plusieurs produits chimiques dans différents domaines d'application. Il peut être utilisé dans les bactéricides ou fongicides. Il est aussi le précurseur de différents alcools contenant différentes fonctions. La formation de pentaérythritol en utilisant le HCHO est possible. Celui-ci peut être utilisé pour la confection de peinture ou d'explosif. Le méthylène diphényle diisocyanate est aussi un dérivé du HCHO qui est un composant du polyuréthane. Le HCHO est présent aussi dans des applications pharmaceutiques. En effet, celui-ci était utilisé pour préserver ou fixer différents tissus ou cellules organiques. Cependant, l'union européenne a banni l'utilisation du formaldéhyde comme biocide ou agent d'embaumement en raison de ses propriétés cancérigènes expliquées plus bas.

L'utilisation majoritaire du formaldéhyde en tant qu'agent polymérisant peut s'expliquer par le large domaine d'application des résines synthétisées. En effet, la résine U-F (Urée-Formaldéhyde) est un polymère thermodurcissable qui peut être utilisé comme liant dans l'industrie du bois ou comme matériaux isolants. D'autres résines comme les résines phénol-formaldéhyde et mélamine peuvent être synthétisées en traitant le formaldéhyde avec respectivement du phénol et de la mélamine.

### **1.3) Divers risques et contraintes liés au formaldéhyde**

La présence du formaldéhyde dans l'industrie est dangereuse pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il lui est facile de s'introduire dans l'organisme. Sa volatilité élevée (plus importante que celle de l'eau) le rend dangereux par inhalation. De plus, son potentiel de bioaccumulation est très bas (0,35 à 25°C), ce qui traduit une forte probabilité de pénétrer dans la peau.

L'impact sanitaire essentiel chez l'homme est l'irritation respiratoire. Cependant, l'odeur du formaldéhyde est perçue très tôt (entre 0,1 et 1ppm) et permet d'éviter les différents problèmes rencontrés pour de plus fortes concentrations : l'irritation entre 1 et 3 ppm, la



tolérance entre 4 et 5 ppm et les lésions au niveau des muqueuses commencent à partir de 10 à 20 ppm, avec des lésions caustiques graves à partir de 50 ppm. Le contact direct avec le formaldéhyde peut provoquer des allergies cutanées comme l'eczéma ou l'urticaire. Le formaldéhyde possède également une forte inflammabilité ce qui peut conduire à des risques d'incendies et d'explosions.

Le Centre International de la Recherche sur le Cancer (CIRC) estimait en juin 2004, qu'il existait suffisamment de preuve d'un risque accru chez l'homme de cancer du rhinopharynx en réponse à des expositions répétées au formaldéhyde. Cette substance est donc passée du groupe 2A (cancérogène probable pour l'Homme) au groupe 1 (cancérogène certain pour l'Homme) [4].

Les différents dangers énoncés précédemment par une exposition au formaldéhyde brève ou répétée ont incité les états à imposer des contraintes de concentration en formaldéhyde dans l'air pendant une période donnée [5]. Ces contraintes de concentration 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 les différents dangers toxicologiques du formaldéhyde sur l'homme, deux valeurs limites ont été 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 a pour but de prévenir les effets toxiques d'un pic de concentration. Elle est mesurée à partir de concentration enregistrée sur une période de 15 minutes. La VLEP-8h a quant à elle pour but de protéger les employés exposés sur le long terme, elle est donc mesurée sur une période de 8 heures. La VLEP-8h peut être dépassée sur une courte période à condition que la VLCT ne soit pas dépassée.

En France, la VLCT est fixée à 1 ppm ( $1,23 \text{ mg.m}^{-3}$ ) alors que la VLEP-8h est fixée à 0,5 ppm ( $0,61 \text{ mg.m}^{-3}$ ) [5]. Cependant, l'ANSES recommande des valeurs plus basses, 0,2 ppm ( $0,25 \text{ mg.m}^{-3}$ ) pour la VLCT et 0,4 ppm ( $0,5 \text{ mg.m}^{-3}$ ) pour la VLPE-8h.

Le formaldéhyde est un produit très présent dans notre industrie. Cependant il faut également considérer la présence de ce polluant en air intérieur. En effet, il est bien établi que le formaldéhyde est l'un des polluants majeurs en air intérieur [2].

Il existe plusieurs sources d'émission du HCHO dans notre air d'intérieur. Plusieurs d'entre elles proviennent de l'industrie du bois. Les revêtements contreplaqués, papier peint, peinture sont considérés comme des matériaux d'émission du HCHO. Cependant, beaucoup d'autres produits d'intérieurs sont susceptibles d'émettre le polluant. Parmi les plus

communs, il y a tous types de fumées (cigarette, bois, huiles, etc), différents plastiques (sac de course etc.) et certains produits ménagés et cosmétiques qui émettent de faibles quantités de HCHO dans l'air d'intérieur. De par sa présence en air d'intérieur, l'ANSES propose une valeur guide de qualité d'air intérieur (VGAI) unique plus faible que les précédentes valeurs limites d'exposition de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  [6].

### ***II) L'oxydation catalytique du formaldéhyde***

Comme expliqué précédemment, il est important de limiter l'exposition du HCHO à l'homme. La solution la plus efficace reste l'arrêt total de l'utilisation du HCHO dans l'industrie. La substitution du HCHO par d'autres molécules est possible mais entraîne certaines complications : le substituant peu entraîner un impact environnemental plus néfaste qu'avec l'utilisation du HCHO, les ressources en substituant sont trop faibles pour pallier la demande en HCHO importante, soit il n'y a aucun substituant trouvé à ce jour.

La source du HCHO ne pouvant pas être modifiée efficacement, des études sur le traitement de l'air déjà contaminé sont en cours. Les différents paragraphes qui vont suivre détailleront les matériaux qui peuvent être utilisés dans les procédés de catalyse du HCHO.

Différents catalyseurs ont été étudiés dans la littérature pour l'oxydation catalytique totale du formaldéhyde. Les métaux nobles tels que le Pt, le Pd ou Au sont d'excellentes passes actives pour cette réaction. Cependant ces catalyseurs même supportés restent très coûteux. C'est pourquoi d'autres systèmes catalytiques exempts de métal noble, comme ceux à base d'oxydes de métaux de transition, ont également été développés pour cette réaction.

### **II.2) Oxydation catalytique du HCHO à l'aide des métaux nobles**

#### *II.2.1) Le platine (Pt) :*

Les catalyseurs à base de Pt sont les plus étudiés dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde. En effet, les études ont rapidement montré qu'il était possible d'oxyder le formaldéhyde en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  à température ambiante notamment avec des composites Pt/ $\text{TiO}_2$  [7] [8] [9]. Les conditions expérimentales et performances catalytiques des différents articles sont détaillées dans le tableau récapitulatif (**Tableau I.1**).

L'oxydation catalytique du HCHO est possible par les particules de platines métalliques dispersées sur plusieurs supports. H. Chen *et al.* [10] proposent un mécanisme réactionnel pour l'oxydation du formaldéhyde à l'aide de particules de Pt dispersées sur  $\text{TiO}_2$ . Les

auteurs proposent deux étapes ; (i) l'étape de stockage possible par oxydation du HCHO en CO à la surface du platine ( $\text{Pt-O} + \text{HCHO} \rightarrow \text{Pt-O-CH=O} + \text{H} \rightarrow \text{Pt-C=O} + \text{H}_2\text{O}$ ), et (ii) l'étape d'oxydation possible par l'apport d' $\text{O}_2$  ou d'autres sites Pt-O pour former  $\text{CO}_2$  et le  $\text{Pt}^0$  (Figure I.1).

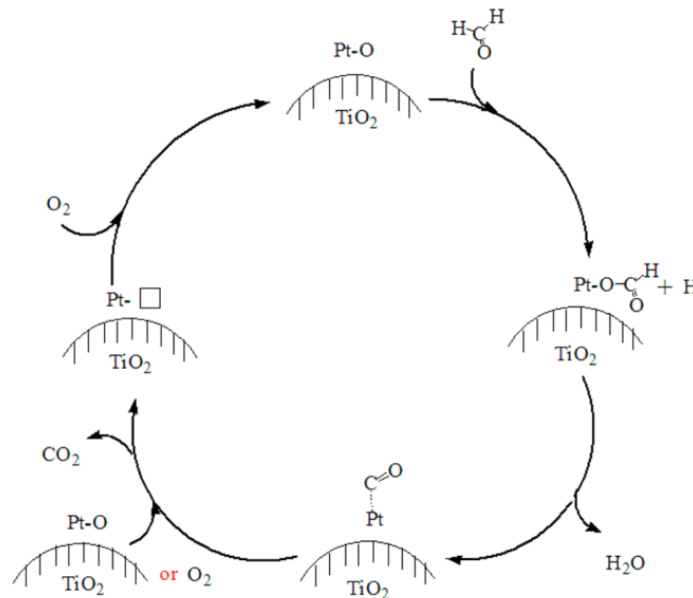


Figure I.1 : Schéma réactionnel de l'oxydation catalytique du HCHO par le Pt supporté sur TiO<sub>2</sub> tiré de H.Chen *et al.* [10]

Le site d'oxydation étant le Pt métallique, il est important d'accroître la dispersion des particules de platine. Pour cela différents facteurs sont importants. Une faible teneur en platine (1 % pds ou moins) est généralement utilisée, car celle-ci permet une grande dispersion des particules métalliques. Au-delà, Y. Ma *et al.* [11] ont montré que les particules (2 % pds Pt/Sépiolite) ont tendance à grossir et seront donc moins dispersées, diminuant grandement l'activité catalytique. Il est aussi possible d'accroître la dispersion du platine avec un traitement réducteur [12] [13].

M. Flytzami *et al.* proposent l'implication d'hydroxyle de surface dans un autre mécanisme [14]. Ici, la synthèse de cluster Pt-Na-OH a été réalisée et étudiée dans la réaction d'oxydation catalytique du HCHO. Le mécanisme propose dans un premier temps d'adsorption du HCHO en formiate ( $-\text{HCOO}$ ) à la surface du catalyseur. Ces formiates sont ensuite oxydés par les hydroxyles de surface ( $-\text{HCOO} + -\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ), puis les molécules d'eau et de dioxyde de carbone sont désorbées. M. Flytzami *et al.* proposent que cette voie d'oxydation soit favorable par rapport à la voie énoncée précédemment ce qui explique les meilleures performances catalytiques de ces catalyseurs. Il est important de noter que ces améliorations sont effectives en présence d'eau dans le flux réactionnel. En effet, l'eau permet de régénérer les hydroxyles consommés pendant la réaction grâce aux

oxygènes de surface ( $[O]_s + H_2O \rightarrow 2 -OH$ ) et ainsi conserver une forte activité dans le temps.

Dans le but d'accroître la quantité d'hydroxyle de surface, l'utilisation de supports tels que  $Al_2O_3$  ou  $AlOOH$ , à forte concentration en hydroxyle est possible [15] [16] [17]. D'autres supports ont été comparés à  $Al_2O_3$  comme  $CeO_2$ ,  $TiO_2$  ou  $ZrO_2$  [18]. Bien que les supports irréductibles restent supérieurs, car ils permettent de limiter l'oxydation partielle du Pt, le support réductible  $CeO_2$  permet d'ajouter un nouveau maillon au cycle redox et aide à la stabilité du catalyseur en présence d'eau.

Z. Yan *et al.* [19] proposent une étude sur le dépôt de Pt sur un autre support réductible,  $Co_3O_4$ , et mettent en évidence l'importance de la morphologie du support. En effet, en fonction de la forme de  $Co_3O_4$ , certaines phases exposent une quantité plus importante d'hydroxyle et permettent donc une plus grande performance catalytique en milieu humide. De même, T. Yang *et al.* [20] proposent la formation d'espèce  $Pt-Ni-(OH)_x$  qui permet d'expliquer les fortes performances catalytiques de ces catalyseurs en présence d'eau.

Les matériaux à base de Pt sont les plus étudiés dans la réaction d'oxydation du HCHO. Cependant, d'autres métaux peuvent être utilisés tels que le Pd, le Rh, l'Ag et l'Au avec cependant des performances catalytiques inférieures [7] [21] [22] [23].

## Chapitre I

**Tableau I.1 : Tableau récapitulatif des propriétés catalytiques en oxydation du HCHO en CO<sub>2</sub> reporté dans la littérature pour les métaux nobles**

Catalyseurs	Condition	GHSV / VHSV	T <sub>50-90</sub> (°C) ou %conv à T	Ref
1% Pt/TiO <sub>2</sub>			<20°C	
1% Rh/TiO <sub>2</sub>	[HCHO] = 100 ppm –	50 000 h <sup>-1</sup>	70°C	[7]
1% Pd/TiO <sub>2</sub>	50mL/min – 20%O <sub>2</sub> /He		90°C	
1% Au/TiO <sub>2</sub>			120°C	
			100%	
1%Pt/TiO <sub>2</sub>	[HCHO] = 100 ppm – O <sub>2</sub> 20% / He – 50mL/min – 25°C	100 000 h <sup>-1</sup> 200 000 h <sup>-1</sup>	97% 58%	Après 24h [9]
0,4%Pt/TiO <sub>2</sub>	0,2 g - [HCHO] = 50 ppm – O <sub>2</sub> 20% / N <sub>2</sub> – 100mL/min – 30°C	30 000 mL.h <sup>-1</sup> 1.g <sup>-1</sup>	95%	A 30°C [10]
Sepiolite (Sep)			0%	
0,1Pt/Sep			0%	
0,5Pt/Sep			0%	
1Pt/Sep			110%	
2Pt/Sep	Batch – T.A. – 0,1g –		5%	Après 160 min [11]
1Pt/Sep-uncalcined	[HCHO] = 105 ppm		20%	
1Pt/Sep-C350°C			100%	
1Pt/Sep-C400°C			190%	
1Pt/Sep-C500°C			70%	
1Pt/Sep-C600°C			40%	
1Pt/TiO <sub>2</sub> Calciné	0,25 g – [HCHO] = 22	60 000 h <sup>-1</sup>	3%	[12]
1Pt/TiO <sub>2</sub> -Réduit	ppm – 500mL/min RH =		100%	
0,1Pt/TiO <sub>2</sub> -Réduit	54% Without RH		100% 9%	
1Pt/TiO <sub>2</sub> (134 m <sup>2</sup> /g)			3%	
1Pt/TiO <sub>2</sub> (121 m <sup>2</sup> /g)			6%	
1Pt/TiO <sub>2</sub> (81 m <sup>2</sup> /g)			47%	
1Pt/TiO <sub>2</sub> (101 m <sup>2</sup> /g)			11%	
1Pt/TiO <sub>2</sub> (90 m <sup>2</sup> /g)			17%	
1Pt/TiO <sub>2</sub> (1 m <sup>2</sup> /g)	[HCHO] = 36ppm – 500		0%	A 25°C [13]
1Pt/TiO <sub>2</sub> Calcination	mL/min		3%	
400°C			6%	
1Pt/TiO <sub>2</sub> Réduction 400°C			14%	
1Pt/TiO <sub>2</sub> Réduction 500°C			56%	
1Pt/TiO <sub>2</sub> Réduction 600°C			48%	
1Pt/TiO <sub>2</sub> Réduction 700°C				
1% Pt/TiO <sub>2</sub>	[HCHO] = 600ppm –		19%	
1%Na-1%Pt/TiO <sub>2</sub>	500 mL/min – RH =	120 000 h <sup>-1</sup>	96%	A 15°C [14]
2%Na-1%Pt/TiO <sub>2</sub>	50%		100%	

## Chapitre I

1Pt/AIOOH			161		
1Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300mL/min – [HCHO] =		146	Rampe de réaction (nmol.s <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	[15]
1Pt/CC	80ppm – 25°C		53		
1Pt/P25			3		
0,8Pt/AIOOH			100%		
0,8Pt/AIOOH-calciné	Batch – 0.1 g – [HCHO]		57%	Après 51min	[16]
0,8Pt/commercial-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 139ppm - RH = 25% -	-	90%		
0,8Pt/TiO <sub>2</sub>	T.A.		76%		
1Pt/ Ferrihydrite (Fh)			92%		
1Pt/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Batch – 0.1g – [HCHO]		75%		
1Pt/TiO <sub>2</sub>	= 300 ppm – RH = 59%		66%	Après 50 min	[17]
1Pt/Fh-400	- T.A.		52%		
1Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			25%		
1Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Réduit	[HCHO] = 100 ppm –		63%		
1Pt/CeO <sub>2</sub> -Réduit	500 ppm H <sub>2</sub> O /		38%	A 25°C	[18]
1Pt/TiO <sub>2</sub> -Réduit	300mL/min		22%		
1Pt/ZrO <sub>2</sub> -Réduit			58%		
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			0%		
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -commercial (c)			0%		
0,8Pt/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Batch – T.A. – 0,1g –		90%	Après 1h	[19]
0,8Pt/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -c	[HCHO] = 210ppm -	-	57%		
0,8Pt/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -évaporation			65%		
0,8Pt/TiO <sub>2</sub>			79%		
0,2PtNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		72 000 mL.h <sup>-1</sup> 1.g <sup>-1</sup>	85%		
0,2PtNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[HCHO] = 30ppm – RH = 35%- T.A.	48 000 mL.h <sup>-1</sup> 1.g <sup>-1</sup>	90%	A T.A.	[20]
0,3PtNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		24 000mL.h <sup>-1</sup> 1.g <sup>-1</sup>	100%		
Pd/CeO <sub>2</sub>			<20°C		
Pt/CeO <sub>2</sub>	0,05 g – [HCHO] = 600	120 000 h <sup>-1</sup>	30°C	T <sub>90</sub>	[22]
Au/CeO <sub>2</sub>	ppm – 20 vol % O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>		28°C		
Ag/CeO <sub>2</sub>			80°C		
Birnessite (Bir)			95°C		
1,0Au/Bir			>100°C		
1,0Ag/Bir	[HCHO] = 460 ppm –	30 000 mL.g <sup>-1</sup> 1.h <sup>-1</sup>	>100°C	T <sub>90</sub>	[23]
1,0Pd/Bir	O <sub>2</sub> 21%vol – 50 mL/min		85°C		
1,0Pt/Bir			75°C		

### *II.2.2) L'or (Au) :*

Dans le cadre d'un projet Galilée entre l'UCCS et l'institut pour l'étude des matériaux nanostructurés de Palerme (CNR - Italie) nous avons développé des matériaux à base d'or pour l'oxydation catalytique du HCHO. Le dernier chapitre de la thèse (Chapitre VI) sera consacré aux résultats issus de cette collaboration.

#### *NPs d'or déposées sur des supports non réductibles*

L'or intervient dans les mécanismes d'oxydation du HCHO aussi bien à l'état métallique ( $\text{Au}^0$ ) qu'ionique ( $\text{Au}^{3+}$ ) [24]. Lorsque celui-ci est sous forme métallique, il permet l'activation de l' $\text{O}_2$  gazeux pour former l'espèce active  $\text{O}_2^-$ , permettant de promouvoir l'oxydation des intermédiaires réactionnels en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{H}_2\text{O}$ , étape limitante dans l'oxydation totale du HCHO [25]. Les espèces  $\text{Au}^{3+}$  seront réduites en  $\text{Au}^0$  par l'oxydation du HCHO et sont donc elles aussi actives.

B Chen *et al.* [25] entendent prouver qu'il n'est pas nécessaire d'avoir un support réductible pour observer une oxydation du formaldéhyde à basse température. Dans cette étude le support alumine gamma est utilisé et trois teneurs différentes en or (0,25, 0,5 et 1 % en poids de Au) sont déposées à la surface de ce support (calcination à  $200^\circ\text{C}$  après dépôt d'or). Avec l'augmentation de la teneur en or, la conversion du formaldéhyde à  $25^\circ\text{C}$  augmente. Y.C. Hong *et al.* [26] confirment cette avec d'autres matériaux (0,25 à 4 % pds en Au sur  $\text{ZrO}_2$ ). Toutefois le changement de la teneur en or n'affecte pas l'activité spécifique, c'est-à-dire le nombre de moles de formaldéhyde converti par seconde et par gramme de Au dans l'échantillon ( $\sim 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Au}$ ). Ceci démontre qu'il est possible d'accroître l'efficacité des matériaux en augmentant la teneur en Au si la dispersion des espèces est constante.

Pour une même teneur en or (1 % poids), Y.C. Hong *et al.* [26] montrent que la température de calcination impacte significativement le frittage des particules d'or. Pour une température de  $200^\circ\text{C}$ , la taille moyenne des particules d'or estimée est de 2,5 nm alors qu'elle est de 3,4 nm pour une température de calcination de  $450^\circ\text{C}$ . Le catalyseur calciné à  $200^\circ\text{C}$  conduit à une conversion de 75% à  $60^\circ\text{C}$ , alors que calciné à  $450^\circ\text{C}$ , le catalyseur ne présente pratiquement pas d'activité à la même température de réaction.

La stabilité des NPs d'Au est aussi discutée par B. Chen *et al.* [27]. Des NPs d'Au ont été déposées sur deux supports différents (HZSM-5 et  $\text{SiO}_2$ ) avec une teneur de 1% massique par déposition précipitation avec de l'ammoniaque. Les catalyseurs obtenus après réduction sous  $\text{H}_2$  montrent 100% de conversion du formaldéhyde à température ambiante. Les différents catalyseurs sont ensuite testés dans l'oxydation catalytique du HCHO en présence

d'eau à forte GHSV ( $600.000 \text{ mL.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) afin d'évaluer la stabilité de ceux-ci. Le catalyseur Au/HZSM-5- $\text{H}_2$  montre une plus faible activité, mais une désactivation moins importante. La désactivation aux cours du temps de ces catalyseurs est associée à l'agrégation des particules observées après test. Cette agrégation des particules est facilitée par la présence de  $\text{Au}^+$  sur les catalyseurs réduits à l' $\text{H}_2$ , mais aussi par la faible interaction possible entre le support et les NPs. Une étude DRIFT a permis de montrer que les sites actifs sont bloqués par l'adsorption de formiates à la surface du catalyseur au fur et à mesure du test, ce qui conduit à une forte désactivation.

Y. Wang *et al.* [28] effectuent le dépôt de nanoparticules d'Or sur plusieurs supports (hydroxyapatite : HAP / fluorapatite : FAP / un mélange cérine-hydroxyapatite :  $\text{CeO}_2$ -HAP) par la méthode déposition-précipitation à 1% massique en Au avec trois températures de calcination différentes (200, 400 et  $600^\circ\text{C}$ ). Les catalyseurs calcinés à  $200^\circ\text{C}$  et à  $400^\circ\text{C}$  présentent des conversions en  $\text{CO}_2$  supérieures à 90% en présence d'eau à  $25^\circ\text{C}$  notamment grâce aux groupements phosphates qui permettent une stabilisation des NPs d'Or lors de la calcination à basse température ( $< 400^\circ\text{C}$ ). Les catalyseurs calcinés à  $600^\circ\text{C}$  possèdent des activités plus faibles provoquées par l'agrégation des NPs, excepté pour les catalyseurs Au/HAP et Au/ $\text{CeO}_2$ -HAP. Cette spécificité a été expliquée par la meilleure stabilité des particules d'Or (taille de particule stable après calcination à  $600^\circ\text{C}$ ). Cette stabilité serait expliquée par une quantité importante d'hydroxyle grâce à l'hydroxyapatite. Le catalyseur Au/ $\text{CeO}_2$ -HAP démontre une conversion en  $\text{CO}_2$  plus élevée que le catalyseur Au/HAP. L'apport d'espèces oxygènes de surface apportées par la cérine permet d'accroître la conversion du HCHO en  $\text{CO}_2$ .

### *NPs d'or déposées sur des supports réductibles*

Plusieurs supports réductibles ont été étudiés pour le dépôt d'or dans l'oxydation catalytique du HCHO ( $\text{FeO}_x$  [29]-[30]-[31] /  $\text{MnO}_2$  [32] /  $\text{CeO}_2$  [33]-[34]-[35]-[36]). Nous allons nous concentrer sur le support cérine, car c'est celui qui est de loin le plus étudié. De plus les matériaux Au/ $\text{CeO}_2$  possèdent des propriétés catalytiques très proche des matériaux Pt/ $\text{CeO}_2$  ou Pd/ $\text{CeO}_2$  [21]. Utiliser un support cérine réduit l'écart de performance entre les nanoparticules d'Or et de métaux nobles tels que Pt et Pd.

Comme présenté à l'instant, l'utilisation d'un support réductible tel que la cérine entraîne un apport d'oxygène important. B. Chen *et al.* [37] proposent de comparer le rôle des différents supports (réductible ( $\text{FeO}_x$  /  $\text{CeO}_2$ ) et non réductible ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  / HZSM-5 /  $\text{SiO}_2$ )) sur la stabilité des particules d'Or déposées par la méthode de déposition précipitation, ainsi que leurs contributions dans l'oxydation catalytique du formaldéhyde. Dans un premier temps, les auteurs montrent une corrélation entre les tailles de nanoparticules d'Or et l'activité



catalytique. Plus les particules sont petites, meilleures seront les performances catalytiques comme observées précédemment. Ensuite, il a été montré que les catalyseurs avec des supports non réductibles présentaient de meilleures conversions à température ambiante. Cette différence est directement liée à la taille des particules d'or formé. Les nanoparticules formées sur les supports irréductibles sont de plus faibles tailles, permettant dispersion plus importante et donc une activité catalytique supérieure. Par contre, durant le test catalytique à haute vitesse ( $600.000 \text{ ml.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ), les catalyseurs à base de support réductible présentent une meilleure stabilité des nanoparticules d'Or. Les faibles interactions entre les supports siliciques et les nanoparticules d'Or entraînent une aggrégation des NPs d'Or visible en TEM. Dans le cas du catalyseur  $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , celui-ci possède la meilleure activité catalytique et une très bonne stabilité - malgré son support irréductible. Cette particularité est expliquée par les auteurs par la très forte concentration en  $-\text{OH}$  qui permettrait de stabiliser les NPs, B. Chen *et al* proposent que la réductibilité du support ne soit pas un facteur clef dans l'oxydation catalytique du HCHO mais affecte plutôt la stabilité des NPs d'Or au cours du test. Contrairement à cela, Q. Xu *et al.* [34] et M. Jia *et al.* [38] proposent que l'amélioration des propriétés catalytiques en présence de support réductible serait liée à la capacité des NPs d'Or d'affaiblir les liaisons métal-oxygène du support à la surface de celui-ci et créer ainsi des lacunes en oxygènes permettant une grande mobilité de ceux-ci.

Lui B *et al.* [33] proposent un mécanisme avec deux voies possibles en fonction de l'état d'oxydation des nanoparticules d'Or déposées sur de la cérine ( $\text{CeO}_2$ ) (**Figure I.2**). De manière générale, le HCHO s'adsorbe à la surface de  $\text{CeO}_2$  et forme des carbonates en réagissant avec des hydroxydes de surfaces. L'Or intervient dans l'étape limitante de l'oxydation du HCHO, c'est-à-dire l'oxydation des intermédiaires réactionnels (carbonates/formiates) en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . L'Or permet de générer des oxygènes activés ( $^*\text{O}^-$ ) qui réagiront avec les carbonates pour former  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ . Les  $^*\text{O}^-$  proviennent soit de la réduction du support facilitée par l' $\text{Au}^0$  soit par la réduction de l' $\text{Au}^{3+}$  en  $\text{Au}^0$ . Dans chaque cas, la régénération des oxydes est possible grâce à l'oxygène gazeux. La mobilité des atomes d'oxygènes entre le support  $\text{CeO}_2$  et l'Or est d'ailleurs très présente dans ces mécanismes.

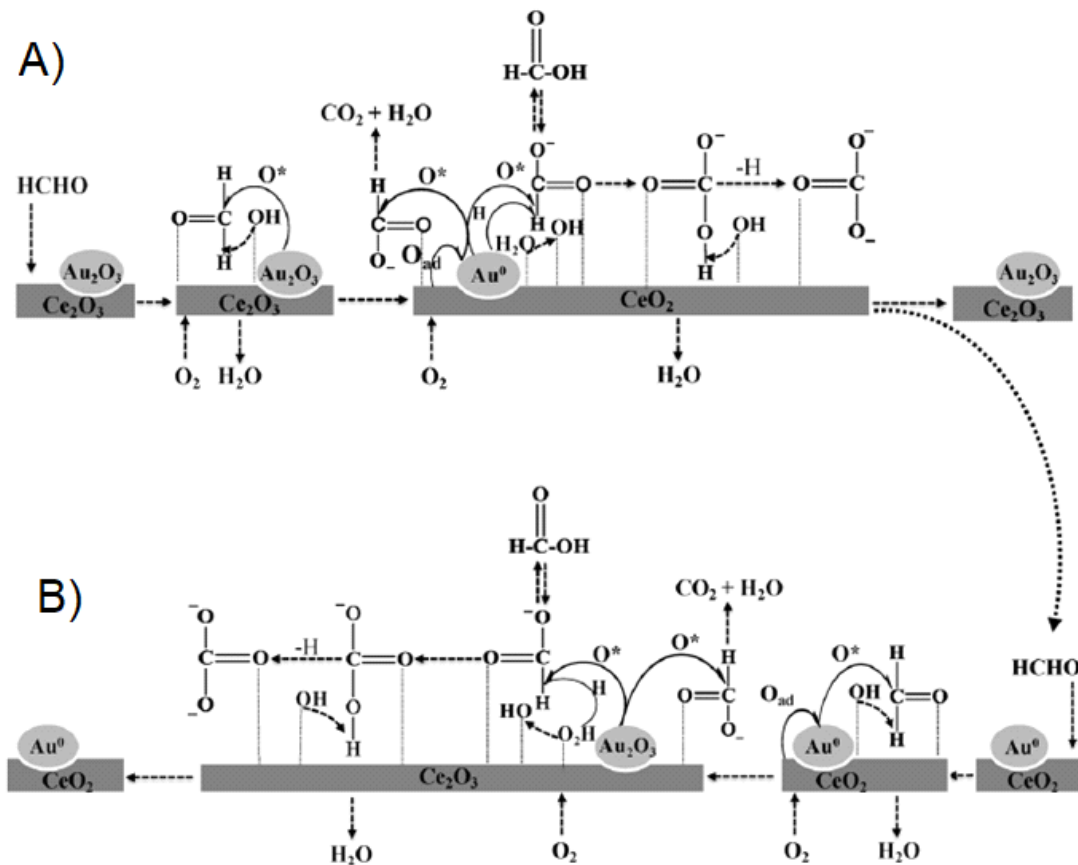


Figure 1.2 : Mécanisme réactionnel proposé par Lui B *et al.* pour l'oxydation catalytique du HCHO en présence de NPs d'Au supporté sur CeO<sub>2</sub> en présence de Au<sup>3+</sup> (A) et de Au<sup>0</sup> (B) tiré de [33]

Q. Xu *et al.* [34] étudient la variation de la teneur en Au déposées sur des nanotiges de CeO<sub>2</sub> par DP sur les propriétés catalytiques d'oxydation du HCHO. Les auteurs avancent une teneur optimale à 1,8% massique en Au. Avec l'appui du DRIFT (déterminant les intermédiaires réactionnels) et de la réduction en température programmée (attestant de l'affaiblissement des liaisons Ce-O en présence d'Au), les auteurs expliquent les performances catalytiques remarquables de leur catalyseur grâce aux nanotiges de cérium bien défini avec les facettes 110 et 100 exposées. Ces facettes présentent des énergies de formation de lacune en oxygène relativement basses qui permettront une accroche et une stabilisation des NPs d'Au facilitées, ces mêmes NPs qui affaibliront les liaisons Ce-O et promouvoir l'oxydation du HCHO.

Dans chaque article discutant du mécanisme d'oxydation avec un support réductible, la notion de lacune en oxygène fait son apparition contrairement au support irréductible. L'apparition de ces lacunes est provoquée par le dépôt de NPs d'Au qui affaiblit les liaisons

métal-oxygène du support. L'implication de ces lacunes en oxygène a notamment été étudiée par DFT. M. Jing *et al.* [39] concluent d'ailleurs qu'un catalyseur Au-CeO<sub>2</sub> avec un grand nombre de lacunes en oxygène sera plus favorable pour l'adsorption et l'oxydation du HCHO. Ainsi, pour obtenir un plus grand nombre de lacunes et de site actifs, la dispersion des NPs d'Au est le facteur le plus important à prendre en compte.

Y. Shen *et al.* [35] ont réalisés une étude sur la teneur en Au (0,26 à 0,85 % pds) et sur la température de calcination (400 et 700°C) du matériau Au/CeO<sub>2</sub>. Comme observé avec les supports irréductibles, en augmentant la teneur et en conservant la même taille de particules d'Au (ici ~10nm), la conversion du HCHO en CO<sub>2</sub> augmente. De même la calcination à 700°C entraîne la formation de particules plus larges (40-50 nm) et donc la diminution des propriétés d'oxydation du HCHO.

J. Meilin *et al.* [40] proposent d'ajouter un agent dispersant (PolyEthylene Glycol - 6000) ou d'utiliser des ultrasons durant la synthèse du support CeO<sub>2</sub> avant la déposition-précipitation des NPs d'Au. L'utilisation conjointe de ces deux paramètres permet d'obtenir un catalyseur très actif dans l'oxydation catalytique du HCHO. Les auteurs associent cette amélioration à l'augmentation du rapport Au<sup>+</sup>/Au déterminé par analyse SPX et associent donc l'Au<sup>+</sup> comme espèce active dans l'oxydation catalytique du HCHO. De même, l'augmentation de ce rapport est accompagnée d'un décalage du pic de réduction de la cérine vers les basses températures. Les auteurs proposent donc une relation entre la quantité d'Au<sup>+</sup> et la réductibilité de la cérine.

B. Chen *et al.* [36] proposent deux catalyseurs Au/CeO<sub>2</sub> synthétisés par DP avec soit de l'urée (U) ou de la soude (N) comme agent de précipitation. Tout d'abord, le catalyseur U présente les meilleures propriétés catalytiques notamment attribuées à une plus forte interaction entre le support et les particules d'Au, entraînant une forte génération des espèces oxygènes actives de surface. Le précipitant affect aussi la taille des particules d'Au (U ~2-5nm / N ~8-10nm) et influence donc les propriétés qui en découlent. De même la forte interaction proposée pour le catalyseur U est expliquée par la présence d'espèce Au<sup>3+</sup> et Ce<sup>3+</sup> en plus grande quantité et un transfert de charge entre le Ce et l'Au visible par l'analyse XPS. Contrairement à ce qui est proposé précédemment la présence d'Au<sup>d+</sup> n'est pas associée directement à l'activité, mais à l'interaction entre le support cérine et les NPs d'Au.

Deux articles [41]-[42] proposent l'étude de support bioxyde (CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) afin d'y déposer des NPs d'Au pour l'oxydation du HCHO. Deux mécanismes différents sont proposés ; C. Ma *et al.* [41] proposent un mécanisme faisant intervenir la réduction du Co<sup>3+</sup> en Co<sup>2+</sup> comme site d'adsorption tandis que B. Liu *et al.* [42] proposent un mécanisme redox orienté vers la synergie entre la cérine et l'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La présence de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans les bonnes

proportions (ici Ce/Co = 2.5) permet une synergie entre les deux oxydes qui augmenterait la mobilité des espèces d'oxygène jusqu'aux particules d'Au qui elles, réagissent avec le HCHO pour former CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Plus cette synergie est importante, plus la vitesse de migration des oxygènes actifs est importante et meilleurs seront les résultats catalytiques (

Tableau I.2).

Dans les cas des deux articles précédents, un mélange d'oxydes est observé, cependant, il est possible d'insérer du cobalt dans le réseau de la cérine [43]. Cette insertion, observable pour de hautes teneurs en Co, permet entre autres de créer un grand nombre de lacunes en oxygène par déstabilisation de la cérine. Il a été montré que l'utilisation d'un support possédant déjà un grand nombre de lacunes permettait d'accroître les performances catalytiques [34]. Q.Xu *et al.* [34] expliquent les performances catalytiques remarquables de leurs catalyseurs grâce aux nanotiges bien définies de cérine avec les facettes 110 et 100 exposées. Ces facettes présentent des énergies de formation de lacunes en oxygènes relativement basses et permettront une attache et une stabilisation des NPs d'Au facilitées, ces mêmes NPs qui affaibliront les liaisons Ce-O et permettront la création d'oxygènes actifs qui promouvront l'oxydation du HCHO.

Comme nous l'avons vu au travers de ces articles, plusieurs paramètres influencent la stabilité et la réactivité des matériaux sur l'oxydation du HCHO. Dans un premier temps l'impact du support est important. Dans le cas d'un support irréductible, les catalyseurs obtiennent de très bons résultats catalytiques, mais la formation d'agrégats durant le test est facilitée par les faibles interactions entre le support et les NPs d'Au. Des particules très dispersées et stables peuvent aussi être obtenues avec un support réductible. L'affaiblissement des liaisons métal-oxygène du support provoqué par l'Au permettra la création de lacune en oxygène et d'espèce active O<sub>2</sub><sup>-</sup>, essentielle pour la mobilité des oxygènes actifs et la consommation des intermédiaires réactionnels respectivement. Pour le support  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, celui-ci permet une grande réactivité tout en gardant de petites particules grâce à la forte abondance d'hydroxyle de surface. Tant que la dispersion est maintenue, l'augmentation de la teneur en or permet l'amélioration des performances catalytiques. Plusieurs paramètres permettent d'obtenir une meilleure dispersion, quel que soit le support tel que la température de calcination basse, la méthode de synthèse, ou l'utilisation d'agents dispersants. Il a été montré que réussir à créer une interface entre les oxydes de cérium et de cobalt permettrait d'accroître les performances catalytiques telles que la conversion en CO<sub>2</sub> à plus basse température, mais aussi sur la stabilité des NPs d'Au.

**Tableau I.2 : Tableau récapitulatif des propriétés catalytiques en oxydation du HCHO en CO<sub>2</sub> reporté dans la littérature pour les catalyseurs à base d'Au**

Catalyseurs	Condition	GHSV / VHSV	T <sub>50-90</sub> (°C) ou %conv à T	Ref
Pd/CeO <sub>2</sub>		120 000 h <sup>-1</sup>	98%	
		240 000 h <sup>-1</sup>	64%	
		360 000 h <sup>-1</sup>	36%	
Pt/CeO <sub>2</sub>	0,05g – [HCHO] = 600 ppm – 20%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	120 000 h <sup>-1</sup>	100%	à 20 °C [21]
		240 000 h <sup>-1</sup>	83%	
		360 000 h <sup>-1</sup>	70%	
Au/CeO <sub>2</sub>		120 000 h <sup>-1</sup>	79%	
		240 000 h <sup>-1</sup>	58%	
		360 000 h <sup>-1</sup>	22%	
Ag/CeO <sub>2</sub>		120 000 h <sup>-1</sup>	70%	
		240 000 h <sup>-1</sup>	60%	
		360 000 h <sup>-1</sup>	30%	
0,85Au/ZrO <sub>2</sub> -nanocomposite	0,2g – [HCHO] = 90 mg.m <sup>3</sup>	52 000 mL.h <sup>-1</sup> 1.g <sup>-1</sup>	52°C / 157°C	T <sub>10</sub> / T <sub>100</sub> [24]
0,73Au/ZrO <sub>2</sub> -nanocomposite			52°C / 230°C	
0,06Au/ZrO <sub>2</sub> -nanocomposite			60°C / 260°C	
ZrO <sub>2</sub> -nanocomposite			267°C / 287°C	
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25g – [HCHO]	34 000 h <sup>-1</sup>	0%	à 25°C [25]
0,25Au/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 80 ppm –		41%	
0,50Au/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> –		90%	
1Au/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100mL/min – RH=50%		100%	
	RH = 0%		88%	
	RH = 25%	90%		
	RH = 75%	100%		
1Au/ZrO <sub>2</sub> -110	50 mg - 100mg	60.000 h <sup>-1</sup> 1.mL.g <sup>-1</sup>	91°C	T <sub>50</sub>
1Au/ZrO <sub>2</sub> -200	quartz – [HCHO]		70°C	T <sub>90</sub>
1Au/ZrO <sub>2</sub> -300	= 3000 ppm		77°C / 130°C	T <sub>50</sub> / T <sub>90</sub>
1Au/ZrO <sub>2</sub> -450	60 – 140°C		N.D. (<5% à 140°C)	
0,25Au/ZrO <sub>2</sub> -200	50 mg - 100mg		20%	[26]
0,5Au/ZrO <sub>2</sub> -200	quartz – [HCHO]	40%	à 60°C	
1Au/ZrO <sub>2</sub> -200	= 3000 ppm	75%		
2Au/ZrO <sub>2</sub> -200	60°C	75%		
4Au/ZrO <sub>2</sub> -200		92%		
1Au/SiO <sub>2</sub> -Air	0,1g – [HCHO] =	60.000 h <sup>-1</sup> 1.mL.g <sup>-1</sup>	43%	à 25°C [27]
1Au/HZSM-5-Air	80 ppm – RH =		39%	
1Au/SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	50% -		100%	
1Au/HZSM-5-H <sub>2</sub>	100mL/min Après 30 min		100%	

## Chapitre I

1Au/SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	0,1g – [HCHO] =	600.000 h <sup>-1</sup>	80 à 46%	à 25°C en	
1Au/HZSM-5-H <sub>2</sub>	80ppm – RH = 50%	<sup>1</sup> .mL.g <sup>-1</sup>	43 à 23%	100min	
Au-HAP-200			100%		
Au-HAP-400			95%		
Au-HAP-600			50%		
Au/FAP-200	[HCHO] = 80ppm		99%		
Au/FAP-400	- 100mL/min	30.000 h <sup>-1</sup>	92%	à 25°C	[28]
Au/FAP-600			5%		
Au/CeO <sub>2</sub> /HAP-200			99%		
Au/CeO <sub>2</sub> /HAP-400			97%		
Au/CeO <sub>2</sub> /HAP-600			96%		
2,5 Au/FeA (dispersion-précipitation)	0,1 g - [HCHO] = 450 ppm -	30.000 h <sup>-1</sup>	40°C	T <sub>50</sub>	[29]
2,5 Au/FeB (précipitation)	50mL/min		N.D.		
FeOx	0,2g -		215°C		
0,73Au/Fe-O	180mL/min -	54.000 h <sup>-1</sup>	210°C		
2,52Au/Fe-O	[HCHO] = 6.25	<sup>1</sup> .mL.g <sup>-1</sup>	103°C	T <sub>50</sub>	[30]
4,85Au/Fe-O	mg/m <sup>3</sup> (~5ppm)		53°C		
7,10Au/Fe-O			39°C		
Au/FeO <sub>x</sub> -C200	0,19g - [HCHO]		11		
Au/FeO <sub>x</sub> -C300	= 80ppm - RH =	34.000 h <sup>-1</sup>	5	μmol.g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	[31]
Au/FeO <sub>x</sub> -C400	50% - 100mL/min		2		
MnO <sub>2</sub> -synthèse 1h (S1)			0		
MnO <sub>2</sub> -synthèse 3h (S2)			22,3		
MnO <sub>2</sub> -synthèse 4h (S3)	0,1g – [HCHO] = 200 ppm – 50	30.000 gcat <sup>-1</sup>	30,6	à 25°C	[32]
Au/MnO <sub>2</sub> -S1	mL/min	<sup>1</sup> h <sup>-1</sup>	27,2		
Au/MnO <sub>2</sub> -S2			49,2		
Au/MnO <sub>2</sub> -S3			59,2		
3DOM 0,56Au/CeO <sub>2</sub>	0,2g – [HCHO] = 8ppm	66.000 h <sup>-1</sup> <sup>1</sup> .mL.g <sup>-1</sup>	25°C / 75°C	T <sub>30</sub> / T <sub>100</sub>	[33]
CeO <sub>2</sub>	Batch – 0,15g -		0%		
1,8Au-CeO <sub>2</sub>	[HCHO] = 100ppm - 1h	-	90%	à 25°C	[34]
0 Au/CeO <sub>2</sub> (300)			223°C		
0,26 Au/CeO <sub>2</sub> (300)			168°C		
0,34 Au/CeO <sub>2</sub> (300)			148°C		
0,70 Au/CeO <sub>2</sub> (300)	0,2g – [HCHO] =	32.000 h <sup>-1</sup>	105°C	T <sub>90</sub>	[35]
0,78 Au/CeO <sub>2</sub> (300)	8 ppm	<sup>1</sup> .mL.g <sup>-1</sup>	102°C		
0,85 Au/CeO <sub>2</sub> (300)			97°C		
0,78 Au/CeO <sub>2</sub> (400)			108°C		
0,78 Au/CeO <sub>2</sub> (700)			210°C		

## Chapitre I

1Au/CeO <sub>2</sub> déposition- précipitation avec urée	0,25g – [HCHO] = 80ppm – RH =	34.000 h <sup>-1</sup>	100%	à 25°C	[36]
1Au/CeO <sub>2</sub> déposition- précipitation avec NaOH	50% - 100mL/min		40°C / 50°C	T <sub>50</sub> / T <sub>90</sub>	
1Au/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 mg – [HCHO]	600.000 h <sup>-1</sup> 1.mL.g <sup>-1</sup>	88 à 85 %	à 25% en 120min	[37]
1Au/CeO <sub>2</sub>	= 80 ppm – RH =		32 à 28%		
1Au/FeO <sub>x</sub>	50 % -		17 à 13%		
1Au/SiO <sub>2</sub>	100mL/min		79 à 46%		
1Au/HZSM-5			44 à 29%		
2Au/CeO <sub>2</sub>		51.000 h <sup>-1</sup>	100%	à 100°C	[38]
2Au/TiO <sub>2</sub>			100%	à 250°C	
2Au/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0,2g – 170mL/min -		100%	à 165 °C	
2Au/CeO <sub>2</sub> -non calciné			100%	à 80°C	
2Au/TiO <sub>2</sub> -non calciné			100%	à 230°C	
2D 1Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,1g – [HCHO] = 200 ppm – 40mL/min	55.000h <sup>-1</sup>	52,1%	à 25°C	[41]
2D 1Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> (7:3)			50,0%		
2D 1Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> (3:7)			45,5%		
2D 1Au/CeO <sub>2</sub>			29,9%		
3DOM 1,38 Au/CeO <sub>2</sub>			56°C		
3DOM 2,12 Au/(5,9:1)CeO <sub>2</sub> - Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			45°C		
3DOM 2,15 Au/(4,1:1)CeO <sub>2</sub> - Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			39°C		
3DOM 2,26 Au/(2,5:1)CeO <sub>2</sub> - Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			35°C		
3DOM 2,22 Au/(1:1.2)CeO <sub>2</sub> - Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			47°C		
3DOM 1,99 Au/(1 :3,2)CeO <sub>2</sub> - Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,2g – [HCHO] = 8ppm	15.000 h <sup>-1</sup> 1.mL.g <sup>-1</sup>	54°C	T <sub>90</sub>	[42]
3DOM 0,48 Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			90°C		
3DOM 1Au/(2,5:1)CeO <sub>2</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			86°C		
3DOM 2Au/(2,5:1)CeO <sub>2</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			70°C		
3DOM 3Au/(2,5:1)CeO <sub>2</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			35°C		
3DOM 4Au/(2,5:1)CeO <sub>2</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			44°C		
3DOM 3 wt% Au/(2,5:1)CeO <sub>2</sub> - Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 80 nm			34°C		
3DOM 3 wt% Au/(2,5:1)CeO <sub>2</sub> - Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 130 nm			44°C		
3DOM 3 wt% Au/(2,5:1)CeO <sub>2</sub> - Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 24 nm			51°C		

## II.2) Oxydation catalytique du HCHO à l'aide d'oxyde de métaux de transition

Les catalyseurs à base de métaux nobles évoqués précédemment sont certes très efficaces, et ce à température ambiante pour certains, mais sont relativement coûteux. Dans le but de réduire le coût des différents catalyseurs, la tendance actuelle porte les recherches vers l'utilisation de métaux plus abondants et donc moins onéreux, notamment les métaux de transition.

Dans le cas de l'oxydation catalytique du HCHO, plusieurs métaux de transition, sous forme oxyde principalement ont été étudiés. L'utilisation d'oxydes de nickel [44] de cérium [45] [46], de cobalt [47] [48] [49] et de manganèse [50] [51] [52] est reportée dans la littérature. Les performances de plusieurs oxydes de métaux ont été comparées [53] (cf. **Tableau I.3**). Parmi eux les oxydes de manganèse  $MnO_2$  possèdent les meilleures propriétés catalytiques et semblent donc être un très bon candidat pour l'oxydation catalytique du HCHO. La première étude présentant l'utilisation de cet oxyde est parue en 2001 par Y. Sekime *et al.* [50]. Les oxydes de manganèse sont utilisés aussi pour leur faible volatilité et toxicité pour l'homme. Le manganèse possède trois états d'oxydation (+II, +III et +IV). De ces trois états d'oxydation découle un grand nombre de structures cristallographiques avec une ou plusieurs valences ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  –  $MnO_2$ ,  $Mn_5O_8$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $MnO$ , ...). Il est possible d'obtenir différentes structures d'oxyde de manganèse à travers différents traitements thermiques sous différentes atmosphères et pressions **Figure I.3** [54].



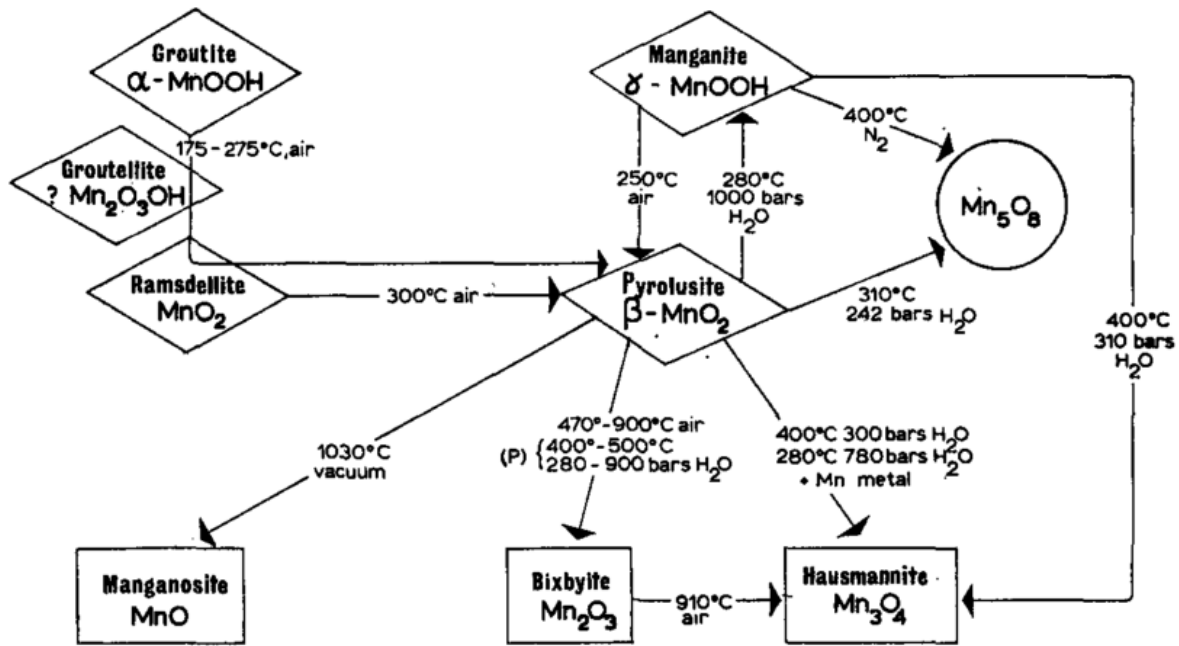


Figure I.3 : Schémas représentant les modifications de phase en fonction des températures et pressions de traitement tiré de [54]

*Mécanisme d'oxydation du HCHO par l'oxyde de manganèse birnessite*

S. Selvakumar *et al.* [55] proposent une étude ToF-SIMS et SPX de l'oxydation catalytique du HCHO par la birnessite. Dans un premier temps, le HCHO s'adsorbe à la surface du manganèse. L'oxydation partielle du HCHO adsorbé par la réduction du manganèse permet la formation de plusieurs intermédiaires réactionnels : des formiates (mono – bi denté ou ponté), le dioxyméthylène, le méthoxy ou des carbonates. L'oxydation de ces intermédiaires réactionnels en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>O est considérée comme l'étape limitante de la réaction d'oxydation du HCHO. L'oxydation est effectuée par les espèces actives d'oxygène provenant des oxydes de manganèse. En effet, lors de la réaction, S. Selvakumar *et al.* ont montré que le degré d'oxydation moyen (DOM) du manganèse baisse jusqu'à 2,6, en accord avec la formation de la phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Améliorer l'abondance ou la mobilité de ces espèces oxygène actives est donc un paramètre clé pour améliorer les propriétés des catalyseurs. La désorption des espèces en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O permet la libération des sites actifs. Cependant, à basse température, la forte adsorption du HCHO peut aussi intervenir. Ainsi, les sites actifs seront de moins en moins libres d'accès.

### *Effet du degré d'oxydation moyen (DOM) du Mn*

John Quiroz *et al* [51] ont montré qu'un traitement acide d'un échantillon de  $Mn_3O_4$  permettait d'augmenter le DOM du manganèse par réaction de dismutation du  $Mn_3O_4$  (DOM 2,8) en  $Mn_5O_8$  (DOM 3,4). Ce traitement a également permis la création d'une mésoporosité améliorant la surface spécifique du catalyseur. Les catalyseurs traités à l'acide se sont révélés plus performants dans l'oxydation catalytique du HCHO. Ainsi un haut degré d'oxydation du Mn est nécessaire pour convertir efficacement le formaldéhyde en  $CO_2$  et en  $H_2O$ . Cependant, d'autres caractéristiques du catalyseur sont capables d'influencer leurs propriétés dans l'oxydation totale du formaldéhyde.

### *Effet de la morphologie*

B. Bai *et al.* [56] proposent une étude propose la synthèse de 3D  $MnO_2$  mésoporeux à l'aide d'un gabarit KIT-6. Les auteurs comparent ensuite ces performances avec deux  $MnO_2$  de phases différentes ( $\alpha$  et  $\beta$ ) sous forme de nanotubes. La structure en 3D (de la phase  $\beta$ ) permet d'obtenir de meilleures propriétés catalytiques, avec une conversion totale du HCHO à  $130^\circ C$ , alors que les phases  $\alpha$  et  $\beta$  sous forme de nanotubes convertissent la totalité du HCHO à  $140$  et  $180^\circ C$  respectivement. B. Bai *et al.* attribuent les meilleures performances à plusieurs paramètres : une plus grande proportion de  $Mn^{4+}$ , une surface spécifique plus importante, ainsi qu'un volume poreux ordonné permettant une bonne adsorption et diffusion des réactifs et produits de réaction au sein du catalyseur.

### *Effet de la cristallinité*

Un des paramètres permettant de modifier les propriétés catalytiques est la cristallinité des oxydes de manganèse. M. Wang *et al.* [57] ont synthétisé des oxydes de manganèses mésoporeux par précipitation de  $KMnO_4$  avec de l'acide oxalique suivi d'un traitement  $NaBH_4$  à température ambiante. Trois catalyseurs sont étudiés, un catalyseur parfaitement cristallisé, un amorphe et un partiellement cristallisé. Les résultats catalytiques montrent que l'échantillon partiellement cristallisé possède les meilleures propriétés catalytiques, provoqué par une meilleure surface spécifique, des états de valences multiples ( $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  and  $Mn^{4+}$ ) et une importante quantité d'oxygène de surface actif. Les auteurs proposent d'ailleurs un mécanisme où le couple redox  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  est au centre redox et les espèces oxygènes actives comme agent d'oxydation.

### *Effet de l'intercalation d'un cation*

Comme déjà énoncé précédemment (avec le dépôt d'au sur support réductible), la présence de lacunes en oxygène dans un oxyde de métal de transition permet d'accroître les

performances catalytiques. J. Wang *et al.* [58] ont synthétisé une birnessite avec différentes proportions de lacunes de Mn. Ces lacunes sont créées en modifiant le ratio  $\text{KMnO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_4$  durant la synthèse redox. Plus le ratio est faible, plus les lacunes sont importantes, et meilleurs sont les résultats catalytiques ( $T_{90}$  passe de 107 à 96°C en présence d'eau). En outre, les lacunes permettent l'insertion d'ion  $\text{K}^+$  qui favorise la création d'espèces oxygènes actifs adsorbées à la surface par affaiblissement des liaisons K-O-Mn. Ces oxygènes adsorbés sont plus facilement réductibles et plus actifs pour l'oxydation du HCHO. De plus le potassium permet d'accroître la réactivité des oxygènes de surface qui réagiront avec l'eau pour régénérer les  $-\text{OH}$  de surface permettant une oxydation en continu du HCHO [59]. Selon le type de cation inséré ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) les effets sont différents [60]. L'ajout de  $\text{Fe}^{3+}$  conduit par exemple à une birnessite avec un fort rapport  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  provoqué par la forte valence du Fe comparé aux autres cations. Ce catalyseur présente cependant la plus grande proportion d'hydroxyle de surface provoqué par la forte teneur en oxygène insaturé causé par  $\text{Mn}^{3+}$ .

L'insertion de manganèse ionique ( $\text{Mn}^{3+/4+}$ ) est aussi possible dans d'autres oxydes de métaux de transitions ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  [61] -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [62] [63]) et permet d'enrichir le nombre d'espèces d'oxygène adsorbé, d'obtenir une réductibilité à plus basse température, améliorant ainsi les propriétés d'oxydation.

### *Les oxydes de Mn supportés*

L'intérêt d'utiliser un support sur lequel les oxydes de manganèse seront déposés est multiple comme l'apport de nouvelles fonctions au catalyseur (acide/basique/absorbante, etc.) ou alors une plus grande stabilité des oxydes de manganèse. Ainsi des espèces de manganèse ont été déposées sur du carbone [64] [65], de l'alumine [66], des fibres de polyester [67] ou de la silice de type SBA-15 [52].

Le dépôt sur des fibres de charbon actif proposé par J. Miyawaki *et al.* [64] permet de doubler la capacité d'élimination du formaldéhyde à température ambiante avec une teneur de 5% en manganèse comparé aux fibres seules. Cette amélioration s'explique par la synergie entre la capacité d'adsorption du HCHO des fibres de charbon actif et aux propriétés d'oxydation des nanoparticules de  $\text{MnO}_x$  déposées. J. Miyawaki *et al.* montrent d'ailleurs qu'au-delà de cette teneur, un blocage de la porosité du support peut expliquer la perte de performance de ces catalyseurs.

L'étude de différents paramètres de synthèse (méthode de dépôt, teneur en manganèse et température de calcination) pour le dépôt d'oxyde de manganèse sur le support SBA-15 a été étudiée par R. Averlant *et al.* [52]. Les auteurs montrent que le DOM du Mn est un

paramètre important à prendre en compte. En effet la calcination à 600°C entraîne la formation de la phase  $Mn_2O_3$  possédant un DOM du Mn plus faible (3). Ce catalyseur présente des propriétés catalytiques beaucoup plus faibles que les autres catalyseurs avec un DOM du Mn proche de 4 (+50°C sur le  $T_{90}$ ). De plus les catalyseurs obtenus possèdent des propriétés catalytiques légèrement inférieures à celle de leur référence Pt/TiO<sub>2</sub>, reconnue pour être le meilleur catalyseur d'oxydation du HCHO.

L'utilisation de métaux de transition pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde est en plein essor. Parmi les différents métaux, le manganèse se démarque et est présent dans environ 70% des articles cités ici. Il a été démontré que plusieurs paramètres influençaient les propriétés catalytiques telles que le DOM du Mn, la cristallinité, l'insertion de cation ou encore supporter l'oxyde de métal. Ce dernier paraît prometteur, car il y est possible de combiner la fonction catalytique du manganèse avec de possible fonction d'adsorption liée au support. De plus réussir à stabiliser les espèces manganèse est un paramètre important afin obtenir un catalyseur efficace dans le temps.

**Tableau I.3 : Tableau récapitulatif des propriétés catalytiques en oxydation du HCHO en CO<sub>2</sub> reporté dans la littérature pour les catalyseurs à base de métaux de transition**

Catalyseurs	Conditions	GHSV / VHSV	$T_{50-90}$ (°C) ou %conv à T	Ref
NiO massif 1 lavage NaOH			63%	
NiO massif 3 lavage NaOH	[HCHO] = 60ppm – [O <sub>3</sub> ] = 60ppm – O <sub>2</sub> 21% /Ar	60 000 mL.g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	63%	[44]
NiO massif	100 mL/min		62%	
NiO réplique SBA-15			87%	
NiO réplique KIT-6			95%	
NiO réplique KIT-6	+ RH = 50%		100%	
CeO <sub>2</sub>			310°C	
1% Eu/Ce			290°C	
2% Eu/Ce	[HCHO] = 50 ppm	30 000 mL.h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	225°C	[45]
4% Eu/Ce			120°C	
8% Eu/Ce			180°C	
Ce6/AC			84%	
Cu4Ce6/AC			93%	
Cu3Ce6/AC	20g – [HCHO] = 120 ppm –		95%	[46]
Cu2Ce6/AC	6% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5000 h <sup>-1</sup>	93%	
Cu1Ce6/AC	500mL/min		93%	
Cu0,5Ce6/AC			93%	
Cu6/AC			87%	
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	RH = 50%	60 000 mL.h <sup>-1</sup>	180°C	[47]

## Chapitre I

Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Réduit	25%O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	1	70°C		
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -cube			138°C		
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -sheet	0,1g – 100mL/min – [HCHO] = 100ppm	69 000 h <sup>-1</sup>	118°C	T <sub>90</sub>	[48]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -rod			102°C		
NH <sub>3</sub> -Co			122		
KOH-Co			118		
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> -Co	0,1g – 100ml/min – [HCHO] = 100ppm	69 000 h <sup>-1</sup>	115	T <sub>90</sub>	[49]
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Co			108		
KHCO <sub>3</sub> -Co			85		
PC/AHC-Co			86		
MnO <sub>2</sub> /charbon actif	[HCHO] = 1ppm 0,03-0,06 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	-	-	-	[50]
MnOx précipitation sans surfactant (WSC)			200°C		
MnOx précipitation (SC)	0,2g – [HCHO] = 500ppm	-	165°C	T <sub>100</sub>	[51]
MnWSC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10M			160°C		
MnSC- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10M			145°C		
20%-imprégnation voie humide-200			135°C		
40%- imprégnation voie humide -200			121°C		
15%- imprégnation voie deux solvants (2S) -200	0,2 g – [HCHO] = 120 ppm – 100 mL/min	-	144°C	T <sub>90</sub>	[52]
15%-2S-400			152°C		
15%-2S-600			190°C		
30%-2S-200			127°C		
40%-2S-200			130°C		
Ag <sub>2</sub> O		50 ppm	0,05		
MnO <sub>2</sub>		70 ppm	0,1		
TiO <sub>2</sub>		160 ppm	0,07		
CeO <sub>2</sub>		300 ppm	0,075		
CoO		300 ppm	0,075		
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		350 ppm	0,08		
PdO	0,5 g – 25°C	350 ppm	0,07	Sélectivité en CO <sub>2</sub> (%)	[53]
WO <sub>3</sub>		450 ppm	0,07		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		600 ppm	0,08		
CuO		600 ppm	0,07		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		700 ppm	0,07		
ZnO		700 ppm	0,07		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		750 ppm	0,06		
3D-MnO <sub>2</sub>	0,2g – 100mL/min –	30 000 mL.g <sup>-1</sup>	130°C	T <sub>100</sub>	[56]

## Chapitre I

Alpha-MnO <sub>2</sub>	[HCHO] = 400ppm	<sup>1</sup> .h <sup>-1</sup>	140°C		
Beta-MnO <sub>2</sub>			180°C		
MnOx amorphe			36% à 20%		
MnOx partiellement cristallisé	52L/min [HCHO] = 1ppm - 2g	60 000 h <sup>-1</sup>	63 à 21%	à 25°C en 420min	[57]
MnO <sub>2</sub> cristallisé			37 à 22%		
MnOx Mn-lacunaire - 1 (0,4g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O)			107°C		
MnOx Mn-lacunaire - 2 (0,8 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O)	0,1g – RH = 80% - [HCHO] = 40ppm - 200mL/min	60 000 mL.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	102°C	T <sub>90</sub>	[58]
MnOx Mn-lacunaire - 3 (1,8 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O)			96°C		
K <sup>+</sup> isoler / MnO <sub>2</sub>	0,1 g – RH = 45% - [HCHO] = 200ppm – 200 mL/min	120 L.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	131°C		
K <sup>+</sup> localiser / MnO <sub>2</sub>			98°C	T <sub>90</sub>	[59]
K-Birnessite			24%		
Mg-Birnessite	Batch – 0,05 g – [HCHO] =		1%		
Ca-Birnessite	200 ppm – 25°C	-	10%	à 25°C	[60]
Fe-Birnessite			6%		
MnOx			90°C		
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			105°C		
CoMn(3/1) Acide citrique	-	-	100°C	T <sub>100</sub>	[61]
CoMn(3/1) Co-précipitation			75°C		
Mn0 substitution			336°C		
Mn0,2 substitution			317°C		
Mn0,5 substitution	0,1 g – 100mL/min –		266°C		
Mn1,0 substitution	0,15% vol HCHO/air	-	231°C	T <sub>90</sub>	[62]
12%Mn-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> impregnation			398°C		
Mn0,5 substitution - 200			-		
Mn0,5 substitution - 300			248°C		
Mn0,5 substitution - 400	0,05 g – 100mL/min – 0,15% vol HCHO/air	-	244°C	T <sub>90</sub>	[63]
Mn0,5 substitution - 500			250°C		
Mn0,5 substitution - 600			329°C		

## Chapitre I

5% Mn/nanofibre de carbone	0,05g – [HCHO] = 200ppm	-	-	-	[64]
2% Mn/nanofibre de carbone	- RH = 90% - 10mL/min				
Charbon actif			10%	Après 500 min	
MnOx/charbon actif	RH = 50% - [HCHO] = 10ppm – 1 L/min	65 000.h <sup>-1</sup>	60%	Après 1200 min	[65]
MnOx/Charbon actif - méthanol			95%		
18,2% Mn / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			200°C		
0,4 %Pd - 18,2% Mn / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,68 g <sub>HCHO</sub> .m <sup>-3</sup> 200ml/min	-	60°C	T <sub>50</sub>	[66]

### II.3) Le cas de l'eau lors de l'oxydation catalytique du HCHO

L'eau est un paramètre important dans le traitement de l'air d'intérieur. Dans la plupart des cas, l'humidité relative d'une pièce à traiter est comprise entre 40 et 60% et cette eau doit être prise en compte dans les différents tests catalytiques afin de se placer dans des conditions proches des conditions réelles. Les performances catalytiques des différents matériaux en présence d'eau sont répertoriées dans le **Tableau I.4**.

#### *Eau en compétition d'adsorption avec le formaldéhyde*

Z. Wang *et al.* [68] ont étudié l'impact de la présence d'humidité durant le test d'oxydation du HCHO. Dans le cas de catalyseur Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, plus la teneur en eau est importante, plus la conversion en CO<sub>2</sub> baisse (de 50% de conversion avec une humidité relative de 20% à 37% avec une humidité relative de 87%). Cette décroissance est probablement due aux propriétés hydrophiliques du support  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La compétition d'adsorption entre le HCHO et les vapeurs d'eau deviennent de plus en plus importantes avec les teneurs élevées en eau et l'exposition du HCHO au site actif en est diminuée. Z. Wang *et al.* ont aussi étudié l'effet de l'eau sur différents catalyseurs à base de métaux de transitions. Les catalyseurs testés sont Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub> et CuO-MnO<sub>2</sub>. Dans les deux cas, l'activité du catalyseur en présence d'eau diminue au cours du temps. Le catalyseur CuO-MnO<sub>2</sub> présente une bonne capacité d'élimination du HCHO avec les teneurs élevées en humidité alors que dans le cas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub>, l'humidité relative optimale est à 50%. La différence de comportement entre les deux catalyseurs peut être liée à leur propriété hydrophobique ou hydrophilique. Cependant, les mécanismes en présence restent difficiles à cerner.

D'autres études ont été réalisées sur des oxydes de manganèse par M.A. Sidheswaran *et al.* [69], et oxydes mixtes de manganèse-cérium par X. Tang *et al.* [70]. Dans les deux cas, les auteurs présentent une baisse des propriétés catalytiques (environ 5% de perte) en présence d'une forte concentration en eau (humidité relative > à 90%) attribuée à la compétition d'adsorption entre le HCHO et l'eau évoquée précédemment.

#### *L'eau : génératrice d'hydroxyle bénéfique pour l'oxydation du HCHO*

M. Flytzani *et al.* [14] proposent la synthèse de cluster Pt-Na-OH contenant une importante quantité d'hydroxyle de surface pour la réaction d'oxydation catalytique du HCHO. M. Flytzani *et al.* proposent un mécanisme réactionnel impliquant l'oxydation des intermédiaires réactionnels adsorbés à la surface par les hydroxydes de surfaces ( $-HCOO + -OH \rightarrow H_2O + CO_2$ ). Cette voie d'oxydation serait préférable à la voie d'oxydation présentée par H.Chen *et*



*al.* [10]. La création de ces hydroxyles est possible par l'apport d'eau dans le flux gazeux et la présence d'oxygène de surface [O]<sub>s</sub> ([O]<sub>s</sub> + H<sub>2</sub>O → 2 -OH). La création en continu de ces hydroxyles permet au catalyseur de conserver sa forte activité dans le temps. M. Flytzani *et al.* ont donc montré l'importance de ces hydroxyles de surface et l'implication de l'eau dans la réaction d'oxydation du HCHO.

Plusieurs auteurs confirment ses résultats comme dans le cas de catalyseurs Pt/TiO<sub>2</sub> [71], Pd/TiO<sub>2</sub> [72], Pt ou Pd / HZ [73], Pt/FeO<sub>x</sub> [74], Au/FeO<sub>x</sub> [31], d'oxyde de manganèse supporté sur du polyéthylène téréphtalate (PET) [67], ou des birnessites dopées avec des cations [58] [75].

L'étude d'un mécanisme réactionnel prenant en compte l'eau dans la réaction d'oxydation du HCHO en CO<sub>2</sub> à la surface d'oxyde de manganèse (birnessite) a été proposée par J. Wang *et al.* [76]. Comme observé précédemment, une teneur en eau trop élevée diminue la conversion en CO<sub>2</sub>. Grâce à une étude infrarouge, les auteurs comparent l'effet d'un flux d'oxygène avec ou sans eau sur un catalyseur déjà saturé en formiate et carbonate. Avec le flux d'oxygène, aucune modification des espèces adsorbées à la surface n'est observée tandis qu'avec le flux O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, les signaux liés aux HCOO<sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>-</sup> disparaissent au fur et à mesure de l'analyse. Un mécanisme en quatre étapes est donc proposé proposée par J. Wang *et al.* (**Figure I.4**) : 1. L'adsorption du formaldéhyde sur la birnessite favorisée par les liaisons hydrogène entre le formaldéhyde et les hydroxyles de surface. 2. Oxydation du HCHO adsorbé par les groupements hydroxyles en formiate (ponté) et en carbonate (monodenté ou ponté). 3. Régénération des -OH de surface grâce à la réaction entre des oxygènes actifs et l'eau (O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O → 2 -OH). 4. Désorption des carbonates, formiates de la surface de la birnessite en CO<sub>2</sub> stimulé par la compétition d'adsorption avec l'eau.

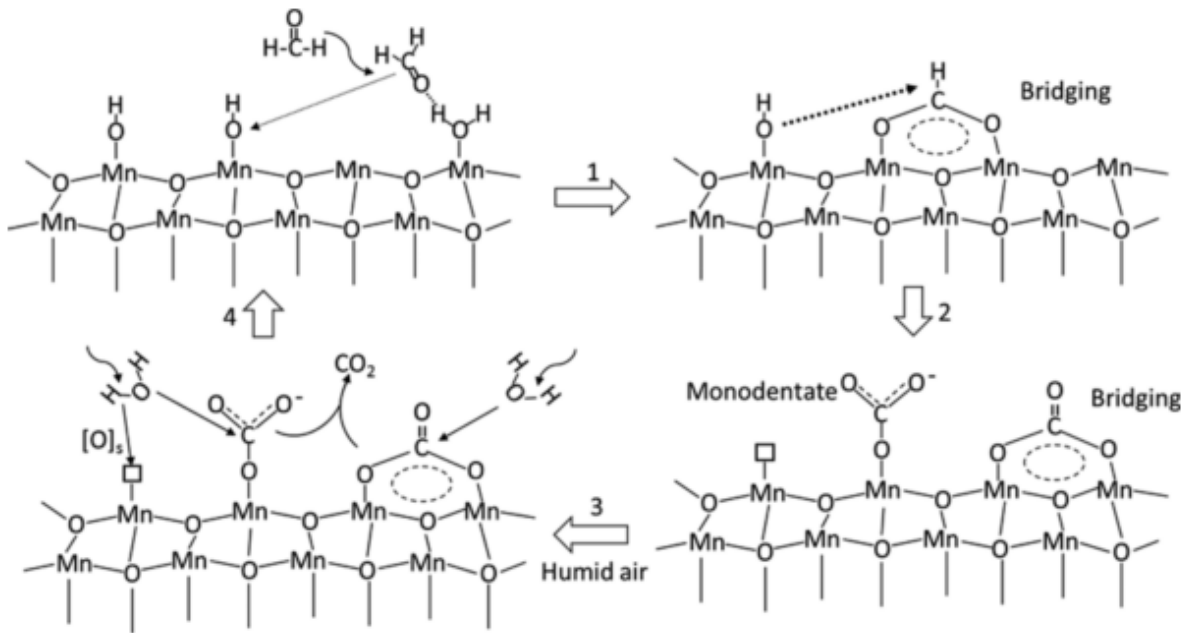


Figure I.4 : Mécanisme réactionnel de l'oxydation du HCHO à la surface de la birnessite à température ambiante proposé par [76]

### Conclusion

L'ajout d'une humidité dans le test catalytique peut entraîner une baisse ou une amélioration de la conversion du HCHO en CO<sub>2</sub>. De manière générale, une désactivation ou une activité moins importante est observée pour les hautes teneurs en eau (humidité relative > 90%) provoquée par une compétition d'absorption entre l'eau et le HCHO. Cependant, l'eau permet de créer des hydroxyles actifs dans l'oxydation du HCHO. Dans des conditions optimales (humidité relative = 50% dans la plupart des cas) l'eau peut intervenir et favoriser le mécanisme d'oxydation des espèces adsorbées et aussi permettre une régénération des hydroxyles de surfaces du catalyseur qui sont normalement consommés durant la réaction.

**Tableau I.4 : Tableau récapitulatif des propriétés catalytiques en oxydation du HCHO en CO<sub>2</sub> en présence d'eau reporté dans la littérature**

Catalyseurs	Conditions	Teneur en eau		Activités	Ref.
Au/FeO <sub>x</sub> -C200	0,19 g - [HCHO] = 80 ppm 100mL.min <sup>-1</sup> air - GHSV = 34 000h <sup>-1</sup>	0%	0,21	μmol.s <sup>-1</sup> .g <sub>(Au)</sub> <sup>-1</sup>	[31]
		25%	7,55		
		50%	10,78		
		75%	9,7		
MnO <sub>2</sub> birnessite	0,1 g – 30-140°C [HCHO] = 40 ppm 200 mL.min <sup>-1</sup> air	80%	T <sub>50</sub> = 53°C		[58]
δ-MnO <sub>2</sub> /PET	[HCHO] 0,6mg.m <sup>-3</sup> GHSV = 17 000 h <sup>-1</sup>	0%	65%	Après 10h	[67]
		30%	75%		
		50%	94%		
		80%	89%		
0,5 Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GHSV = 125 000 h <sup>-1</sup> 25°C	20%	50%	Après 15h	[68]
		30%	50%		
		40%	45%		
		49%	43%		
		61%	44%		
		80%	40%		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnO <sub>2</sub>		87%	37%		
		20%	6%		
		50%	5%		
CuO-MnO <sub>2</sub>		80%	5%		
		20%	15%		
		50%	20%		
MnO <sub>2</sub>	[HCHO] = 150-200 ppm	74%	22%		
		>90%	~80%	Après 100h	[69]
MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	[HCHO] = 580 ppm – 100°C GHSV = 21 000 mL.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	25-30%	85-90%		
		0%	100%		[70]
0,1% Pt/TiO <sub>2</sub>	[HCHO] = 10 ppm GHSV = 80 000 h <sup>-1</sup> 25°C	92%	95%		
		0%	45,2%		
		25%	~100%	Après 10h	[71]
		50%	~100%		
0,1% Pd-TiO <sub>2</sub> /Déposition-précipitation	0,5 g - T.A. [HCHO] = 10 ppm 1L.min <sup>-1</sup> 120 000 mL.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	75%	~97%		
		97.5%	95,6%		
		0%	54,5 %		
		25%	78,5 %	Après 10h	[72]
		50%	>95%		
		75%	>95%		
		97,5%	>95%		

## Chapitre I

		0	<0,1		
		50%	<0,1		
Pt/HZ		0	60		
		50%	100		
Pd/HZ	[HCHO] = 70 ppm 25°C	0	20	à 25°C	[73]
		50%	96		
Ag/HZ		0	<0,1		
		50%	<0,1		
Pt/SiO <sub>2</sub>		0	90		
		0%	85%		
Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2 g – 25°C [HCHO] = 400 ppm GHSV = 60 000 h <sup>-1</sup>	3% (vapeur d'eau)	100%		[74]
		0%	-		
		33%	85%		
MnO <sub>2</sub> Birnessite	0,05 g [HCHO] = 10ppm 300 mL.min <sup>-1</sup> GHSV = 180 000 h <sup>-1</sup> T.A.	65%	85%		[76]
		92%	65%		

### **III) Stratégie de thèse**

#### **III.1) Choix des catalyseurs : MnO<sub>x</sub>/SBA-15 par infiltration à l'état fondu**

Comme évoqué précédemment, il est intéressant de synthétiser des matériaux à base d'oxyde de manganèse supporté pour l'oxydation catalytique du HCHO à basse température. Cependant, les choix du support et de la méthode de synthèse sont aussi importants.

##### *III.1.1) Choix du support : SBA-15*

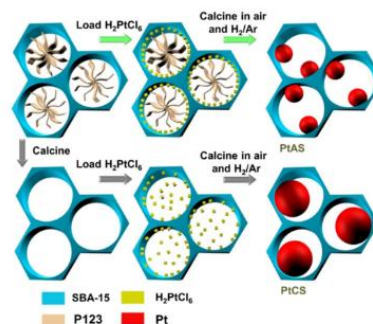
Parmi les différents supports, la SBA-15 a été choisie pour plusieurs raisons : sa morphologie – sa résistance – sa versatilité. En effet la SBA-15 est un support mésoporeux ordonné uniforme avec une grande surface spécifique et un important volume poreux [77]. De par sa synthèse en milieu acide, le matériau possède des pores interconnectés à l'aide de microspores contrairement aux autres silices de types MCM-41 par exemple [78]. Cette morphologie avec de longs tuyaux interconnectés peut permettre une grande diffusion des différents réactifs et produits à l'intérieur du catalyseur. Ce support est un matériau très résistant aux hautes températures ainsi qu'aux traitements acides. De plus, la taille des canaux et l'épaisseur des parois étant contrôlables par les différents paramètres de synthèse [77] ainsi que la fonctionnalisation de surface [79] possible grâce au recouvrement des parois par les hydroxyles de surface rendent le support très versatile dans son utilisation.

De plus ce support a déjà été utilisé dans la réaction d'oxydation catalytique du HCHO en étant associé à différents métaux précieux (Pt [80] et Ag [81] [82]) qui mettent en avant les propriétés d'adsorption du support SBA-15. L'étude de catalyseur avec des métaux de transition (oxyde de manganèse) supportés sûr de la SBA-15 pour la réaction d'oxydation catalytique du HCHO a déjà été menée à l'UCCS. R. Averlant *et al.* [52] ont analysé plusieurs paramètres sont analysés tels que la méthode d'imprégnation, la teneur en manganèse, la température de calcination. Ces études présentent des catalyseurs MnO<sub>x</sub>/SBA-15 possédant des propriétés comparables aux catalyseurs Pt-TiO<sub>2</sub>. Un degré d'oxydation proche de 4 et une grande dispersion des espèces Mn sont nécessaires pour obtenir de grande performance catalytique. R. Averlant *et al.* [52] n'ont cependant pas réussi à infiltrer les espèces manganèses à l'intérieur de la mésoporosité de la SBA-15, le confinement des nanoparticules d'oxyde de manganèse permettrait d'accroître la dispersion et la stabilité des espèces actives.

*III.1.2) Choix de la méthode de synthèse : Infiltration à l'état fondu (MI – Melt infiltration)*

Afin de réussir l'infiltration des espèces manganèses, nous nous sommes concentrés sur une autre méthode de synthèse. Récemment, Y. M. Wang *et al.* [83] proposent une nouvelle méthode d'infiltration : le broyage à l'état solide. Cette méthode consiste à broyer le précurseur directement avec le support puis de calciner l'ensemble. L'énergie apportée par le broyage est suffisante pour faire fondre le précurseur et lui permettre de l'infiltrer dans la porosité de la SBA-15. Cette méthode est intéressante par sa simplicité, mais elle permet aussi une grande dispersion des espèces dans la SBA-15. Cependant le simple broyage n'est pas toujours suffisant. Certains précurseurs possèdent de plus hautes températures de fusion. T. M. Eggenhuisen *et al.* [84] proposent donc un traitement intermédiaire, qui se nomme l'infiltration à l'état fondu (Melt infiltration : MI). L'infiltration à l'état fondu consiste à broyer le précurseur avec le support comme expliqué précédemment. Un traitement hydrothermal est utilisé à une température légèrement supérieure à la température de fusion du précurseur. Lorsque le précurseur est à l'état fondu, celui-ci s'infiltré dans la porosité du support par capillarité. Grâce à ce traitement hydrothermal, l'infiltration sans solvant peut s'appliquer à plusieurs métaux. Cette technique permet aussi de créer différents matériaux comme des nanocomposites, des nanotubes ou nanotiges (métallique / polymère avec une grande diversité de structure chimique), ou des particules, nanotubes confinés. Cette méthode possède un large champ d'application, mais est aussi assez récente. Plusieurs paramètres restent à explorer et de nouvelles applications peuvent encore être trouvées.

Y. Yin *et al.* [85] étudient l'impact de la présence ou non de l'agent structurant de la silice (P123) pendant l'infiltration à l'état fondu pour des matériaux Pt/SBA-15. Une plus grande dispersion du platine est obtenue en conservant le P123 (**Figure I.5**) ce qui permet d'accroître les propriétés en adsorption d'hydrogène du matériau.



**Figure I.5 : Schémas illustrant l'impact du P123 lors de l'infiltration à l'état fondu [85]**

En 2006, Q. Jiang *et al.* [86] ont infiltré du Zn dans de la SBA-15 par MI. Comme précédemment, le support non calciné a été utilisé. L'infiltration d'une grande quantité de Zn (30%pds) fortement dispersés est ainsi possible sans utiliser de solvant par infiltration à l'état fondu en conservant le P123.

Plus récemment, C. Ciotonea *et al.* [87] utilisent l'infiltration à l'état fondu pour plusieurs métaux de transition (Ni / Co / Fe). C. Ciotonea *et al.* présentent l'impact du traitement hydrothermal de 4 jours sur la dispersion du Co dans le support. La présence de surfactant durant ce traitement permet au précurseur d'atteindre la microporosité entre les mésopores. Lors de la calcination, les particules se retrouvent encapsulées dans la microporosité intramurale, permettant ainsi d'obtenir de plus petites particules dispersées dans le support. De plus, ces particules se trouvant majoritairement dans la microporosité, les différents problèmes de diffusion observés par un dépôt de particules bouchant les pores sont moins présents.

C. Ciotonea *et al.* ont montré que pour permettre la diffusion des particules de NiO à l'intérieur de la SBA-15 deux facteurs sont importants. En plus de la présence du Pluronic, le temps d'hydrotraitement joue un rôle primordial dans le cas du nickel. En effet, quel que soit le support (calciné ou non), l'augmentation du temps d'hydrotraitement permet une meilleure diffusion du précurseur dans la porosité de la SBA-15 et ainsi, après calcination, une meilleure dispersion des oxydes de nickel. C. Ciotonea *et al.* ont montré que cette étape de traitement hydrothermal permettait d'augmenter la fraction de particules infiltrées dans le cas de support calciné. Mais avec la présence de Pluronic P123, la quasi-totalité des oxydes est située à l'intérieur de la SBA-15. Les catalyseurs ainsi obtenus possèdent une surface d'exposition plus importante et donc une meilleure activité dans la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde.

Il serait donc intéressant d'utiliser le support SBA-15 afin d'y infiltrer de l'oxyde de manganèse par infiltration à l'état fondu afin d'oxyder le HCHO à basse température. Plusieurs paramètres peuvent influencer les différentes propriétés tels que la température de calcination, le temps d'infiltration, la teneur en manganèse ou la présence d'agent structurant dans le support pendant l'infiltration.

### **III.2) Choix des différentes solutions liées aux problèmes rencontrés durant les travaux.**

Le degré d'oxydation du manganèse a un rôle prépondérant dans la réaction d'oxydation catalytique du formaldéhyde, les propriétés des catalyseurs seront d'autant meilleures que le degré d'oxydation du Mn est proche de +IV. Le troisième chapitre de cette thèse montrera qu'il n'est pas possible de maintenir un degré d'oxydation élevé lorsque le surfactant est présent lors de l'infiltration du Mn au sein de la porosité de la silice et que la phase  $Mn_3O_4$  est principalement formée au cours de l'étape de calcination. Suite à cette étude, nous avons ainsi envisagé de :

- réduire la quantité de surfactant avant l'infiltration du Mn afin d'essayer de limiter la réduction du Mn lors de l'étape de calcination
- réoxyder  $Mn_3O_4$  déjà infiltré en  $MnO_2$  par un post traitement.

#### *III.2.1) Extraction de l'agent structurant P123*

Il existe plusieurs méthodes pour extraire l'agent structurant (ou surfactant) utilisé pour créer une mésoporité organisée de la silice. La calcination est la méthode la plus répandue, car elle permet une élimination totale du surfactant. Cependant d'autres méthodes plus douces existent.

L'extraction par un solvant est très utilisée pour retirer l'agent structurant des différentes silices ordonnées [88] [89] [90]. Il existe cependant plusieurs moyens d'accroître l'efficacité d'une extraction par solvant tels que l'installation d'un dispositif Soxhlet [91] [92] [93] ou l'utilisation d'ultrasons [94] [95].

#### *Extraction Soxhlet*

L'extraction Soxhlet consiste en l'utilisation d'un dispositif permettant de cycliser l'extraction par solvant. Le Soxhlet est un appareil qui permet d'immerger le solide dans un solvant à une température proche de la température d'ébullition de celui-ci. Le détail des différentes utilisations du Soxhlet pour l'élimination d'agent structurant est présenté dans le **Tableau I.4**.



**Tableau I.4 : Données concernant l'extraction d'agent structurant de silice structuré avec l'extraction Soxhlet**

Agent structurant	Silice	Méthode d'extraction	Temps / température d'extraction	Solvant	% extrait	Ref.
P123	SBA-15	Extraction Soxhlet	6 / 24 / 48 h	Eau distillée	1,9 / 3,2 / 16,3 %	[93]
			24 h	Acétonitrile	33,1 %	
			24 h	Dichloromethane	44,1 %	
			6 / 24 / 48 h	Ethanol	58,8 / 60,1 / 63,6 %	
			6 / 24 / 48 h	Acétone	62,2 / 66,2 / 68,8 %	
			6 / 24 / 48 h	Méthanol	74,9 / 70,9 / 72,3 %	
P123	SBA-15	Extraction Soxhlet	0 h	Ethanol	0 %	[91]
			24 h		31%	
			48 h		43%	
			72 h		43%	
P123	SBA-15	Extraction Soxhlet	0 h	Ethanol	0 %	[92]
			0,25 h		46 %	
			0,5 h		49 %	
			1 h		53 %	
			3 h		72 %	
			5 h		73 %	
			24 h		74 %	

Simone G. de Avila *et al.* [93] ont optimisé l'extraction Soxhlet du Pluronic P123 de la SBA-15 en étudiant l'impact de différents solvants et le temps d'extraction. L'éthanol, le méthanol et l'acétone présentent les meilleures efficacités d'extraction (60,1 / 70,9 / 66,2 %) comparées à l'eau distillée, l'acétonitrile et le dichlorométhane (3,2 / 33,1 / 44,1 %). L'étude sur le temps d'extraction présente une augmentation de l'efficacité d'extraction avec le temps en utilisant l'eau distillée (1,9 % pour 6h et 16,3% pour 48h). En revanche, le temps d'extraction a très peu d'influence sur l'efficacité d'extraction avec le méthanol, l'acétone et l'éthanol, suggérant une extraction rapide de l'agent structurant pendant les 6 premières heures avec ces solvants. Cette étude sur le temps d'extraction est aussi proposée par H. Van Duc *et al.* [91] et Z. Zhang *et al.* [92]. Ce dernier montre qu'il est relativement aisé de faire varier de manière précise la proportion en Pluronic P123 à l'intérieur de la SBA-15 en ajustant le temps de l'extraction Soxhlet.

*Extraction assistée par ultrasons*

L'extraction de l'agent structurant peut également être réalisée au moyen d'ultrasons [94] [95]. L'assistance par ultrasons permet une extraction facile et rapide de l'agent structurant sans dégradation de la SBA-15 et ainsi une réutilisation de celui-ci pour une nouvelle synthèse. L'efficacité de l'extraction est attribuée à la propagation des vagues de pressions ultrasoniques permettant le phénomène de cavitation [96]. Les forces de cisaillement élevées et l'agitation profonde provoquée par les ultrasons augmentent l'efficacité d'extraction de l'agent structurant [96]. Le détail des différentes extractions assistées par ultrasons est présenté dans le **Tableau I.5**.

**Tableau I.5: Donnée concernant l'extraction d'agent structurant de silice structuré avec l'extraction par ultrason**

Agent structurant	Silice	Méthode d'extraction	Temps / température d'extraction	Solvant	% extrait	Ref.
P123	Aluminosilicate mésoporeux	Extraction assistée par ultrasons	1 h / 55°C	Méthanol	71.6 %	[94]
				Ethanol	58.5 %	
				Acétone	55.7 %	
P123	SBA-15	Extraction par solvant	24h / 60 °C	Ethanol	72 %	[95]
			24 h / 60°C	Toluène	62 %	
			24 h / 60°C	Tétrahydrofurane	69 %	
			24 h / 60°C	Acétone	68 %	
			24 h / 60°C	Méthanol	74 %	
			5 minutes / T.A.	Méthanol	90 %	
Extraction assistée par ultrasons	1 h / T.A.	Méthanol	90 %			

J.S. Jin *et al.* [94] étudient l'extraction du P123 assistée par ultrasons à l'aide d'un plan d'expérience. Celui-ci a permis d'observer l'impact de plusieurs conditions expérimentales sur l'efficacité de l'extraction. Les paramètres étudiés sont le type de solvant (méthanol / éthanol / acétone), la dose de solvant utilisée pour 2 grammes de silice (100 / 150 et 200 mL), la température d'extraction (35 / 45 et 55°C) et la puissance des ultrasons (125 / 175 et 250 W). Suite à ce plan d'expérience, les paramètres ont été classés par ordre d'importance. Le facteur le plus impactant est le type de solvant. Le méthanol permet ici aussi d'obtenir la meilleure efficacité d'extraction. Le deuxième facteur est la température de l'extraction : plus la température est élevée, meilleure sera l'extraction. La puissance d'ultrason et la quantité de solvant impactent de manières moindres l'efficacité d'extraction comparée au type de solvant. Suite à cela, les auteurs ont réalisé une extraction avec les meilleures conditions d'extraction proposée par le plan d'expérience et ont obtenu une efficacité d'extraction de

75%. C. Pirez *et al.* ont aussi étudié l'extraction du P123 assistée par ultrasons et l'ont comparé à la méthode d'extraction par solvant [95]. Comme vu précédemment le méthanol reste le solvant le plus efficace. De plus, lors de l'extraction assistée par ultrasons, 90% d'efficacité d'extraction sont obtenus avec seulement 5 minutes d'extraction à température ambiante. Cette technique présente également l'intérêt d'être écologique, car la consommation en énergie et en solvant est réduite de 99% et 90% respectivement.

L'extraction du Pluronic P123 est donc possible de différentes manières. La méthode qui permet une extraction totale est la calcination. En revanche, l'oxydation du Pluronic P123 est une réaction exothermique. La présence de l'agent structurant en grande quantité durant l'étape de calcination entraîne la création de point chaud provoquant une densification plus importante de la silice entraînant une rétractation des micros et mésopores[93] [97].

Pour extraire le surfactant de manière plus douce, l'extraction par solvant (de préférence éthanol ou méthanol) avec ou sans dispositif Soxhlet sont possibles mais peuvent être très longues (~24h) pour une efficacité maximale de ~75%. Afin d'améliorer la vitesse d'extraction, l'extraction assistée par ultrasons est possible.

### III.2.2) Traitement acide

Plusieurs études ont montré qu'un traitement acide permettait de transformer  $Mn_3O_4$  en  $MnO_2$  selon l'équation suivante [98] [99] [100] [101]:



Équation 1

Ces études présentent la possibilité d'améliorer les propriétés catalytiques des échantillons [102] [103] et dans d'autres cas, entraîner la dissolution du manganèse [104] [105].

M. Askar *et al.* [100] ont testé deux acides (HCl 5% pds - 90°C – 2 heures ou  $H_2SO_4$  10% pds – 90°C – 5 heures) afin d'augmenter le DOM du Mn. M. Askar *et al.* montrent qu'il est possible d'obtenir des phases  $\alpha$ - $\gamma$   $MnO_2$  à partir de  $Mn_3O_4$ . Plusieurs traitements sont répertoriés dans le **Tableau I.5** et montrent que l'obtention du Mn+IV est possible tend qu'un de ces paramètres est importante : la température de traitement (90°C : [100] / 70°C : [99]), la concentration de l'acide ( $H_2SO_4$  10M : [101]) ou le temps de traitement (7 jours : [98]).

Ce traitement acide avec  $H_2SO_4$  a déjà été utilisé pour l'élimination des COVs par A.K. Sinha *et al.*[101]. En effet la méthode de préparation du  $MnO_2$  de cet article consiste à agiter du  $Mn_3O_4$  dans  $H_2SO_4$  (10M) pendant 1h à température ambiante. Les analyses DRX montrent l'obtention de la phase  $\gamma$ - $MnO_2$  à partir de  $Mn_3O_4$ . Les auteurs ont aussi montré que la

morphologie des particules de  $\text{MnO}_2$  change après le traitement acide. Après calcination les particules de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sont sous forme de nanosphères (diamètre < 100nm) avec des chaînes de mésopores (<3nm). Puis après traitement, les particules de  $\text{MnO}_2$  sont des agrégats de nanofibres.

Plus récemment, Moutusi Das *et al.* [102] ont étudié l'effet d'un traitement acide avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur du  $\text{MnO}_2$  brut. Dans un premier temps ils ont montré que lorsque la concentration de l'acide augmente, la taille des agglomérats de  $\text{MnO}_2$  diminue. La surface spécifique et le volume poreux augmentent grandement après le traitement ( $3 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $0,65 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$  pour le  $\text{MnO}_2$  brut contre  $161 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $22,88 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$  pour le  $\text{MnO}_2$  après traitement (2M)). Ces changements de caractéristiques de surface permettent au  $\text{MnO}_2$  traité d'obtenir de meilleures performances catalytiques dans la réaction d'oxydation du bleu de méthylène.

K. Xie *et al.* [106] présente l'intérêt d'un traitement par des vapeurs de  $\text{HNO}_3$  sur des spinelles Co-Mn à  $200^\circ\text{C}$  pendant différents temps. Au fur et à mesure du traitement, l'apparition de  $\text{MnO}_2$  et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est visible à partir de nanoparticules de MnO et de Co. Ces matériaux possèdent de remarquable activité électro-catalytique dans la réaction oxygénation.

J. Quiroz *et al.* [103] proposent un traitement acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  10M – T.A. – 1 heure) sur un oxyde mixte  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  pour l'oxydation catalytique du HCHO. Comme vus précédemment, le traitement acide augmente grandement la surface spécifique et le volume poreux de l'oxyde mixte. J. Quiroz *et al.* ont aussi observé la formation de  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  à partir de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . De plus ces échantillons ont été testés dans l'oxydation catalytique du formaldéhyde et présentent de meilleures performances catalytiques.

Les différentes études montrent qu'il est possible d'augmenter de degré d'oxydation moyen du manganèse avec des acides tels que  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl et  $\text{HNO}_3$  et d'accroître les propriétés d'oxydation de l'oxyde de manganèse obtenu. Cependant chacun de ces traitements acides est effectué seulement sur des oxydes de manganèse massique et non sur des oxydes supportés comme dans notre cas. L'utilisation d'un tel traitement sur un matériau supporté entrainera une diminution de la teneur en manganèse et donc une diminution de l'espèce active.

**Tableau I.6 : Donnée concernant le traitement acide d'oxyde de manganèse**

Phase avant traitement	Traitement	Température de traitement	Temps de traitement	Phase après traitement	Ref.
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M	T.A.	7 jours	DME MnO <sub>2</sub> DME MnO <sub>2</sub>	[98]
γ MnOOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2,33M	25°C 70°C	3 heures	MnO <sub>2</sub> + γ MnOOH MnO <sub>2</sub>	[99]
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> minerais	HCl 5%pds H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%pds	90°C	2 heures	γ-MnO <sub>2</sub>	[100]
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> chimique	HCl 5%pds H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%pds		5 heures 2 heures	γ-MnO <sub>2</sub> γ-MnO <sub>2</sub>	
			5 heures	α-MnO <sub>2</sub>	
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10M	T.A.	1 heure	γ-MnO <sub>2</sub>	[101]
MnO <sub>2</sub> brute	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M	T.A.	4 heures	MnO <sub>2</sub> avec meilleure surface spécifique	[102]
MnO <sub>2</sub> 3MnO <sub>2</sub> -1 CeO <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> 1MnO <sub>2</sub> -3CeO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10M	T.A.	1 heure	MnO <sub>2</sub> avec meilleure surface spécifique / DOM du Mn plus élevé	[103]
MnO-Co spinelle	Vapeur HNO <sub>3</sub>	200°C	8 heures 24 heures 48 heures 72 heures	MnO <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[106]

Au travers de ces quelques articles nous avons ressorti qu'il était possible d'extraire le Pluronic de la silice à l'aide d'une extraction Soxhlet ou bien d'une extraction assistée par ultrasons sans altérer la silice. Le contrôle de la teneur en Pluronic étant possible, connaître l'effet du Pluronic sur le degré d'oxydation du manganèse lors de la synthèse MI semble donc possible.

De plus, l'augmentation du degré d'oxydation moyen du manganèse est elle aussi possible avec notamment des acides comme H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HNO<sub>3</sub>. Etudier l'effet de ces acides sur nos matériaux supportés sera donc une autre possibilité pour obtenir la phase MnO<sub>2</sub> bien dispersée dans la porosité de la SBA-15.

## IV) Références :

- [1] X. Tang, Y. Bai, A. Duong, M.T. Smith, L. Li, L. Zhang, Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects, *Environ. Int.* 35 (2009) 1210–1224. doi:10.1016/j.envint.2009.06.002.
- [2] T. Salthammer, S. Mentese, R. Marutzky, Formaldehyde in the indoor environment, *Chem. Rev.* 110 (2010) 2536–2572. doi:10.1021/cr800399g.
- [3] Y. Bouchoux, M. Sablier, Y. Bourgeois, Spectrométrie de masse - Principe Formaldéhyde et appareillage Par : H 2C □ O, (2015).
- [4] Centre International de Recherche sur le Cancer, (2004).
- [5] D. Vaudoux, Le formaldéhyde ©, (2015).
- [6] A. Rapport, AVIS et RAPPORT de l'Anses relatif à la Mise à jour des valeurs guides de qualité d'air intérieur – Formaldéhyde, (2018).
- [7] C. Zhang, H. He, K. ichi Tanaka, Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 37–43. doi:10.1016/j.apcatb.2005.12.010.
- [8] C. Zhang, H. He, A comparative study of TiO<sub>2</sub> supported noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at room temperature, *Catal. Today.* 126 (2007) 345–350. doi:10.1016/j.cattod.2007.06.010.
- [9] C. Zhang, H. He, K.I. Tanaka, Perfect catalytic oxidation of formaldehyde over a Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst at room temperature, *Catal. Commun.* 6 (2005) 211–214. doi:10.1016/j.catcom.2004.12.012.
- [10] H. Chen, Z. Rui, H. Ji, Monolith-Like TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Supported Pt Catalyst for HCHO Removal under Mild Conditions, (2014).
- [11] Y. Ma, G. Zhang, Sepiolite nanofiber-supported platinum nanoparticle catalysts toward the catalytic oxidation of formaldehyde at ambient temperature: Efficient and stable performance and mechanism, *Chem. Eng. J.* 288 (2016) 70–78. doi:10.1016/j.cej.2015.11.077.
- [12] D.W. Kwon, P.W. Seo, G.J. Kim, S.C. Hong, Characteristics of the HCHO oxidation reaction over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts at room temperature: The effect of relative humidity on catalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 436–443. doi:10.1016/j.apcatb.2014.08.024.
- [13] S.S. Kim, K.H. Park, S.C. Hong, A study on HCHO oxidation characteristics at room temperature using a Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 398 (2011) 96–103. doi:10.1016/j.apcata.2011.03.018.
- [14] C. Zhang, F. Liu, Y. Zhai, H. Ariga, N. Yi, Y. Liu, K. Asakura, M. Flytzani-Stephanopoulos, H. He, Alkali-metal-promoted Pt/TiO<sub>2</sub> opens a more efficient pathway to formaldehyde oxidation at ambient temperatures, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 9628–9632. doi:10.1002/anie.201202034.
- [15] F. Chen, F. Wang, Q. Li, C.Y. Cao, X. Zhang, H. Ma, Y. Guo, Effect of support (Degussa P25 TiO<sub>2</sub>, anatase TiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and AlOOH) of Pt-based catalysts on the formaldehyde oxidation at room temperature, *Catal. Commun.* 99 (2017) 39–42. doi:10.1016/j.catcom.2017.05.019.
- [16] Z. Xu, J. Yu, M. Jaroniec, Efficient catalytic removal of formaldehyde at room temperature using AlOOH nanoflakes with deposited Pt, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 306–312. doi:10.1016/j.apcatb.2014.08.017.
- [17] Z. Yan, Z. Xu, J. Yu, M. Jaroniec, Highly active mesoporous ferrihydrite supported pt catalyst for formaldehyde removal at room temperature, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 6637–6644. doi:10.1021/acs.est.5b00532.
- [18] S. Colussi, M. Boaro, L. de Rogatis, A. Pappacena, C. de Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli, Room temperature oxidation of formaldehyde on Pt-based catalysts: A comparison between ceria and other supports (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>), *Catal. Today.* 253 (2015) 163–171. doi:10.1016/j.cattod.2015.02.028.
- [19] Z. Yan, Z. Xu, B. Cheng, C. Jiang, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorod-supported Pt with enhanced performance for catalytic HCHO oxidation at room temperature, *Appl. Surf. Sci.* 404 (2017) 426–434. doi:10.1016/j.apsusc.2017.02.010.

- [20] T. Yang, Y. Huo, Y. Liu, Z. Rui, H. Ji, Efficient formaldehyde oxidation over nickel hydroxide promoted Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a low Pt content, *Appl. Catal. B Environ.* 200 (2017) 543–551. doi:10.1016/j.apcatb.2016.07.041.
- [21] G. Li, L. Li, Highly efficient formaldehyde elimination over meso-structured M/CeO<sub>2</sub> (M = Pd, Pt, Au and Ag) catalyst under ambient conditions, *RSC Adv.* 5 (2015) 36428–36433. doi:10.1039/C5RA04928H.
- [22] G. Li, L. Li, Highly efficient formaldehyde elimination over meso-structured M/CeO<sub>2</sub> (M = Pd, Pt, Au and Ag) catalyst under ambient conditions, *RSC Adv.* 5 (2015) 36428–36433. doi:10.1039/C5RA04928H.
- [23] L. Liu, H. Tian, J. He, D. Wang, C. Ma, Q. Yang, Fabrication and Performance of Noble Metal Promoted Birnessite Catalysts for Complete Oxidation of Formaldehyde at Low Temperatures, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 2887–2895. doi:10.1166/jnn.2015.9163.
- [24] Y. Zhang, Y. Shen, X. Yang, S. Sheng, T. Wang, M.F. Adebajo, H. Zhu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* Gold catalysts supported on the mesoporous nanoparticles composited of zirconia and silicate for oxidation of formaldehyde, 316 (2010) 100–105. doi:10.1016/j.molcata.2009.10.006.
- [25] B.B. Chen, X.B. Zhu, M. Crocker, Y. Wang, C. Shi, Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Au catalyst, *Catal. Commun.* 42 (2013) 93–97. doi:10.1016/j.catcom.2013.08.008.
- [26] Y.C. Hong, K.Q. Sun, K.H. Han, G. Liu, B.Q. Xu, Comparison of catalytic combustion of carbon monoxide and formaldehyde over Au/ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Catal. Today.* 158 (2010) 415–422. doi:10.1016/j.cattod.2010.05.017.
- [27] B.-B. Chen, X.-B. Zhu, Y.-D. Wang, L.-M. Yu, J.-Q. Lu, C. Shi, Nano-sized gold particles dispersed on HZSM-5 and SiO<sub>2</sub> substrates for catalytic oxidation of HCHO, *Catal. Today.* 281 (2017) 512–519. doi:10.1016/j.cattod.2016.06.023.
- [28] Y. Wang, B.B. Chen, M. Crocker, Y.J. Zhang, X.B. Zhu, C. Shi, Understanding on the origins of hydroxyapatite stabilized gold nanoparticles as high-efficiency catalysts for formaldehyde and benzene oxidation, *Catal. Commun.* 59 (2015) 195–200. doi:10.1016/j.catcom.2014.10.028.
- [29] Z. Tang, W. Zhang, Y. Li, Z. Huang, H. Guo, F. Wu, J. Li, Gold catalysts supported on nanosized iron oxide for low-temperature oxidation of carbon monoxide and formaldehyde, *Appl. Surf. Sci.* 364 (2016) 75–80. doi:10.1016/j.apsusc.2015.12.112.
- [30] C. Li, Y. Shen, M. Jia, S. Sheng, M.O. Adebajo, H. Zhu, Catalytic combustion of formaldehyde on gold/iron-oxide catalysts, *Catal. Commun.* 9 (2008) 355–361. doi:10.1016/j.catcom.2007.06.020.
- [31] B. Bing Chen, X. Bing Zhu, M. Crocker, Y. Wang, C. Shi, FeO<sub>x</sub>-supported gold catalysts for catalytic removal of formaldehyde at room temperature, *Appl. Catal. B Environ.* 154–155 (2014) 73–81. doi:10.1016/j.apcatb.2014.02.009.
- [32] G. Pang, D. Wang, Y. Zhang, C. Ma, Z. Hao, Catalytic activities and mechanism of formaldehyde oxidation over gold supported on MnO<sub>2</sub> microsphere catalysts at room temperature, *Front. Environ. Sci. Eng.* 10 (2016) 447–457. doi:10.1007/s11783-015-0808-8.
- [33] B. Liu, C. Li, Y. Zhang, Y. Liu, W. Hu, Q. Wang, L. Han, J. Zhang, Investigation of catalytic mechanism of formaldehyde oxidation over three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 111–112 (2012) 467–475. doi:10.1016/j.apcatb.2011.10.036.
- [34] Q. Xu, W. Lei, X. Li, X. Qi, J. Yu, G. Liu, J. Wang, P. Zhang, Efficient Removal of Formaldehyde by Nanosized Gold on Well-Defined CeO<sub>2</sub> Nanorods at Room Temperature, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 9702–9708. doi:10.1021/es5019477.
- [35] Y. Shen, X. Yang, Y. Wang, Y. Zhang, H. Zhu, L. Gao, M. Jia, The states of gold species in CeO<sub>2</sub> supported gold catalyst for formaldehyde oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 79 (2008) 142–148. doi:10.1016/j.apcatb.2007.09.042.
- [36] B.B. Chen, C. Shi, M. Crocker, Y. Wang, A.M. Zhu, Catalytic removal of formaldehyde at room temperature over supported gold catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 132–133 (2013) 245–255. doi:10.1016/j.apcatb.2012.11.028.
- [37] B. Chen, X. Zhu, Y. Wang, L. Yu, C. Shi, Gold stabilized on various oxide supports catalyzing formaldehyde oxidation at room temperature, *Chinese J. Catal.* 37 (2016) 1729–1737. doi:10.1016/S1872-2067(16)62470-1.

## Chapitre I

- [38] M. Jia, Y. Shen, C. Li, Z. Bao, S. Sheng, Effect of supports on the gold catalyst activity for catalytic combustion of CO and HCHO, *Catal. Letters*. 99 (2005) 235–239. doi:10.1007/s10562-005-2129-1.
- [39] M. Jing, W. Song, L. Chen, S. Ma, J. Deng, H. Zheng, Y. Li, J. Liu, Z. Zhao, Density Functional Theory Study of the Formaldehyde Catalytic Oxidation Mechanism on a Au-Doped CeO<sub>2</sub> (111) Surface, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 438–448. doi:10.1021/acs.jpcc.7b09276.
- [40] J.I.A. Meilin, B.A.I. Haifeng, S. Yuenain, L.I. Yanfeng, Preparation of Au / CeO<sub>2</sub> catalyst and its catalytic performance for HCHO oxidation, 26 (2008) 528–531.
- [41] C. Ma, D. Wang, W. Xue, B. Dou, H. Wang, Z. Hao, Investigation of Formaldehyde Oxidation over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> and Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> Catalysts at Room Temperature: Effective Removal and Determination of Reaction Mechanism, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 3628–3634. doi:10.1021/es104146v.
- [42] B. Liu, Y. Liu, C. Li, W. Hu, P. Jing, Q. Wang, J. Zhang, Three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts with nanoporous walls for enhanced catalytic oxidation of formaldehyde, *Appl. Catal. B Environ.* 127 (2012) 47–58. doi:10.1016/j.apcatb.2012.08.005.
- [43] R. Murugan, G. Vijayaprasath, T. Mahalingam, G. Ravi, Defect induced magnetic transition in Co doped CeO<sub>2</sub> sputtered thin films, *Ceram. Int.* 42 (2016) 11724–11731. doi:10.1016/j.ceramint.2016.04.091.
- [44] H. Wang, W. Guo, Z. Jiang, R. Yang, Z. Jiang, Y. Pan, New insight into the enhanced activity of ordered mesoporous nickel oxide in formaldehyde catalytic oxidation reactions, *J. Catal.* 361 (2018) 370–383. doi:10.1016/j.jcat.2018.02.023.
- [45] Y. Huang, B. Long, M. Tang, Z. Rui, M.S. Balogun, Y. Tong, H. Ji, Bifunctional catalytic material: An ultrastable and high-performance surface defect CeO<sub>2</sub> nanosheets for formaldehyde thermal oxidation and photocatalytic oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 779–787. doi:10.1016/j.apcatb.2015.08.047.
- [46] J. Sheng, C. Li, L. Zhao, X. Du, L. Gao, G. Zeng, Efficient removal of HCHO from simulated coal combustion flue gas using CuO-CeO<sub>2</sub> supported on cylindrical activated coke, *Fuel*. 197 (2017) 397–406. doi:10.1016/j.fuel.2017.02.056.
- [47] Y. Chen, Y. Guo, H. Hu, S. Wang, Y. Lin, Y. Huang, Achieving low temperature formaldehyde oxidation : A case study of NaBH<sub>4</sub> reduced cobalt oxide nanowires, *Inorg. Chem. Commun.* 82 (2017) 20–23. doi:10.1016/j.inoche.2017.05.005.
- [48] Z. Fan, W. Fang, Z. Zhang, M. Chen, W. Shangguan, Highly active rod-like Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for the formaldehyde oxidation reaction, *Catal. Commun.* 103 (2018) 10–14. doi:10.1016/j.catcom.2017.09.003.
- [49] Z. Fan, Z. Zhang, W. Fang, X. Yao, G. Zou, W. Shangguan, Low - temperature catalytic oxidation of formaldehyde over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts prepared using various precipitants, *Chinese J. Catal.* 37 (2016) 947–954. doi:10.1016/S1872-2067(15)61086-5.
- [50] Y. Sekine, A. Nishimura, Removal of formaldehyde from indoor air by passive type air-cleaning materials, 35 (2007) 2001–2007.
- [51] J.Q. Torres, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, Formaldehyde total oxidation over mesoporous MnOx catalysts, *Catal. Today*. 176 (2011) 277–280. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.089.
- [52] R. Averlant, S. Royer, J.M. Giraudon, J.P. Bellat, I. Bezverkhyy, G. Weber, J.F. Lamonier, Mesoporous silica-confined manganese oxide nanoparticles as highly efficient catalysts for the low-temperature elimination of formaldehyde, *ChemCatChem*. 6 (2014) 152–161. doi:10.1002/cctc.201300544.
- [53] Y. Sekine, Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 5543–5547. doi:10.1016/S1352-2310(02)00670-2.
- [54] B. Lesley, S.D. Glasser, I.A.N.B. Smit, Oriented transformations in the system MnO-O-H~O, (1968) 976–987.
- [55] S. Selvakumar, N. Nuns, M. Trentesaux, V.S. Batra, J. Giraudon, J. Lamonier, Applied Catalysis B : Environmental Reaction of formaldehyde over birnessite catalyst : A combined XPS and ToF-SIMS study, "Applied Catal. B, Environ. 223 (2018) 192–200. doi:10.1016/j.apcatb.2017.05.029.
- [56] B. Bai, Q. Qiao, J. Li, J. Hao, Synthesis of three-dimensional ordered mesoporous MnO<sub>2</sub> and its catalytic performance in formaldehyde oxidation, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 37 (2016) 27–31.



- doi:10.1016/S1872-2067(15)61026-9.
- [57] M. Wang, L. Zhang, W. Huang, T. Xiu, C. Zhuang, J. Shi, The catalytic oxidation removal of low-concentration HCHO at high space velocity by partially crystallized mesoporous MnO<sub>x</sub>, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 667–676. doi:10.1016/j.cej.2017.03.098.
- [58] J. Wang, J. Li, C. Jiang, P. Zhou, P. Zhang, J. Yu, The effect of manganese vacancy in birnessite-type MnO<sub>2</sub> on room-temperature oxidation of formaldehyde in air, *Appl. Catal. B Environ.* 204 (2017) 147–155. doi:10.1016/j.apcatb.2016.11.036.
- [59] J. Wang, J. Li, P. Zhang, G. Zhang, Understanding the “seesaw effect” of interlayered K<sup>+</sup> with different structure in manganese oxides for the enhanced formaldehyde oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 224 (2018) 863–870. doi:10.1016/j.apcatb.2017.11.019.
- [60] J. Wang, D. Li, P. Li, P. Zhang, Q. Xu, J. Yu, Layered manganese oxides for formaldehyde-oxidation at room temperature: the effect of interlayer cations, *RSC Adv.* 5 (2015) 100434–100442. doi:10.1039/C5RA17018D.
- [61] C. Shi, Y. Wang, A. Zhu, B. Chen, C. Au, Mn<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> solid solution as high-efficient catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde, *Catal. Commun.* 28 (2012) 18–22. doi:10.1016/j.catcom.2012.08.003.
- [62] P. Liu, H. He, G. Wei, X. Liang, F. Qi, F. Tan, W. Tan, J. Zhu, R. Zhu, Effect of Mn substitution on the promoted formaldehyde oxidation over spinel ferrite: Catalyst characterization, performance and reaction mechanism, *Appl. Catal. B Environ.* 182 (2016) 476–484. doi:10.1016/j.apcatb.2015.09.055.
- [63] X. Liang, P. Liu, H. He, G. Wei, T. Chen, The variation of cationic microstructure in Mn-doped spinel ferrite during calcination and its effect on formaldehyde catalytic oxidation, *J. Hazard. Mater.* 306 (2016) 305–312. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.12.035.
- [64] J. Miyawaki, G. Lee, J. Yeh, N. Shiratori, T. Shimohara, I. Mochida, S. Yoon, Development of carbon-supported hybrid catalyst for clean removal of formaldehyde indoors, *Catal. Today.* 185 (2012) 278–283. doi:10.1016/j.cattod.2011.09.036.
- [65] R. Fang, H. Huang, J. Ji, M. He, Q. Feng, Y. Zhan, Efficient MnO<sub>x</sub> supported on coconut shell activated carbon for catalytic oxidation of indoor formaldehyde at room temperature, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 2050–2057. doi:10.1016/j.cej.2017.11.176.
- [66] M.C. Álvarez-galván, B. Pawelec, V.A. De Peña, O. Shea, J.L.G. Fierro, P.L. Arias, Formaldehyde / methanol combustion on alumina-supported manganese-palladium oxide catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 51 (2004) 83–91. doi:10.1016/j.apcatb.2004.01.024.
- [67] J. Wang, R. Yunus, J. Li, P. Li, P. Zhang, J. Kim, In situ synthesis of manganese oxides on polyester fiber for formaldehyde decomposition at room temperature, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 787–794. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.109.
- [68] Z. Wang, J. Pei, J. Zhang, Catalytic oxidization of indoor formaldehyde at room temperature - Effect of operation conditions, *Build. Environ.* 65 (2013) 49–57. doi:10.1016/j.buildenv.2013.03.007.
- [69] M.A. Sidheswaran, H. Destailats, D.P. Sullivan, J. Larsen, W.J. Fisk, Quantitative room-temperature mineralization of airborne formaldehyde using manganese oxide catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 107 (2011) 34–41. doi:10.1016/j.apcatb.2011.06.032.
- [70] X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang, W. Shen, MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature, *Appl. Catal. B Environ.* 62 (2006) 265–273. doi:10.1016/j.apcatb.2005.08.004.
- [71] H. Huang, D.Y.C. Leung, Complete elimination of indoor formaldehyde over supported Pt catalysts with extremely low Pt content at ambient temperature, *J. Catal.* 280 (2011) 60–67. doi:10.1016/j.jcat.2011.03.003.
- [72] H. Huang, X. Ye, H. Huang, L. Zhang, D.Y.C. Leung, Mechanistic study on formaldehyde removal over Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts: Oxygen transfer and role of water vapor, *Chem. Eng. J.* 230 (2013) 73–79. doi:10.1016/j.cej.2013.06.035.
- [73] Y. Wang, S. Yao, M. Crocker, X. Zhu, B. Chen, J. Xie, C. Shi, D. Ma, An energy-efficient catalytic process for the tandem removal of formaldehyde and benzene by metal/HZSM-5 catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4968–4972. doi:10.1039/C5CY00758E.

## Chapitre I

- [74] N. An, Q. Yu, G. Liu, S. Li, M. Jia, W. Zhang, Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over supported Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by colloid-deposition method, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1392–1397. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.018.
- [75] J. Wang, D. Li, P. Li, P. Zhang, Q. Xu, J. Yu, Layered manganese oxides for formaldehyde-oxidation at room temperature: the effect of interlayer cations, *RSC Adv.* 5 (2015) 100434–100442. doi:10.1039/C5RA17018D.
- [76] J. Wang, P. Zhang, J. Li, C. Jiang, R. Yunus, J. Kim, Room-Temperature Oxidation of Formaldehyde by Layered Manganese Oxide: Effect of Water, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 12372–12379. doi:10.1021/acs.est.5b02085.
- [77] D. Zhao, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science* (80-. ). 279 (1998) 548–552. doi:10.1126/science.279.5350.548.
- [78] S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Evidence for general nature of pore interconnectivity in 2-dimensional hexagonal mesoporous silicas prepared using block copolymer templates, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 4640–4646. doi:10.1021/jp013583n.
- [79] C.M. Yang, H.A. Lin, B. Zibrowius, B. Spliethoff, F. Schüth, S.C. Liou, M.W. Chu, C.H. Chen, Selective surface functionalization and metal deposition in the micropores of mesoporous silica SBA-15, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3205–3211. doi:10.1021/cm070036r.
- [80] N. An, W. Zhang, X. Yuan, B. Pan, G. Liu, M. Jia, W. Yan, W. Zhang, Catalytic oxidation of formaldehyde over different silica supported platinum catalysts, *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 1–6. doi:10.1016/j.cej.2012.10.096.
- [81] D. Chen, Z. Qu, S. Shen, X. Li, Y. Shi, Y. Wang, Q. Fu, J. Wu, Comparative studies of silver based catalysts supported on different supports for the oxidation of formaldehyde, *Catal. Today.* 175 (2011) 338–345. doi:10.1016/j.cattod.2011.03.059.
- [82] Z. Qu, S. Shen, D. Chen, Y. Wang, Highly active Ag/SBA-15 catalyst using post-grafting method for formaldehyde oxidation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 356 (2012) 171–177. doi:10.1016/j.molcata.2012.01.013.
- [83] Y. M. Wang, Zheng Ying Wu, Hong Ji Wang, and Jian Hua Zhu, Fabrication of Metal Oxides Occluded in Ordered Mesoporous Hosts via a Solid-State Grinding Route: The Influence of Host–Guest Interactions, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 2374–2386. doi:10.1002/adfm.200500613
- [84] T. M. Eggenhuisen, Johan P. den Breejen, Dirkjan Verdoes, Petra E. de Jongh, and Krijn P. de Jong, Fundamentals of Melt Infiltration for the Preparation of Supported Metal Catalysts. The Case of Co/SiO<sub>2</sub> for Fischer-Tropsch Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 18318–18325. doi:10.1016/j.cattod.2010.02.052.(41)
- [85] Y. Yin, Z.-F. Yang, Z.-H. Wen, A.-H. Yuan, X.-Q. Liu, Z.-Z. Zhang, H. Zhou, Modification of as Synthesized SBA-15 with Pt nanoparticles: Nanoconfinement Effects Give a Boost for Hydrogen Storage at Room Temperature, *Sci. Rep.* 7 (2017) 4509. doi:10.1038/s41598-017-04346-9.
- [86] Q. Jiang, Z.Y. Wu, Y.M. Wang, Y. Cao, C.F. Zhou, J.H. Zhu, Fabrication of photoluminescent ZnO/SBA-15 through directly dispersing zinc nitrate into the as-prepared mesoporous silica occluded with template, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 1536. doi:10.1039/b516061h.
- [87] C. Ciotonea, I. Mazilu, B. Dragoi, C. Catrinescu, E. Dumitriu, A. Ungureanu, H. Alamdari, S. Petit, S. Royer, Confining for stability: potential for heterogeneous catalysis of transition metal (oxide) NPs confined in the secondary pore network of mesoporous scaffolds, *ChemNanoMat.* (2017) 233–237. doi:10.1002/cnma.201700014.
- [88] S. Hitz, R. Prins, Influence of Template Extraction on Structure, Activity, and Stability of MCM-41 Catalysts, *J. Catal.* 168 (1997) 194–206. doi:10.1006/jcat.1997.1659.
- [89] C.-Y. Chen, H.-X. Li, M.E. Davis, Studies on mesoporous materials, *Microporous Mater.* 2 (1993) 17–26. doi:10.1016/0927-6513(93)80058-3.
- [90] H. Ji, Y. Fan, W. Jin, C. Chen, N. Xu, Synthesis of Si-MCM-48 membrane by solvent extraction of the surfactant template, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 2010–2016. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.11.011.
- [91] H. Van Duc, N. Thi, A. Thu, P.D. Thinh, D.Q. Khieu, Effect of Functionalization Conditions on Loadings of 3-(Trimethoxysilyl)-1-Propanolthiol in Hexagonal Mesoporous Sba-15, *J. Sci.* 69 (2011) 43–51.

- [92] Z. Zhang, J. Yin, H.J. Heeres, I. Melián-Cabrera, Thermal detemplation of SBA-15 mesophases. Effect of the activation protocol on the framework contraction, *Microporous Mesoporous Mater.* 176 (2013) 103–111. doi:10.1016/j.micromeso.2013.03.048.
- [93] S.G. de Ávila, L.C.C. Silva, J.R. Matos, Optimisation of SBA-15 properties using Soxhlet solvent extraction for template removal, *Microporous Mesoporous Mater.* 234 (2016) 277–286. doi:10.1016/j.micromeso.2016.07.027.
- [94] J.S. Jin, L. Cao, G.X. Su, C.Y. Xu, Z.T. Zhang, X.H. Gao, H.H. Liu, H.T. Liu, A facile strategy to recycle template P123 from mesoporous aluminosilicates by ultrasonic extraction, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1688–1695. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.02.025.
- [95] C. b Pirez, K. Wilson, A.F. d Lee, An energy-efficient route to the rapid synthesis of organically-modified SBA-15 via ultrasonic template removal, *Green Chem.* 16 (2014) 197–202. doi:10.1039/c3gc40474a.
- [96] E. Riera, A. Blanco, J. García, J. Benedito, A. Mulet, J.A. Gallego-Juárez, M. Blasco, High-power ultrasonic system for the enhancement of mass transfer in supercritical CO<sub>2</sub> extraction processes, *Phys. Procedia.* 3 (2010) 141–146. doi:10.1016/j.phpro.2010.01.020.
- [97] Y.K. Bae, O.H. Han, Removal of copolymer template from SBA-15 studied by <sup>1</sup>H MAS NMR, *Microporous Mesoporous Mater.* 106 (2007) 304–307. doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.030.
- [98] T.I. Ohzuku, H. Higashimura, T. Hirai, XRD STUDIES ON THE CONVERSION FROM SEVERAL MANGANESE OXIDES TO beta-MANGANESE DIOXIDE DURING ACID DIGESTION IN MnSO<sub>4</sub> -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> SYSTEM, *Electrochim. Acta.* 29 (1984) 779.
- [99] D.E.S. Mecanismos, Etude des mecanismes de formation de variétés de bioxydes de manganèse a haute réactivité electrochimique, electrocatalytiques et catalytiques et comparaison des propriétés electrochimiques avec les variétés b et g MnO<sub>2</sub>, (n.d.).
- [100] M. Askar, H. Abbas, Chemically activated manganese dioxide for dry batteries, *J. Power Sources.* 51 (1994) 319–330. doi:10.1016/0378-7753(94)80102-9.
- [101] A.K. Sinha, K. Suzuki, M. Takahara, H. Azuma, T. Nonaka, N. Suzuki, N. Takahashi, Preparation and characterization of mesostructured γ-manganese oxide and its application to VOCs elimination, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 16028–16035. doi:10.1021/jp805211z.
- [102] M. Das, K.G. Bhattacharyya, Use of Raw and Acid-Treated MnO<sub>2</sub> as Catalysts for Oxidation of Dyes in Water: A Case Study with Aqueous Methylene Blue, *Chem. Eng. Commun.* 202 (2014) 1657–1667. doi:10.1080/00986445.2014.968715.
- [103] J. Quiroz, J.-M. Giraudon, A. Gervasini, C. Dujardin, C. Lancelot, M. Trentesaux, J.-F. Lamonier, Total Oxidation of Formaldehyde over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> Catalysts: The Effect of Acid Treatment, *ACS Catal.* 5 (2015) 2260–2269. doi:10.1021/cs501879j.
- [104] S. Ali, Y. Iqbal, U. Farooq, S. Ahmad, Leaching of manganese ores using corncob as reductant in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 52 (2016) 56–65. doi:10.5277/ppmp160105.
- [105] I. V Artamonova, I.G. Gorichev, E.B. Godunov, Kinetics of Manganese Oxides Dissolution in Sulphuric Acid Solutions Containing Oxalic Acid, *Engineering.* 2013 (2013) 714–719.
- [106] K. Xie, J. Masa, E. Madej, F. Yang, P. Weide, W. Dong, M. Muhler, W. Schuhmann, W. Xia, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub>-CNT Hybrids Synthesized by HNO<sub>3</sub> Vapor Oxidation of Catalytically Grown CNTs as OER Electrocatalysts, *ChemCatChem.* 7 (2015) 3027–3035. doi:10.1002/cctc.201500469.



## **Chapitre II :**

---

**Partie expérimentale :**

**Caractérisation physico-chimique, test catalytique**

**et synthèse des matériaux**

---



## I) Caractérisation physico-chimique des matériaux

### I. 1) Diffraction des rayons X (DRX)

#### I. 1. a) Description de la technique

La diffraction de rayons X est une technique de caractérisation de matériaux cristallins qui est très utilisée au sein des laboratoires industriels et universitaires. Cette méthode est non destructive et permet l'identification des phases cristallines présentes au sein d'un solide ainsi que la détermination de la taille des cristallites et des paramètres cristallins. Les rayons X possèdent des rayonnements avec une longueur d'onde de l'ordre des distances interatomiques, c'est-à-dire de l'ordre de l'angström. Les rayons X sont donc diffractés lorsqu'ils traversent le réseau cristallin. La loi de Bragg (**Equation 1**) permet d'obtenir la direction du faisceau diffracté en considérant une onde plane incidente de longueur d'onde  $\lambda$  arrivant en formant un angle  $\theta$  (angle de Bragg) sur une famille de plan réticulaire (hkl) et équidistant de  $d$  (**Figure II.1**)

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Équation 1

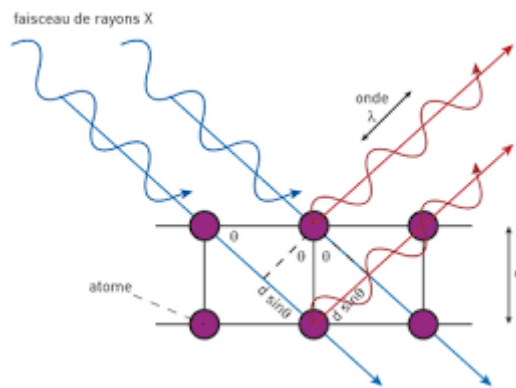


Figure II.1 : Illustration de la loi de Bragg [1]

Des pics de diffraction sont alors observés uniquement aux angles  $\theta$  vérifiant la loi de Bragg. L'intensité de ces raies diffractées dépend de nombreux facteurs comme la structure cristalline étudiée, le volume d'échantillons irradié et le volume de la maille élémentaire.

### *I. 1. b) Appareillage et conditions opératoires*

Les analyses de diffraction de rayons X sur l'ensemble de 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  $2\theta$  comprises entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$  avec un pas de  $0,04^\circ$  et un temps d'intégration de 2 secondes.

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

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

**Équation 2**

Avec : D la taille moyenne des cristallites

k une constante dépendant de la forme des cristallites (0.89 si on les considère sphériques)

$\theta$  l'angle de Bragg

$\beta$  largeur à mi hauteur corrigée

$\beta$  étant calculé de la façon suivante :  $\beta = \sqrt{H_{exp}^2 - H_{ref}^2}$

**Équation 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  $\text{LaB}_6$  utilisé comme référence pour l'appareil.

## **I. 2) Physisorption de diazote**

### *I. 2. a) Détermination de la surface spécifique : Brunauer, Emmet et Teller (BET)*

Le principe de la détermination de la surface spécifique d'un matériau à l'aide d'une expérience de physisorption d'azote à  $-196^\circ\text{C}$  consiste à absorber une monocouche de



diazote et à évaluer le volume de cette monocouche. En effet, celle-ci est directement proportionnelle à la surface spécifique du matériau :

$$S = \sigma \frac{v_m N}{m V_m}$$

Équation 4

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

m la masse de solide analysée (g)

$v_m$  le volume de la monocouche ( $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )

$\sigma$  la surface occupée par une molécule d'adsorbat ( $\sigma = 16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  pour le diazote  $\text{N}_2$  à  $-196^\circ\text{C}$ )

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

$V_m$  le volume molaire de l'adsorbat ( $\text{m}^3$ )

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

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

Équation 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  $P/P_0$  permet d'accéder au volume de la monocouche  $v_m$  égal à l'inverse de la pente de la droite.

*1. 2. b) 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.

*1. 2. c) Détermination de la surface et du volume microporeux : méthode t-plot*

Dans le but de déterminer la surface et le volume microporeux de différents matériaux, Lippens et de Boer proposent la méthode « t-plot » faisant intervenir l'épaisseur du film du liquide adsorbé (t pour thickness en anglais). Celui-ci est calculé par l'**Equation 6** [2].

$$t \text{ (Å)} = \left(\frac{X}{S}\right) \cdot 10^4 \text{ Å} = \left(\frac{M \times V_{sp}}{22\,414}\right) \times \left(\frac{V_{ads}}{S}\right) \cdot 10^4 \text{ Å}$$

**Equation 6**

Avec : t : épaisseur du film adsorbé (Å)

X : le volume adsorbé de l'adsorba (mL)

S : la surface spécifique de l'adsorbant (m<sup>2</sup>/g)

M : la masse moléculaire de l'adsorba (g/mol)

V<sub>sp</sub> : le volume spécifique de l'adsorba (mL/g)

V<sub>ads</sub> : le volume adsorbé de l'adsorba (mL/g d'adsorbant)

Dans le cas de l'adsorption d'azote à 77 K, on obtient l'**Equation 7** :

$$t \text{ (Å)} = \frac{15,47 \times V_{ads}}{S}$$

**Equation 7**

Par comparaison avec différentes références, une linéarisation de l'isotherme BET peut être obtenue en traçant V<sub>ads</sub> en fonction de t (pour de faibles épaisseurs, inférieures à 1 nm) en calculant t avec l'équation suivante, utilisée quel que soit le matériau.

$$t \text{ (Å)} = a \left[ \frac{1}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{\frac{1}{b}}$$

## Équation 8

Avec  $a = 6,0533$  et  $b = 3$  dans le cas de l'adsorption de  $N_2$  à 77K.

Ainsi, la pente obtenue lors de cette régression sera proportionnelle à la surface microporeuse (**Equation 9**) et l'ordonnée à l'origine au volume microporeuse (**Équation 10**).

$$S_{\mu}(m^2 \cdot g^{-1}) = \text{pente} \times 15.47$$

## Équation 9

De même, si les matériaux possèdent une forte concentration de micropore, l'intersection à l'origine de la régression linéaire donne des informations sur le volume microporeux grâce à l'équation suivante :

$$V_{\mu}(cm^3) = \text{intersection} \times 0.001547$$

## Équation 10

### 1. 2. d) Appareillage et conditions opératoires

Les expériences de physisorption isotherme d'azote à  $-196^{\circ}C$  ont été réalisées avec un appareil de marque Micromeritics Tristar II. Avant l'analyse, un prétraitement est réalisé. Celui-ci consiste à dégazer sous vide à  $150^{\circ}C$  une masse de l'échantillon (50-200 mg). L'analyse est ensuite réalisée avec dans un premier temps l'adsorption de l'azote à la température de l'azote liquide ( $-196^{\circ}C$ ), par incréments de pression. A la fin de cette étape, par de petits décréments 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).

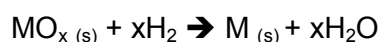
## I. 3) Réduction en température programmé sous $H_2$ ( $H_2$ -RTP)

### 1. 3. a) Description de la technique

La réduction en température programmée est une technique utilisée sur des matériaux de type oxyde afin d'obtenir des informations sur leurs propriétés redox. 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 qui est réduit au cours de l'expérience.

Techniquement, l'échantillon solide de masse connue est soumis à une rampe de montée en température contrôlée tout en étant traversé par un mélange gazeux de type dihydrogène

dans un gaz vecteur (hélium ou argon par exemple). La réduction de l'oxyde par l'hydrogène peut être décrite par la réaction suivante :



Équation 11

### *1. 3. b) Appareillage et conditions opératoires*

Les expériences de réduction en température programmée sous hydrogène (H<sub>2</sub>-TPR) 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% H<sub>2</sub>/Ar et une montée en température de 10°C.min<sup>-1</sup> ont été utilisés. La quantité de dihydrogène consommée en fonction de la température est mesurée à l'aide d'un catharomètre (ou détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector)). Les conditions expérimentales (concentration d'hydrogène dans le mélange gazeux, débit gazeux, masse d'échantillons 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 H<sub>2</sub>-TPR : le paramètre de sensibilité K et le paramètre de forme et de résolution P [3]. Ils sont calculés de manière suivante :

$$K = \frac{S_0}{V C_0}$$

Équation 12

$$P = K D$$

Équation 13

Avec : S<sub>0</sub> la quantité initiale d'espèce réductible (mol)

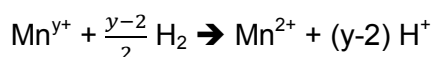
V C<sub>0</sub> le débit molaire du gaz réactif (mol.s<sup>-1</sup>)

D la rampe de montée en température (°.s<sup>-1</sup>)

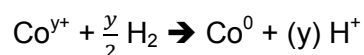
Pour l'ensemble des analyses H<sub>2</sub>-TPR présentées dans ce manuscrit, le débit gazeux a été fixé à 50 mL.min<sup>-1</sup> de 5% H<sub>2</sub>/Ar et la masse d'échantillons a été ajustée de façon à fixer les valeurs de K et de P à ~135 s et 25°C respectivement.

### *1. 3. c) Calcul de degré d'oxydation moyen du cation*

Dans le cadre de ce travail, ce type de calcul a été effectué sur plusieurs oxydes de métaux ( $MnO_x$  /  $CoO_x$ ). L'état d'oxydation initial ou degré d'oxydation moyen (DOM,  $y$  dans les équations) a été déterminé en connaissant la consommation totale d'hydrogène au cours de l'expérience  $H_2$ -TPR et la quantité d'oxyde présent dans l'échantillon. En considérant la transformation totale et en faisant l'hypothèse sur l'état d'oxydation final de l'oxyde, un bilan de matière à l'état final peut être effectué suivant ces réactions :



Équation 14



Équation 15

## I. 4) Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD / ATG)

### I. 4. a) Description de la technique

Les analyses thermiques gravimétriques (ATG) et différentielles (ATD) sont deux techniques qui permettent de mesurer (i) la variation de la masse d'un échantillon liée à la formation ou détachement de produits formés pendant le traitement et (ii) l'échange de chaleur entre l'échantillon et le milieu en fonction de la température. Le milieu peut être modifié en fonction du type de réaction souhaité. Ainsi le gaz peut être modifié afin de réaliser une réaction d'oxydation, de réduction, d'adsorption, de désorption ou autre. L'expérience peut aussi être réalisée sous atmosphère inerte afin d'observer le seul effet de la température.

### I. 4. b) Appareillage et conditions opératoires

Les analyses simultanées ATD-ATG ont été effectuées sur un appareil Balance TA Instrument, modèle : SDT 2960 DSC-TGA X, sous un flux de 20%  $O_2$  dans l'hélium ( $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) et une rampe de température de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ . Deux creusets en alumine sont placés symétriquement sur le support d'une microbalance horizontale placée dans un four. L'un des creusets contient l'échantillon non calciné, mais juste séché à analyser (la masse prélevée est de l'ordre de 7 à 10 mg) alors que l'autre creuset de référence est vide. Un système de thermocouples permet de contrôler et de mesurer la température de l'échantillon. Les différences mesurées entre l'échantillon et la référence permettent de réaliser les analyses thermiques différentielles (différence de température) et gravimétriques (perte ou prise de masse par le solide analysé).

## **I. 5) Analyse élémentaire par spectroscopie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES)**

### *I. 5. a) Description de la technique*

La spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (Inductive Couple Plasma-Optical Emission Spectroscopy) est une analyse élémentaire utilisée pour les échantillons minéraux avec une limite de détection très faible (de l'ordre du ppm). Une lumière incidente du plasma permet de placer les atomes dans un état excité. Lorsque ceux-ci retournent à leur état fondamental, ils émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément considéré. Cette énergie est détectée, mesurée et son intensité est comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connu 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.

Dans le cas de nos solides, une dissolution préalable est nécessaire. Elle s'effectue en dissolvant 10 mg de l'échantillon dans 1,5 mL d'acide nitrique concentré et 500  $\mu$ L d'acide fluorhydrique concentré à une température de 50°C dans un bain à ultrason pendant 24 heures.

### *I. 5. b) Appareillage et condition opératoire*

Les analyses par cette technique ont été réalisées à la plateforme REALCAT (<http://realcat.ec-lille.fr/>) à l'aide d'un appareil de marque Agilent 720-ES ICP-OES avec visualisation axiale et détection simultanée des détecteurs CCD.

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.

## I. 6) Spectroscopie de Photoélectron induits par rayons X (SPX)

### I. 6. a) Description 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 A. 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 (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 :

$$h\nu = E_i + E_c + \Phi_e$$

Équation 16

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 de l'électron éjecté

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

### I. 6. b) Appareillage et conditions opératoires

Les analyses SPX ont été réalisées sur un appareil de marque Kratos Axis Ultra équipé d'une source monochromatique à neutralisation de charge Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) dans des conditions d'ultravide ( $10^{-9}$  mbar). L'instrument est calibré sur le niveau Au 4f $_{7/2}$  de l'or métallique avec une énergie de liaison de 83,96 eV. Les spectres à haute résolution des différentes régions sont collectés en utilisant une bande passante de 20 eV. Les spectres

sont ensuite traités à l'aide du logiciel CasaXPS. Les concentrations atomiques sont calculées à partir de l'intensité des photopics en utilisant les différents facteurs de sensibilité fournis par le logiciel. L'effet de charge statique est évalué en prenant comme référence l'énergie de liaison de la composante C-(C,H) du C 1s à 284,8 eV.

#### *I. 6. c) Calcul associé*

Les énergies de liaison ainsi que les rapports atomiques entre les différents éléments ont été calculés. Dans le cas spécifique de l'analyse de l'élément du manganèse, le niveau 3s du Mn a été plus particulièrement étudié. En effet ce photopic possède deux composantes qui s'expliquent par le couplage de l'électron 3s non ionisé avec les électrons 3d de la bande de valence. L'écart énergétique entre ces deux pics donne une information sur le degré d'oxydation moyen du Mn. V. R. Galakhov *et al.* [4] ont montré que cet écart énergétique ( $\Delta E$ ) et le DOM du Mn peuvent être reliés de la manière suivante (**Equation 17**) :

$$DOM = 8.956 - 1.126 * \Delta E$$

Équation 17

## **I. 7) Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (HR-MET)**

#### *I. 7. a) Description de la technique*

La microscopie électronique en transmission à haute résolution permet d'obtenir des images des matériaux avec une très grande précision. L'image obtenue par microscopie électronique en transmission provient des interactions se produisant lors du passage d'un faisceau d'électrons. Celui-ci est accéléré par une forte tension à travers l'échantillon. Selon l'épaisseur et la densité du matériau, l'intensité des électrons transmise au travers de l'échantillon varie. Ces variations produisent ainsi la variation de contraste observée sur l'image.

#### *I. 7. b) Appareillage et mode opératoire :*

Les différents clichés ont été obtenus à l'aide d'un microscope électronique en transmission de marque JEOL 2100 UHR. La source du canon à électron est constituée d'un filament de LaB<sub>6</sub> chauffé par un courant électrique de 200 kV. Le microscope est équipé d'une caméra Gatan Ultra Scan.

#### *I. 7. c)-Préparation des échantillons :*

Les échantillons sont préalablement broyés dans un mortier en Agathe. Les particules sont ensuite dispersées dans une résine polymérique (de type spurr : CAS 52368-54-4). Des



coupes sont taillées dans la résine à l'aide d'un ultramicrotome d'une épaisseur de 50 nm. Les échantillons sont ensuite déposés sur une grille porte objet constituée d'un tamis métallique en cuivre et recouvert d'un film de carbone, très fin, transparent aux électrons.

## **I. 8) Spectroscopie Infrarouge (IR)**

### *I. 8. a) Description de la technique*

Cette technique permet d'étudier les détails de la structure moléculaire de l'échantillon. Un spectre infrarouge est obtenu en faisant passer un faisceau infrarouge à travers des échantillons actifs en IR et en mesurant la fraction de ce rayonnement incident absorbée par le solide.

En effet, pour qu'une molécule présente des bandes d'absorption en infrarouge, elle doit posséder un moment dipolaire permanent qui interagit avec le champ électrique oscillant du rayonnement infrarouge incident. Ainsi, pour qu'une molécule soit active en IR, il doit y avoir un changement dans son moment dipolaire au cours de la période de vibration.

Le terme de transformé de Fourier (FT) se réfère à un développement mathématique dans lequel les données sont recueillies et converties à partir d'un modèle d'interférence à un spectre d'absorption infrarouge qui est comme une « empreinte digitale » moléculaire.

### *I. 8. b) Appareillage et mode opératoire*

Les différents spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre infra rouge à atténuation totale de la réflexion (IR-ATR) de marque Thermo scientific iS50. Les spectres sont enregistrés en utilisant un détecteur pyro-électrique de sulfate de triglycine (DTGS). Les échantillons sont directement pressés entre la fenêtre du détecteur et une pointe de diamant. Pour chaque spectre, 10 scans sont enregistrés dans la zone 4000 à 500  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

## **II) Détermination des propriétés catalytiques des matériaux pour l'oxydation totale du HCHO**

### **II. 1) Description du micro-pilote :**

Les tests catalytiques ont été réalisés sur un micro-pilote en flux continu (**Figure II.2**). Ce micro-pilote est constitué de quatre parties : (1) système de génération de formaldéhyde, (2) système de génération d'eau en phase vapeur, (3) réacteur catalytique, (4) analyse de l'effluent gazeux en sortie de réacteur. Le micro-pilote a été réalisé à l'aide de tube en acier

inoxydable de 1/8" de diamètre de marque Swagelok (sauf le réacteur qui est en pyrex). Le gaz vecteur utilisé pour chaque test catalytique est de l'air synthétique constitué de 20% volumique de dioxygène et 80% de diazote. Le débit total de gaz lors du test catalytique a été fixé à  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  grâce à un débit mètre massique de marque Bronkhorst.

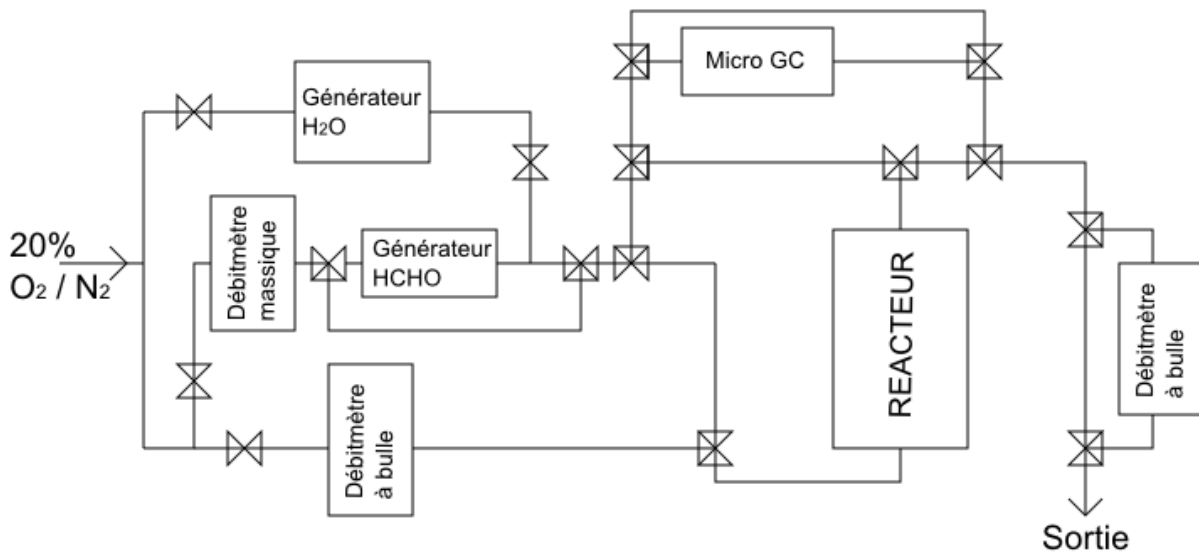


Figure II.2 : Schéma du test d'oxydation catalytique du formaldéhyde

### II. 1.a)-Génération du formaldéhyde en phase gazeuse

La génération du formaldéhyde en phase gazeuse est réalisée grâce à un générateur de gaz de marque VICI Metronics Dynacalibrator Model 150 (**Figure II.3**). Ce dispositif est composé d'une chambre de perméation à travers laquelle le gaz vecteur peut passer. La température de la chambre peut être contrôlée de  $5^{\circ}\text{C}$  à  $110^{\circ}\text{C}$  avec une précision de  $0,01^{\circ}\text{C}$ . Le débit total de gaz passant dans la chambre de perméation peut varier de  $100$  à  $1200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

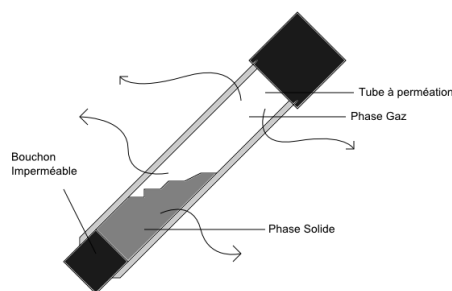


Figure II.3 : Schéma représentant un tube à perméation de formaldéhyde

A l'intérieur de la chambre de perméation sont introduits deux tubes à perméation (de marque Metronics Dynacal) contenant du paraformaldéhyde (polymère de formaldéhyde de formule générale  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$  de couleur blanche). Au sein de ces tubes inertes s'établit un équilibre entre la phase solide 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 utilisés est de l'ordre de  $\sim 10400 \text{ ng} \cdot \text{min}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$ .

La concentration en formaldéhyde dans le gaz vecteur en sortie de la chambre de perméation peut être calculée en utilisant la formule suivante :

$$[\text{HCHO}] = \frac{K * P}{f}$$

Équation 18

Avec : [HCHO] La concentration de formaldéhyde dans le gaz vecteur à la sortie de la chambre de perméation (ppm),

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

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

P le taux de perméation à la température de la chambre de perméation ( $\text{ng} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

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

$$\log(P) = \log P_0 + 0.034(T - T_0)$$

## Équation 19

Avec : P le taux de perméation à la température de la chambre de perméation,  
P<sub>0</sub> le taux de perméation à la température de référence (100°C),  
T la température de la chambre de perméation,  
T<sub>0</sub> la température de référence (100°C)

Pour l'ensemble des tests catalytiques effectués, un débit total (20%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) de 100 mL.min<sup>-1</sup> a été utilisé. 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. 1.b) 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 en pyrex. Une masse de catalyseur y est introduite (cf Protocoles pour les tests catalytiques). 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. 1.c) Générateur d'humidité*

La génération d'humidité est possible grâce au système CEM (Controlled Evaporation and Mixing) de marque Bronkhorst. Ce système consiste à disperser de très fines gouttelettes d'eau dans un flux d'air. Le CEM est donc constitué d'un débitmètre massique contrôlant le flux d'air, un débitmètre liquide contrôlant le flux d'eau, et d'un mélangeur CEM dispersant les fines gouttelettes d'eau dans le flux d'air. L'ensemble du système est thermostaté à 42°C.

Dans le but d'obtenir une humidité relative de 50% à 24°C, le débit d'eau est fixé à 78 mg d'eau par heure pour un débit total de 100mL/min.

*II. 1.d) Analyse des réactifs et produits de réaction*

L'oxydation totale du formaldéhyde produit du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et de l'eau H<sub>2</sub>O. En cas d'oxydation incomplète, des produits tels que le monoxyde de carbone CO, l'acide formique HCOOH et le méthanol CH<sub>3</sub>OH 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 vecteur utilisé pour les deux modules est l'hélium. Le module 1 est équipé d'une colonne de

type CO<sub>x</sub> (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 5CB (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**.

**Tableau II.1 : Conditions d'analyse lors d'analyse par micro-chromatographie en phase gaz Varian CP4900**

	Module 1	Module 2
Temps d'échantillonnage	30 secondes	
Temps d'analyse	5 ou 10 minutes	
Pression du gaz de fond en entrée	5,5 bars	
Pression dans la colonne	140 kPa	200 kPa
Température de la colonne	30°C	80°C

Afin de 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 CO<sub>2</sub> dans l'azote (pour obtenir des concentrations en CO et en CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> des différents mélanges et en relevant l'aire des pics de CO et CO<sub>2</sub> obtenue 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 obtenu correspond au facteur de réponse du produit considéré.

Pour la quantification du formaldéhyde, un flux de gaz contenant des concentrations différentes de formaldéhyde est envoyé sur un catalyseur à base de platine chauffé à 200°C. HCHO est ainsi converti totalement en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Grâce au facteur de réponse de CO<sub>2</sub> obtenu précédemment, nous pouvons remonter à la concentration en HCHO à l'entrée du réacteur.

## II. 2) Protocoles pour les tests catalytiques

Deux matériaux de nature très différente ( $Mn/SiO_2$  et  $Au/CeO_2$ ) ont été développés et testés en oxydation totale du HCHO. Les protocoles expérimentaux ont été adaptés compte tenu de leur réactivité très différente. Les paramètres expérimentaux notés entre parenthèses (cf ci-dessous) concernent les matériaux  $Au/CeO_2$  développés dans le chapitre VI.

### II. 2.a) Activation du catalyseur

Avant chaque test catalytique, 200mg (100mg) du catalyseur sont placés dans le réacteur. Une étape d'activation sous 20 % vol.  $O_2/N_2$  à 300°C (100°C) pendant 2 heures (1 heure) est effectuée.

### II. 2.b) Test en descente de température

Les tests catalytiques d'oxydation du formaldéhyde sont réalisés en descente de température. A la fin de l'étape d'activation, le flux de 100 mL.min<sup>-1</sup> de HCHO + 20% vol  $O_2/N_2$  est envoyé dans le réacteur pendant 1 heure à la même température que celle de l'étape d'activation. A cette température, le formaldéhyde envoyé est transformé de manière totale et sélective en  $CO_2$ . La descente de température est ensuite effectuée avec une rampe de 0.5°C.min<sup>-1</sup> (0.2°C.min<sup>-1</sup>) jusqu'à 25°C. Le flux gazeux en sortie du réacteur est analysé par micro-chromatographie en phase gazeuse à intervalle régulier toutes les 10 minutes. La conversion du formaldéhyde est déterminée avec l'**Equation 20**.

$$X_{HCHO}(\%) = \frac{[CO_2]}{[HCHO]_{ini}} \times 100$$

Équation 20

Avec :  $X_{HCHO}$  la conversion du HCHO en  $CO_2$  (%)

$[CO_2]$  la concentration en  $CO_2$  à l'instant t (ppm)

$[HCHO]_{ini}$  la concentration initial en HCHO (ppm)

Un bilan carbone est effectué tout au long du test avec l'équation suivante (**Equation 21**).

$$B.C.(\%) = \frac{[CO_2] + [HCHO]}{[HCHO]_{ini}} \times 100$$

Équation 21

Avec : B.C. le bilan carbone (%)

$[CO_2]$  la concentration en  $CO_2$  à l'instant t (ppm)

$[HCHO]$  la concentration en HCHO à l'instant t (ppm)

$[HCHO]_{ini}$  la concentration initial en HCHO (ppm)

### *II. 2.c) Test de stabilité*

Dans le cas de certains catalyseurs, l'étude de stabilité a été effectuée à une température donnée. Dans un premier temps, l'étape d'activation se déroule à la température souhaitée. Puis le HCHO avec une concentration de 100 ppm est envoyé à travers le réacteur et les analyses sont lancées simultanément. Les conditions restent inchangées pendant 60h afin d'observer la stabilité des catalyseurs dans le temps.

Un coefficient de désactivation sera calculé avec l'équation suivante :

$$\text{Coefficient de désactivation} = \frac{[CO_2]}{[CO_2]_{ini}}$$

**Équation 22**

Avec :  $[CO_2]$  la concentration en  $CO_2$  à l'instant t (ppm)

$[CO_2]_{ini}$  la concentration en  $CO_2$  à l'instant t = 0 (ppm).

### **III) Synthèse des catalyseurs :**

#### **III. 1) Synthèse du support SBA-15 :**

Les supports siliciques de type SBA-15 ont été préparés en milieu acide, selon le protocole de préparation classique [7]. La première étape consiste à dissoudre l'agent structurant (ici le Pluronic P123) dans de l'acide chlorhydrique. Pour cela, 750 mL d'acide chlorhydrique (37%, Sigma-Aldrich) à 1,6 M sont placés dans un autoclave en téflon d'un litre préalablement chauffé à 40°C à l'aide d'un bain-marie sous agitation. Une fois la solution chauffée, 20,5 grammes de l'agent structurant (*poly(ethyleneoxide)-block-poly-(propyleneoxide)-block-poly(ethyleneoxide)-block*), EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, P123, poids moléculaire de 5800, BASF Corp.) sont ajoutés dans l'autoclave sur une période d'environ 10 minutes. Le traitement d'autoclavage se déroule pendant 24 heures à 40°C sous agitation. L'étape suivante consiste à ajouter la source de silice, ici le tétraéthoxysilane (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, TEOS, 98%, Sigma-Aldrich). 48 mL de TEOS sont ajoutés dans l'autoclave goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter. L'autoclavage est à nouveau de 40°C sous agitation pendant 24 heures. Il en résulte la formation d'un gel de composition molaire: 1,0 TEOS : 0,02 P123 : 3,3 HCl : 174 H<sub>2</sub>O. La troisième étape consiste en un autoclavage à 100°C pendant 48 heures afin de consolider la structure de la silice. Après refroidissement à 20°C, la poudre blanche en suspension dans l'eau est récupérée par filtration, lavée avec 3 litres d'eau, avant d'être séchée à l'étuve à 80°C pendant une nuit. La silice obtenue est notée « SBA a ». Le support SBA a peut être utilisé tel quel ou bien après calcination à 550°C pendant 6 heures (1,5°C/min ; SBA c) dans un four à moufle.

#### **III. 2) Extraction partielle de l'agent structurant contenu dans SBA-15 assistée par ultrasons :**

Le retrait partiel de l'agent structurant assisté par ultrasons a été étudié. A titre d'exemple, on introduit 2 grammes de silice non calcinée (SBAa) dans un bécher contenant 100 mL de solvant (Méthanol (Me) ou éthanol (Et)). Après avoir recouvert le bécher avec un film plastique de paraffine sur papier (Parafilm M), celui-ci est disposé dans un bain à ultrasons (US) (CREST 275 HT 50-60Hz) pendant 1 heure à 45°C. La suspension est ensuite filtrée sur Büchner et la poudre est lavée avec 100 mL du solvant utilisé puis séchée à l'étuve à 80°C pendant 24 heures. Les échantillons obtenus après sonication sont notés SBA US Me et SBA US Et.



### III. 3) Extraction partielle de l'agent structurant contenu dans SBA-15 par Soxhlet :

Le retrait partiel de l'agent structurant a également été étudié par la méthode inventée par Franz von Soxhlet. La méthode Soxhlet est une méthode simple qui permet de répéter infiniment le cycle d'extraction d'une espèce chimique à partir d'une matière première avec du solvant frais. Le montage est constitué d'un chauffe ballon, d'un ballon de 500 mL suivis de l'extracteur de Soxhlet permettant la cyclisation de l'extraction (200 mL) puis du réfrigérant (**Figure II.4**). Pour ces expériences, 1,5 gramme de SBA ont été placés dans la cartouche du Soxhlet et environ 350 mL d'éthanol absolu sont placés dans le ballon. L'éthanol est porté à ébullition puis se condense dans le réfrigérant jusqu'à remplir le Soxhlet. Lorsque le Soxhlet se vide pour la première fois, c'est le  $t_0$  de l'extraction. L'effet du temps d'extraction (2 – 5 – 24 et 72 heures) sur l'efficacité de retrait du Pluronic P123 a été étudié. Les échantillons sont nommés « SBA Sox xh » avec x correspondant au temps d'extraction.

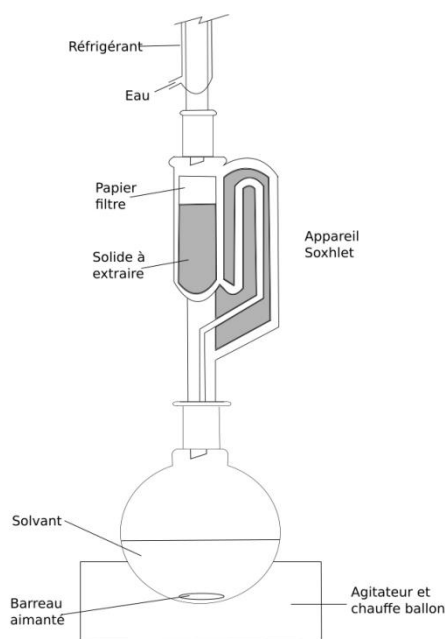


Figure II.4 : Montage Soxhlet

La **Figure II.5**, résume les différentes étapes de la synthèse des supports siliciques ainsi que les trois méthodes utilisées afin d'extraire partiellement ou totalement l'agent structurant de la silice.

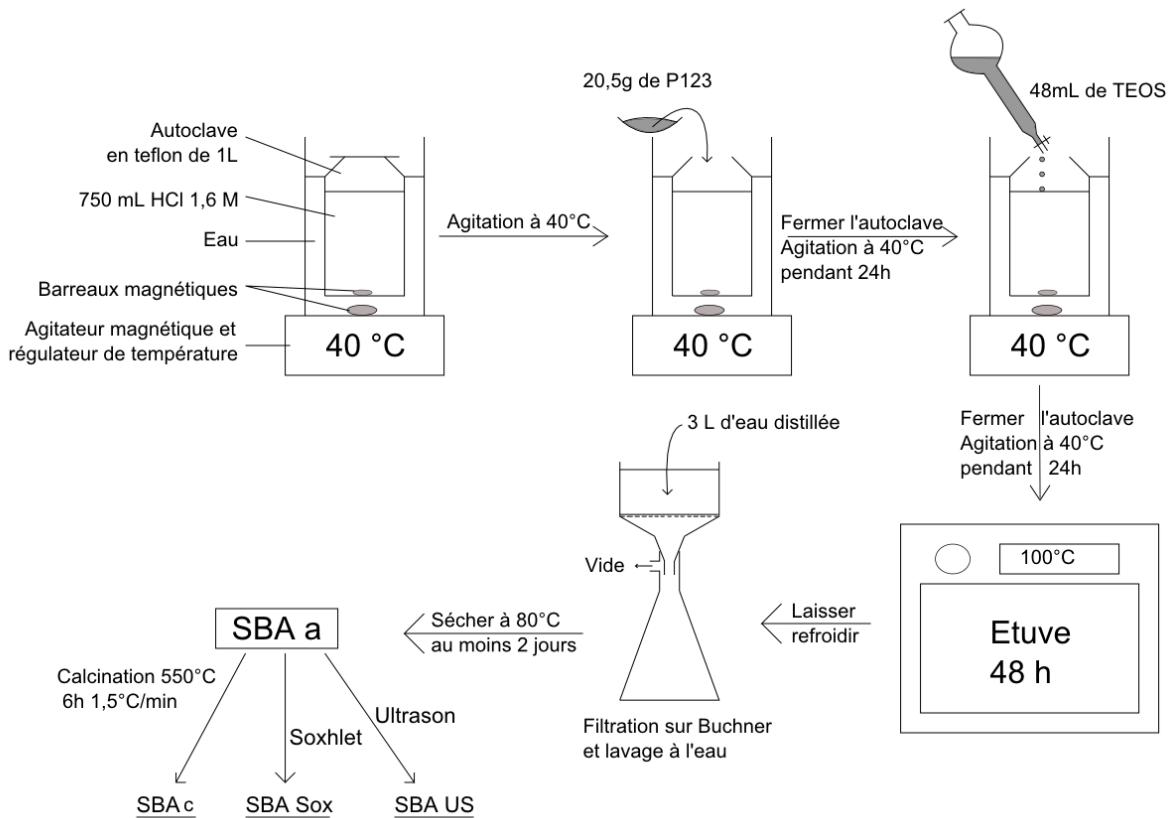


Figure II.5 : Schémas récapitulatif de la synthèse des supports à base de silice

### III. 4) Introduction du Mn au sein du support silicique

#### III. 4. 1) Imprégnation IWI :

L'imprégnation à humidité naissante (IWI - Incipient Wetness Impregnation) a été utilisée sur un support calciné (**Figure II.6**). Dans un premier temps, le précurseur (459 mg,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 98%, Sigma-Aldrich) est dissous dans le plus petit volume d'eau possible (0,4 mL pour 0,5 g de support), correspondant au volume poreux du support. Cette solution est ensuite déposée sur le support goutte à goutte. Entre chaque ajout l'ensemble est mélangé manuellement. Après exposition à l'air pendant 5 jours et une calcination à 300°C (1,5°C/min ; 6 heures) on obtient le solide 20Mn-IWI.

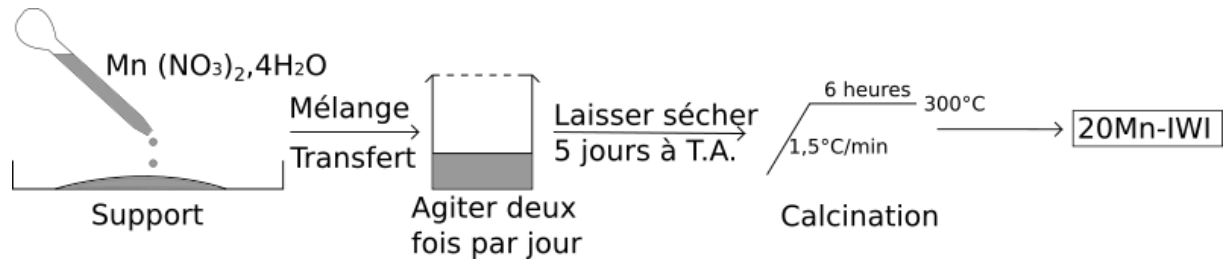


Figure II.6 : Schémas représentant l'imprégnation à humidité naissante

### III. 4. 2) Infiltration du Mn à l'état fondu (Melt Infiltration = MI) :

L'infiltration à l'état fondu (MI – Melt Infiltration) consiste à introduire le précurseur ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 98%, Sigma-Aldrich) au sein de la porosité du support sans utiliser de solvant (Figure II.7). La première étape consiste à broyer le précurseur solide dans un mortier en agate. Ensuite, le support est ajouté au précurseur par de petits ajouts, chacun suivi d'un broyage dans le mortier. La poudre obtenue est transférée dans une bombe hydrothermale (100 mL) placée dans une étuve chauffée à la température de fusion du précurseur plus  $1^\circ C$ , soit  $38^\circ C$ . La poudre obtenue est ensuite calcinée à une certaine (voir ci-dessous) ( $1,5^\circ C/min$  ; 6 heures) dans un four à moufle.

Plusieurs paramètres de synthèse seront étudiés tels que la teneur en manganèse, le temps d'hydrotraitement, la température de calcination finale. Les échantillons sont labellés: XMn-MI(S)-Yj-Z avec X le pourcentage massique en Mn (5, 10, 20, 30), Y le temps d'hydrotraitement en jour (0, 2, 12, 20) et Z la température finale de calcination en  $^\circ C$  (200, 300, 500) ainsi que S le support utilisé (« a » pour le support SBA a, « c » pour le support SBA c, « Sox 72h » pour le support SBA Sox 72h et « US » pour le support SBA US Me). Un tableau récapitulatif des différents échantillons synthétisés est présenté au **Tableau II.2**.

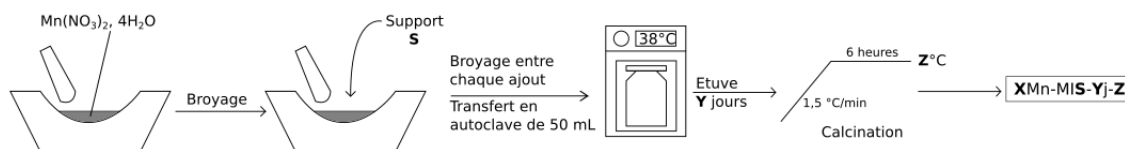
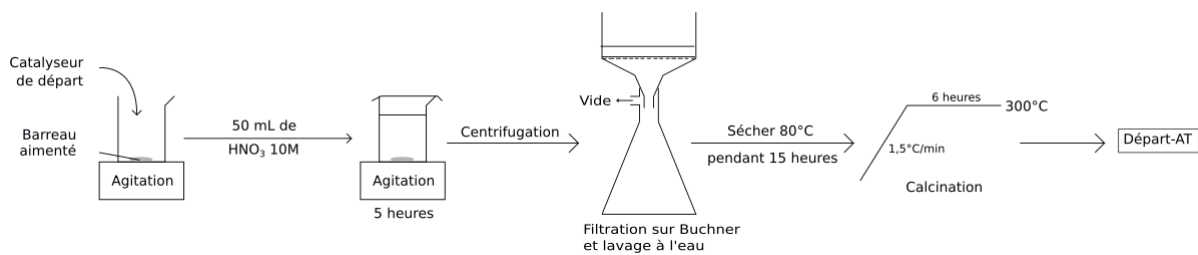


Figure II.7 : Schémas représentant l'infiltration à l'état fondu

### III. 5) Traitement acide :

Dans le cas du chapitre V, un traitement acide a été mis en place.  $\text{HNO}_3$  ( $\text{HNO}_3$ , 68%, VWR CHEMICALS) a été utilisé comme agent inspiré de J. Quiroz [8]. Le schéma récapitulatif est présenté en **Figure II.8**. Le traitement acide sera effectué sur les échantillons xMn-MIa (x = 10, 20, 30 % pds en manganèse) synthétisé dans le paragraphe précédent. 500 mg d'échantillons à traiter sont placés dans un bécher contenant 50mL de solution acide (10M). La suspension est agitée pendant 5h à température ambiante avant d'être centrifugée, filtrée sur Büchner. La poudre obtenue est ensuite rincée à l'eau jusqu'à pH neutre. La poudre obtenue est ensuite séchée à l'étuve 15 heures à 80°C. Les échantillons sont ensuite calcinés à 300°C (1,5°C/min ; 6 heures). La nomenclature de ces échantillons correspondra à celle de l'échantillon de départ auquel sera ajouté le suffixe « -AT » (Acid Treatment) (cf. **Tableau II.2**).



**Figure II.8 : Schémas représentant le traitement acide par  $\text{HNO}_3$  10M**

Le tableau suivant regroupe l'ensemble des échantillons ainsi que les différents paramètres étudiés dans le manuscrit (**Tableau II.2**).

Tableau II.2 : Liste des échantillons présent dans le manuscrit

Support / échantillon de départ	Méthode de synthèse	Teneur théorique en Mn (%pds)	Température de calcination (°C)	Traitement hydrothermal (jours)	Nom final du catalyseur utilisé	Chapitre (s) associé
SBA c	MI	5	300	12	5Mn-MIc-300	III
SBA c	MI	10	300	12	10Mn-MIc-300	III – IV
SBA c	MI	20	300	12	20Mn-MIc-300	III - IV
SBA c	MI	30	300	12	30Mn-MIc-300	III
SBA c	MI	20	500	12	20Mn-MIc-500	III
SBA c	IWI	20	300	-	20Mn-IWI	III
SBA a	MI	20	300	12	20Mn-MIa-300	III – IV - V
SBA a	MI	20	200	12	20Mn-MIa-200	III
SBA a	MI	10	300	12	10Mn-MIa-300	III – IV - V
SBA a	MI	30	300	12	30Mn-MIa-300	III - V
SBA a	MI	20	300	0	20Mn-MIa-0j-300	III
SBA a	MI	20	300	2	20Mn-MIa-2j-300	III
SBA a	MI	20	300	20	20Mn-MIa-20j-300	III
SBA US Me	MI	20	300	12	20Mn-US	IV
SBA Sox 72h	MI	10	300	12	10Mn-Sox	IV
10Mn-MIa-300	HNO <sub>3</sub> 10M	-	300	-	10Mn-MIa-AT	V
20Mn-MIa-300	HNO <sub>3</sub> 10M	-	300	-	20Mn-MIa-AT	V
30Mn-MIa-300	HNO <sub>3</sub> 10M	-	300	-	30Mn-MIa-AT	V

## ***IV) Références***

- [1] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, Techniques de l'Ingénieur, 1996.
- [2] B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H.D.E. Boer, Studies The Adsorption on Pore Systems in Catalysts and Calculation of Nitrogen ; Apparatus FOR MEASURING NITROGEK, 37 (1964) 32–37.
- [3] D.A.M. Monti, A. Baiker, Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters, J. Catal. 83 (1983) 323–335. doi:10.1016/0021-9517(83)90058-1.
- [4] V.R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N.A. Ovechkina, E.Z. Kurmaev, N.I. Lobachevskaya, Y.M. Mukovskii, J. Mitchell, D.L. Ederer, Mn (formula presented) exchange splitting in mixed-valence manganites, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 65 (2002) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.65.113102.
- [5] Q. Xu, W. Lei, X. Li, X. Qi, J. Yu, G. Liu, J. Wang, P. Zhang, Efficient Removal of Formaldehyde by Nanosized Gold on Well-Defined CeO<sub>2</sub> Nanorods at Room Temperature, Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 9702–9708. doi:10.1021/es5019477.
- [6] D. Zhao, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, Science (80-. ). 279 (1998) 548–552. doi:10.1126/science.279.5350.548.
- [7] J. Quiroz, J.-M. Giraudon, A. Gervasini, C. Dujardin, C. Lancelot, M. Trentesaux, J.-F. Lamonier, Total Oxidation of Formaldehyde over MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> Catalysts: The Effect of Acid Treatment, ACS Catal. 5 (2015) 2260–2269. doi:10.1021/cs501879j.







## **Chapitre III :**

---

**Melt infiltration as an efficient way to prepare manganese oxide loaded mesoporous silica for the catalytic oxidation of formaldehyde**

---



## ***1) Résumé du chapitre***

Les résultats du chapitre suivant sont en cours de soumission pour un article scientifique. L'introduction, les résultats, discussions et conclusion sont écrites en anglais et reprennent les textes soumis. La partie expérimentale a été retirée et incorporée dans le chapitre II.

Ce chapitre concerne le dépôt de nanoparticules d'oxyde de manganèse sur un support silicique de type SBA-15 par une nouvelle voie de synthèse ; l'infiltration à l'état fondu. Cette synthèse est une méthode sans solvant qui s'inscrit dans le domaine de la chimie verte. Elle permet une grande dispersion et un confinement du métal dans la porosité du support et est facilement utilisable avec plusieurs métaux (Ni, Co, Cu, Zn, Pt).

Le protocole utilisé dans cette partie est détaillé au chapitre Chapitre II.III.4.2. Celui-ci consiste à broyer et mélanger le précurseur d'oxyde de manganèse avec le support et réaliser un traitement hydrothermal à une température supérieure à la température de fusion du précurseur. Le précurseur se retrouve donc à l'état liquide et il pourra s'infiltrer dans les canaux ordonnés de la SBA-15 par capillarité. Une étape de calcination est nécessaire afin de transformer le précurseur en oxyde de manganèse.

Au cours de cette étude, plusieurs paramètres de synthèse ont été étudiés tels que la température de calcination, la teneur en manganèse et la méthode de synthèse. Les matériaux seront caractérisés par différentes techniques d'analyses telles que la diffraction des rayons X, la physisorption de diazote, la réduction en température programmée, la microscopie électronique en transmission à haute résolution, la spectroscopie des photoélectrons induit par rayons X. L'efficacité de ces matériaux sera comparée dans la réaction d'oxydation catalytique du HCHO.

Dans un premier temps l'étude de la température de calcination finale a été réalisée. Deux températures ont été testées : 300°C et 500°C. Tous d'abord, l'analyse par physisorption de diazote nous permet de montrer la conservation de la structure de la SBA-15 après infiltration. La baisse plus importante des propriétés structurales, après une calcination à 300°C, nous permet de montrer une meilleure infiltration à cette température. Ceci sera validé par l'étude des clichés MET qui montre que la calcination à 500 °C est plus favorable au frittage des particules à l'extérieur de la porosité. L'étude DRX nous révèle la présence d'un mélange de phases  $\epsilon$  et  $\beta$   $MnO_2$  avec des tailles de cristallite du même ordre que la taille des mésopores de la SBA-15. L'analyse de réduction en température programmée confirme la présence de  $MnO_2$  (DOM du Mn de 4 et 2 pics de réduction dans les proportions 67/33) pour l'échantillon calciné à 300°C. Cependant, dans le cas de celui calciné à 500°C,

un DOM du Mn plus faible ainsi qu'une plus faible proportion de  $Mn^{+IV}$  est observée suggérant la présence d'une phase amorphe de DOM du Mn plus faible. Ces observations sont aussi visibles en SPX. De plus, le ratio Mn/Si est plus faible que le ratio théorique, ce qui indique qu'une partie de Mn n'est pas visible. Les performances catalytiques de ces matériaux ont été déterminées avec une exposition de 100 ppm de HCHO. Le catalyseur calciné à 300°C présente les meilleurs résultats catalytiques. La calcination à 300°C sera donc utilisée pour la suite de l'étude.

L'impact de la teneur en manganèse (5, 10, 20 et 30 % massiques) a été étudié. L'étude de physisorption de diazote montre une baisse des propriétés texturales jusqu'à 20% pds puis peu de différences sont observées entre le 20 et le 30% pds. Ceci suggère une limite d'infiltration à 20% pds. L'analyse des diffractogrammes présente des cristallites de 12 nm de moyenne, suggérant une bonne dispersion des particules de manganèse, quelle que soit la teneur en manganèse. Les clichés MET révèlent cependant la présence de particules externe qui grossissent parallèlement à la teneur en manganèse. Concernant l'échantillon à 30% pds, un épaulement à haute température des pics de réduction témoigne de la présence de plus grosses particules de manganèse se réduisant plus difficilement. Ceci est cohérent avec la limite d'infiltration observée par physisorption de diazote et les clichés MET. Les rapports Mn/Si déterminés par SPX pour les catalyseurs faiblement chargés (5 et 10% pds en Mn) sont proches des valeurs théoriques, suggérant une dispersion homogène des espèces de manganèses dans la SBA-15. Pour les plus grosses charges, les rapports plus faibles attestent de la formation de plus grosses particules de  $MnO_2$  pas totalement visibles par l'analyse SPX. L'optimum de cette étude est l'échantillon avec la teneur de 20 % en manganèse, suggérant que la plus grande dispersion du manganèse est responsable de la plus grande activité catalytique pour l'oxydation du HCHO. Les grosses particules à l'extérieur de la porosité sont donc moins actives.

Dans la partie suivante, le catalyseur obtenu par infiltration à l'état fondu sur support calciné (Mlc) sera comparé avec un catalyseur obtenu par une méthode plus classique d'imprégnation ; l'imprégnation à humidité naissante (IWI : incipient wetness impregnation). Ceux-ci seront aussi comparés à un catalyseur obtenu par imprégnation à l'état fondu sur un catalyseur non calciné (Mla). Une étude complète pour l'optimisation des paramètres de synthèse en utilisant ce type de support est proposée en annexe de cette thèse. Globalement, les catalyseurs obtenus par Mlc et IWI sont très similaires. Les différences sont surtout portées sur le catalyseur Mla. La phase cristalline observée en DRX est  $Mn_3O_4$  avec la synthèse Mla alors que  $MnO_2$  est observé pour les synthèses Mlc et IWI. L'analyse par réduction en température programmée confirme les phases observées en DRX. Les DOMs du manganèse calculés sont de 4 pour les synthèses Mlc et IWI et un DOM du

manganèse de 2,7 est obtenu pour le catalyseur synthétisé en présence d'agent de structure. Ces valeurs de DOM du manganèse sont aussi confirmées par l'analyse SPX. La réduction du  $Mn^{+IV}$  en  $Mn^{+III/+II}$  par le carbone du template durant la calcination peut expliquer la baisse du DOM du manganèse. L'analyse des isothermes BET montre que la synthèse Mla bloque moins la porosité que les synthèses IWI et Mlc. De plus, les images MET montrent que les catalyseurs Mlc et IWI possèdent des particules de manganèse à l'intérieur et à l'extérieur de la porosité. Avec l'utilisation de support non calciné durant l'infiltration à l'état fondu, le manganèse présente une remarquable dispersion. Aucun agrégat et une nouvelle morphologie sont observés. Les espèces manganèses recouvrent les parois internes de la SBA-15 en laissant les pores ouverts, pouvant expliquer les meilleures propriétés texturales observées en physisorption de diazote. Comme expliqué avec l'étude sur la température de calcination finale, le DOM du manganèse impact fortement l'activité catalytique. Ainsi les catalyseurs IWI et Mlc présentent des résultats catalytiques similaires tandis que le catalyseur Mla possède une activité à plus haute température limitée par son faible DOM du Mn malgré la forte dispersion des espèces manganèses dans la porosité. Cependant ce catalyseur présente une meilleure stabilité sur un test longue durée comparé au catalyseur possédant la phase  $MnO_2$ .

## ***II) Introduction***

Among the volatile organic compounds (VOC), formaldehyde (HCHO) is an ubiquitous molecule detected in indoor environments such as offices, houses, schools and industrial plants [1]. With long-term exposures to HCHO, respiratory system diseases or cancer can strongly affect human health [2],[3],[4]. Considering the adverse impact of HCHO to human health, an actual challenge is related to the development of efficient processes for HCHO disposal, in order to improve the indoor air quality in agreement with the current environmental regulations [5].

From a technical point of view, HCHO elimination can be performed by adsorption or combustion. Regarding adsorption process, porous materials such as activated carbons [6] [7] and aminated silica [8] [9] are recognized as efficient materials as well as some aluminosilicate zeolites like faujasites [10]. The highest adsorption capacities are obviously reported over NaY zeolite, with more than 0.4 mL HCHO stored per gram of adsorbent. However, each method has its limitations such as a regeneration step for adsorption [11],[12], high energy cost for the incineration [7]. Among the different techniques for HCHO removal, catalytic total oxidation of HCHO then appears as an attractive for CHOH abatement, with evident advantages such as: (i) a selective transformation of HCHO into harmless compounds ( $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ); (ii) a lower energy consumption compared to thermal decomposition due to a lower operating temperature [13]. Among the different catalysts [13], [14] supported noble metals catalysts (Pt, Pd and Au) showed good performances at low/room temperature in the catalytic oxidation of formaldehyde [15] [16] [17] which can be further improved when using alkaline doped noble metal catalysts [18] [19]. Undoped supported noble metal catalysts generally have to be heated at about 50 °C to be selective into  $\text{CO}_2$  [20] [21]. However due to economical and scarcity considerations, the replacement of the noble metal in the catalytic formulations is an important issue to address. With that respect Transition metal oxides – TMO – were widely studied over the past decade such as: mixed  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  [22],  $\text{MnO}_x$  [23],  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  [24] or  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [25]. However total oxidation reaction takes place at higher temperatures than those for noble metal supported catalysts [26]. Among the different TMO, Manganese oxides were recognized as potential active materials for HCHO total oxidation. Furthermore the catalytic performances were found to be strongly dependent on the Mn dispersion, crystalline structure, morphology, surface state and mean Mn valence [27],[28]. Among the different polymorphs of  $\text{MnO}_2$  [27], birnessite ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) and cryptomelane ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ) were recognized to be the most active phases. Complete

HCHO oxidation at around 140°C and even around 100°C was reported over cryptomelane [29] and high surface area birnessite [30] [31]. Compared to HCHO oxidation performed over bulk MnOx a few studies were reported on supported MnOx particles. Dispersed beta-MnO<sub>2</sub> (Mn AOS = 4) particles supported over ordered mesoporous SBA-15 was reported previously to be active for such a reaction, achieving HCHO 100% conversion at 130°C, a temperature comparable with those reported for tunnel and lamellar manganese oxides despite a lower Mn content (15 Mn wt.% based on MnO<sub>2</sub>) [32]. Such good performance was ascribed to the beneficial adsorption of HCHO over surface silanol groups accompanied by an effective HCHO conversion into CO<sub>2</sub> over the MnO<sub>2</sub> nanoparticles dispersed at the external surface of silica. However, the durability tests over such catalysts were not reported.

One strategy to get a catalyst resistant to deactivation can be achieved by the confinement of small and homogeneous MnO<sub>2</sub> particles in the mesoporous channels of SBA-15 through Melt infiltration (MI) [33],[34], [35]. Such a method was used successfully to get high dispersed NiO, CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs incorporated in the channels of SBA-15 [36],[37],[38]. The driving forces for infiltration are related to the interfacial tensions, acting at different solid/liquid/gas interfaces.

A series of catalysts differing from Mn loading (5, 10, 20 and 30 wt % Mn) and calcination temperature (300 or 500 ° C) were prepared through an optimized procedure (melt infiltration with and without polymer-assistance), as previously reported [37] [39] using Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O as precursor taking advantage of its low cost, limited toxicity, and low melting temperature (37 °C). The performances of the catalysts were discussed in light of the physicochemical characterizations performed on the fresh and used catalysts.

### **III) Experimental section**

Samples were synthesized by following procedure described in chapter II.III.4. They were characterized by several techniques such as XRD, N<sub>2</sub>-physisorption, H<sub>2</sub>-TPR, TGA-TDA, ICP, XPS, HR-TEM, described in chapter II.I (1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7 respectively) and formaldehyde oxidation (chapter II.II).

### **IV) Results and discussion**

#### **IV. 1) Effect of calcination temperature**

##### *IV. 1.a) Textural properties of sample of 20Mn-Mlc-t samples*

The nitrogen adsorption/desorption isotherms of SBA-15 and 20Mn-Mlc samples calcined at different temperatures are displayed in **Figure III.1A**. All the materials present a type IV isotherm with H1 hysteresis, as awaited for ordered mesoporous materials with narrow pore size distribution of cylindrical pores [40]. For MI derived materials, the ordered structure seems to be retained and confirming that the support presents a sufficient stability affording the MI process. A delay on the closure of the isotherm desorption branches is observed for the Mn-containing materials. This delay is related to the formation of so called “ink-bottle” shape pores, formed when confined nanoparticles (NPs) are plugging the main mesopores [41] or when some constrictions form at the entrance of the pores. As seen in **Figure III.1B**, SBA-15 exhibits a narrow pore size distribution centered at 6.3 nm. After infiltration, a bimodal population is shown for both MI derived materials. The formation of the second porosity of ~5 nm diameter is, and corresponding to the delay of closure on the isotherm, is consequently originating from the formation of occluded NPs occluding mesopores. The contribution of the smaller pore size distribution is much important for 20Mn-Mlc-300 (65 %) compared to 20Mn-Mlc-500 (50 %), suggesting that a lower calcination temperature is favorable to the remaining of an open mesoporosity.



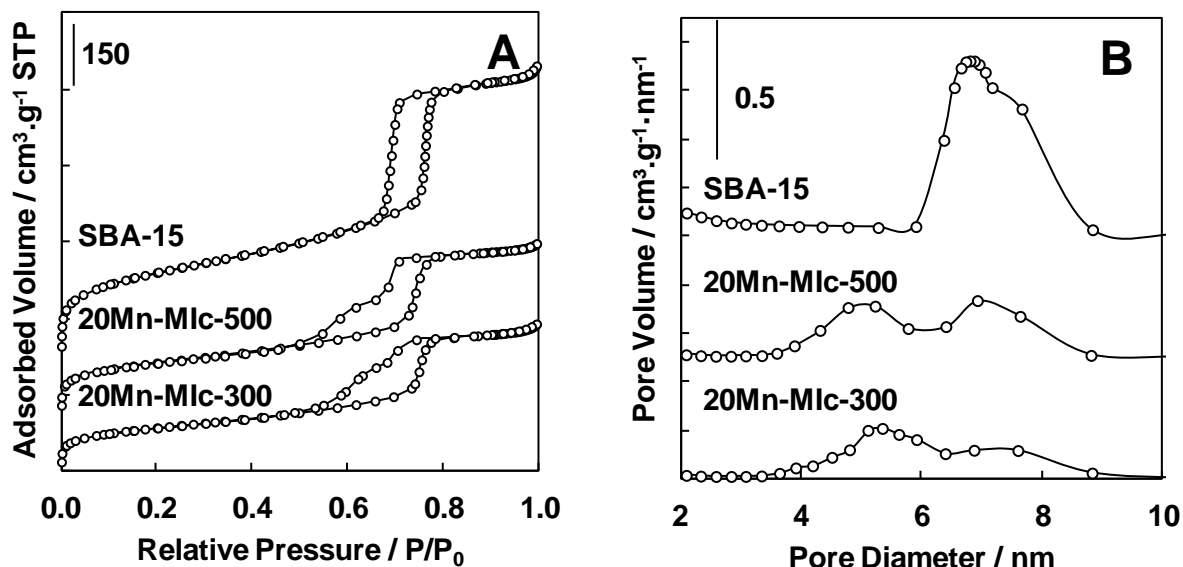


Figure III.1: A) adsorption/desorption isotherms (vertical shift of 150 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> each); B) pore size distribution (vertical shift of 0.5 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.nm<sup>-1</sup>) for SBA-15 and 20Mn-Mlc calcined at different temperature

The textural properties were evaluated based on the adsorption/desorption isotherms and the results are summarized in **Table III.1**. The BET surface as well the microporous surface decreased over the Mn containing materials by comparing to the parent SBA-15. As previously reported by A. Ungureanu *et al* [42] for Ni-Cu particles confined into SBA-15, these decreases can be related to the confinement of MnO<sub>x</sub> NPs into the mesopores and blocking the secondary microporosity. The decrease is much more pronounced for 20Mn-Mlc-300, suggesting that the increase in calcination temperature induce a reopening of a porosity fraction during sintering the dispersed NPs. This reopening of porosity is mostly visible on the total pore volume and total surface area, and very few on the micropore surface area in a lesser extent.

#### IV. 1.b) Structural properties of 20Mn-Mlc-t samples

The wide-angle XRD pattern of the 20Mn-Mlc-300 sample (**Figure III.S1**) revealed a crystallized material with three main reflections between 35 ° and 65 ° which can be attributed to ε-MnO<sub>2</sub> (Akhtenskite, JCPDS 30-0820) [17]. The broad diffraction peak at ~22 ° is attributed to the amorphous silica [36] [41]. Heating the sample at 500 °C under air led to a more intense reflection at 2θ = 28 ° which can be assigned to the presence of the β-MnO<sub>2</sub> crystal structure (Pyrolusite, JCPDS 001-0799) [28] [43]. Then a mixture of ε-MnO<sub>2</sub> and β-MnO<sub>2</sub> phases forms after melt infiltration and decomposition of manganese precursor into SBA-15. Small increase in crystallinity is observed since the MnO<sub>2</sub> crystallite size is 9 nm and 10 nm for 20Mn-Mlc-300 and 20Mn-Mlc-500, respectively. However, the size of MnO<sub>2</sub> particle is in the range of SBA-15 mesopore size [40].

IV. 1.c) Morphology of 20Mn-Mlc-t samples

Representative HR-TEM images are presented in **Figure III.2**. The SBA-15 porosities are not collapsed after the MI preparation whatever the calcination temperature, confirming the N<sub>2</sub>-physisorption results. The presence of confined MnO<sub>2</sub> NPs is observed. A partial blocking of SBA-15 pores is observed by these confinement particles. In the same time, few external NPs are identified for both materials. Particles size distribution of MnO<sub>2</sub> NPs represented in **Figure III.2** show that the proportion in the range of 5 to 10 nm is about 65 % for sample calcined at 300 °C compared to 55 % for sample calcined at 500 °C confirming better confinement at lower calcination temperature, with a possible migration of some particles outside of the mesoporosity when calcination temperature increases. In addition, the growth of the external particles are more important at 500 °C since the average size of the external particles is ~23 nm compared to ~17 nm for calcination at 300 °C. Then calcination at higher temperature promoted formation and sintering of external MnO<sub>2</sub> NPs.

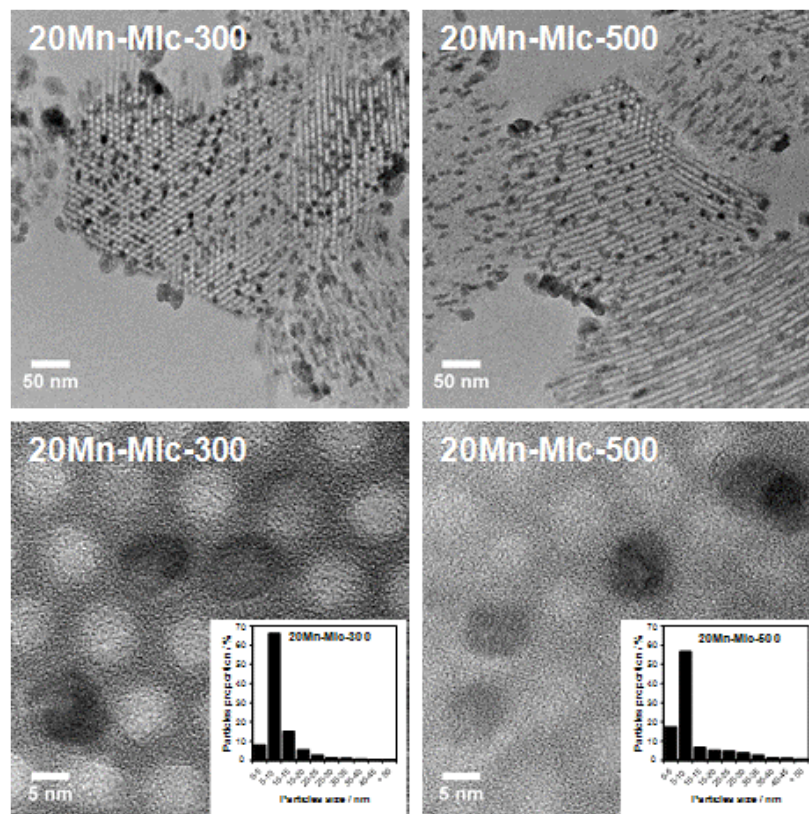


Figure III.2: HR-TEM images and particles size distribution for 20Mn-Mlc calcined at different temperatures

**Table III.1: Textural and structural properties of SBA-15 support and Mn containing samples**

Sample	Mn Loading <sup>1</sup> (wt%)	S <sub>BET</sub> <sup>2</sup> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>μ</sub> <sup>3</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> <sup>4</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>μ</sub> <sup>5</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>pores</sub> <sup>6</sup> (nm)	D <sub>cryst</sub> <sup>7</sup> (nm)
SBA-15	-	782	201	1.2	0.011	6.3	-
20Mn-Mlc-500	19.6	569	157	0.8	0.016	4.8-7.0	10
20Mn-Mlc-300	19.5	426	125	0.6	0.016	5.4-7.1	9
SBA-15	-	786	197	1.2	0.009	7.3	-
5Mn-Mlc	4.7	592	155	1.0	0.008	5.3-7.2	10
10Mn-Mlc	11.4	514	129	0.8	0.003	5.4-7.3	11
20Mn-Mlc	19.5	426	125	0.6	0.016	5.4-7.1	9
30Mn-Mlc	28.5	433	96	0.6	0.04	5.1-6.8	11
SBA-15	-	782	201	1.2	0.011	6.3	-
20Mn-IWI	-	525	158	0.7	0.022	5.2-7.0	9
20Mn-MIa	19.2	527	135	0.8	0.008	4.8-7.3	9
20Mn-Mlc	19.5	426	125	0.6	0.016	5.4-7.1	9

1 : Quantification performed by ICP-OES; 2 : Specific surface area (BET method); 3 : Microporous surface area (t-plot method); 4 : Total pore volume at P/P0 = 0.99 ; 5 : Micropore volume (t-plot method); 6 : Mean pore size (BJH method); 7 : MnO<sub>x</sub> crystal domain size calculated by the Scherrer equation

#### IV. 1.d) Redox properties of 20Mn-Mlc-t samples

The H<sub>2</sub>-TPR profiles are shown in **Figure III.S2**. The hydrogen consumption profile obtained for 20Mn-Mlc-300 sample is typical of a MnO<sub>2</sub> reduction, accomplished in two steps. During the first step the reduction of MnO<sub>2</sub> into Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is carried out (65 % of total H<sub>2</sub> consumption), while during the second step the reduction of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> into MnO takes place (35 % of total H<sub>2</sub> consumption) which is coherent with the theoretical reduction values (67 % / 33 %). For 20Mn-Mlc-500, the proportion of the first peak is much lower (51 % / 49 %) suggesting the formation of an oxide of lower mean valence (MnO<sub>x</sub> with x < 2). This result can be explained by the partial reduction of MnO<sub>2</sub> when increasing the calcination temperature [32] [44]. Based on the H<sub>2</sub>-consumption, the Mn average oxidation state (AOS) was calculated. We assumed that complete reduction to MnO occurs in the studied temperature range. The Mn AOS calculated for 20Mn-Mlc-300 is close to 4, in agreement with the presence of MnO<sub>2</sub> phases identified by XRD analysis. For 20Mn-Mlc-500, the Mn AOS is lower (3.6) demonstrating the possible presence of MnO<sub>x</sub> amorphous phase (unidentified by XRD) with lower Mn oxidation state.

#### IV. 1.e) Surfaces chemical properties of 20Mn-Mlc-t samples

The Si 2p spectra (**Figure III.S3**) of the 20Mn-Mlc-300 and 20Mn-Mlc-500 are composed of one main peak at BE  $\sim 103.8$  eV, characteristic of  $\text{Si}^{4+}$  in  $\text{SiO}_2$ . For sample calcined at 300 °C, a smaller Si 2p component at BE  $\sim 106.2$  eV, indicates the presence of Si-OH species [45]. Despite the remaining of Si-OH on the silica surface even after calcination at 500°C, the  $\sim 106.2$  eV component is not visible on the Si 2p spectra of 20Mn-Mlc-500.

In order to estimate the Mn average oxidation state (AOS), the Mn 3s XPS region was analyzed (**Figure III.S4**). A correlation between the Mn AOS and the energy difference between the Mn 3s main peak and its satellite ( $\Delta\text{Es}$ ) has been proposed by Galakhov *et al.* [46]. The following equation “Mn AOS = 8.95 - 1.126 x  $\Delta\text{Es}$ (eV)” was used to calculate the Mn AOS (**Table III.2**). The decrease in Mn AOS with calcination temperature is confirmed and the values are in agreement with those obtained by  $\text{H}_2$ -TPR analyses.

The O 1s XPS spectra of 20Mn-Mlc-300 and 20Mn-Mlc-500 are presented in **Figure III.S5**. In the O1s region, two photoelectron peaks can be clearly identified. The O-I component located at  $\sim 529.8$  eV may be considered as resulting mainly from Mn-O-Mn bonds in  $\text{MnO}_2$  [47] [48] while the dominating O-II component at  $\sim 532.9$  eV is related to  $\text{O}^{2-}$  species in  $\text{SiO}_2$  (Si-O-Si environments) [49] [50]. The contribution of the O-I component to the O 1s envelop is  $\sim 10\%$  whatever the calcination temperature. For 20Mn-Mlc-300 sample, Mn/Si atomic ratio value is close to the O-II/O-I atomic ratio value, thus confirming the O 1s attribution. However in comparison with the theoretical ones, Mn/Si atomic ratio value is lower indicating that all the Mn species are not detected by XPS analysis.

**Table III.2. Summary of the XPS results**

Sample	B.E. / eV		$\Delta\text{Es} / \text{eV}$	Mn AOS	Mn/Si <sup>a</sup>	O-I/O-II
	O 1s	Si 2p				
20Mn-Mlc-300	O-I : 529.4	103.9	4.36	3.8	0.14 (0.27)	0.10
	O-II : 533.0	106.2				
20Mn-Mlc-500	O-I : 529.5	103.6	4.58	4.0	0.16 (0.27)	0.11
	O-II : 532.9					
5Mn-Mlc	O-I : 529.6	103.7	5.12	3.2	0.05 (0.06)	0.03
	O-II : 533.2					

10Mn-Mlc	O-I : 529.4	103.9	4.66	3.7	0.10	0.07
	O-II : 533.3				(0.12)	
30Mn-Mlc	O-I : 529.3	104.0	4.37	4.0	0.16	0.10
	O-II : 533.2				(0.47)	
20Mn-Mla	O-I : 530.4	103.6	5.93	2.3	0.09	0.04
	O-II : 532.7				(0.27)	

<sup>a</sup> values in brackets correspond to the expected bulk ratio

#### IV. 1.f) Catalytic properties of 20Mn-Mlc-t catalysts

The catalytic performances of 20Mn-Mlc-300 and 20Mn-Mlc-500 catalysts were evaluated in the reaction of formaldehyde total oxidation by decreasing the temperature from 200 °C to 50 °C. HCHO was converted into CO<sub>2</sub> without any other byproducts. The HCHO conversion into CO<sub>2</sub> as a function of reaction temperature (light-off curve) are displayed in **Figure III.3**. In the temperature range 75 °C-150 °C, 20Mn-Mlc-300 catalyst present the highest activity (**Table III.3**), highlighting the important role of calcination temperature. The two samples with same Mn loading presented similar textural and structural properties but are distinguished by the Mn AOS which decreased with calcination temperature increase. Thus the highest activity can be correlated to the highest Mn AOS. Therefore for the following the calcination temperature at 300 °C has been selected for the preparation of Mn-SBA-15 composites.

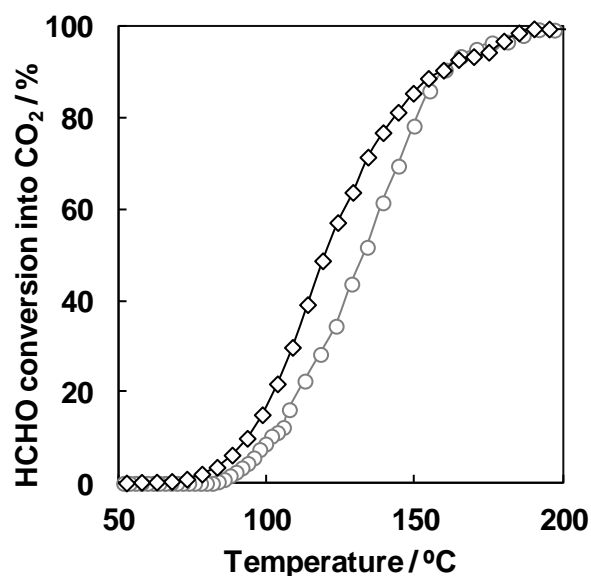


Figure III.3: HCHO conversion into CO<sub>2</sub> as a function of the reaction temperature in the presence for 20Mn-Mlc-300 or 20Mn-Mlc-500 catalyst

**Table III.3: Catalytic properties of Mn oxides supported on SBA-15 in formaldehyde total oxidation**

Sample	Activity at 120 °C /mmol <sub>HCHO</sub> conv. .mol <sub>Mn</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	T <sub>90</sub> <sup>1</sup> / °C	T <sub>50</sub> <sup>2</sup> / °C
20Mn-Mlc-300	17.5	160	120
20Mn-Mlc-500	10.3	160	133
5Mn-Mlc-300	12.4	175	152
10Mn-Mlc-300	15.8	168	135
20Mn-Mlc-300	17.5	160	120
30Mn-Mlc-300	13.8	167	114
20Mn-IWI-300	17.5	210	119
20Mn-Mla-300	6.2	176	144

1 : Temperature at 90 % of HCHO conversion into CO<sub>2</sub>

2 : Temperature at 50 % of HCHO conversion into CO<sub>2</sub>

## IV. 2) Effect of manganese content

### IV. 2.a) Textural properties of XMn-Mlc samples

The nitrogen adsorption/desorption isotherms at -196 °C as well the pore distribution of SBA-15 and Mn-Mlc samples with different Mn loading are displayed in **Figures III.4A** and **III.4B**. The delay in the closure of desorption branches is all the more marked as the Mn content increases, up to 20 wt%. With Mn loading, the initial pore size distribution of the parent SBA-15 (7.3 nm) is progressively replaced by smaller pore size distribution (~ 5.3 nm). Based on the creation of such second porosity of ~5 nm diameter (**Figure III.4B**) previously attributed MnO<sub>2</sub> NPs occluding partially the silica mesoporosity, it can be suggested that the optimum for Mn infiltration is around 20 wt%. Besides, SSA decreased progressively from 25 % for 5Mn-Mlc to 46 % for 20Mn-Mlc compared to SSA of SBA-15 and no significant modification in SSA after 30 wt% of Mn loading is observed (**Table III.1**).

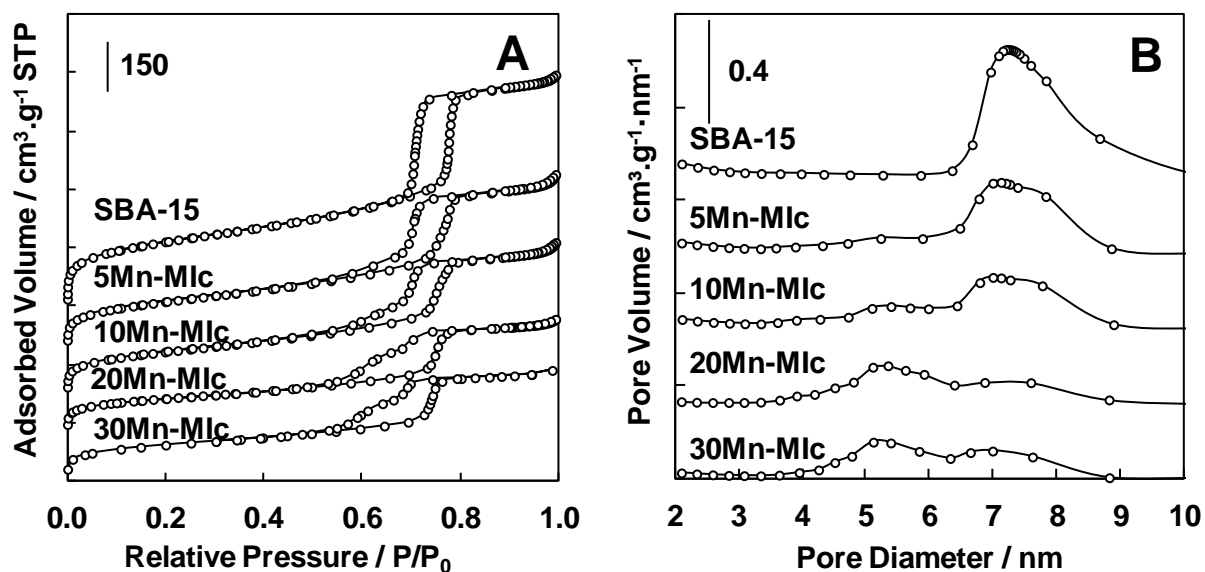


Figure III.4: A) Adsorption/desorption isotherms (spread of 150 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) and B) Pore size distribution (spread of 0.4 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.nm<sup>-1</sup>) of SBA-15 supported manganese oxide with different Mn loading (5 / 10 / 20 / 30 wt%)

#### IV. 2.b) Structural properties of XMn-Mlc samples

XRD patterns for SBA-15 supported manganese oxide with different Mn loadings are shown in **Figure III.S6**. As previously described for 20MnMlc sample calcined at 300 °C, whatever the Mn loading, the different XRD peaks can be attributed to a mixture of  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> and  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. The average crystallite size values range ~10 to 12 nm (**Table III.1**), suggesting that MnO<sub>2</sub> is well dispersed even at very high metal loading.

#### IV. 2.c) Morphology of XMn-Mlc samples

HR-TEM images for Mn-loaded materials were registered, and a selection exposing an overall representation of the localization of MnO<sub>2</sub> on the silica (**Figure III.6**). The manganese oxides are confined into the mesopores of the SBA-15 for the 5Mn-Mlc, 20Mn-Mlc (**Figure III.2**) and 30Mn-Mlc. In any case, external particles are also observed, their size increasing with Mn content increase (15, 17 and 34 nm respectively for 5, 20 and 30 wt% of Mn, respectively).

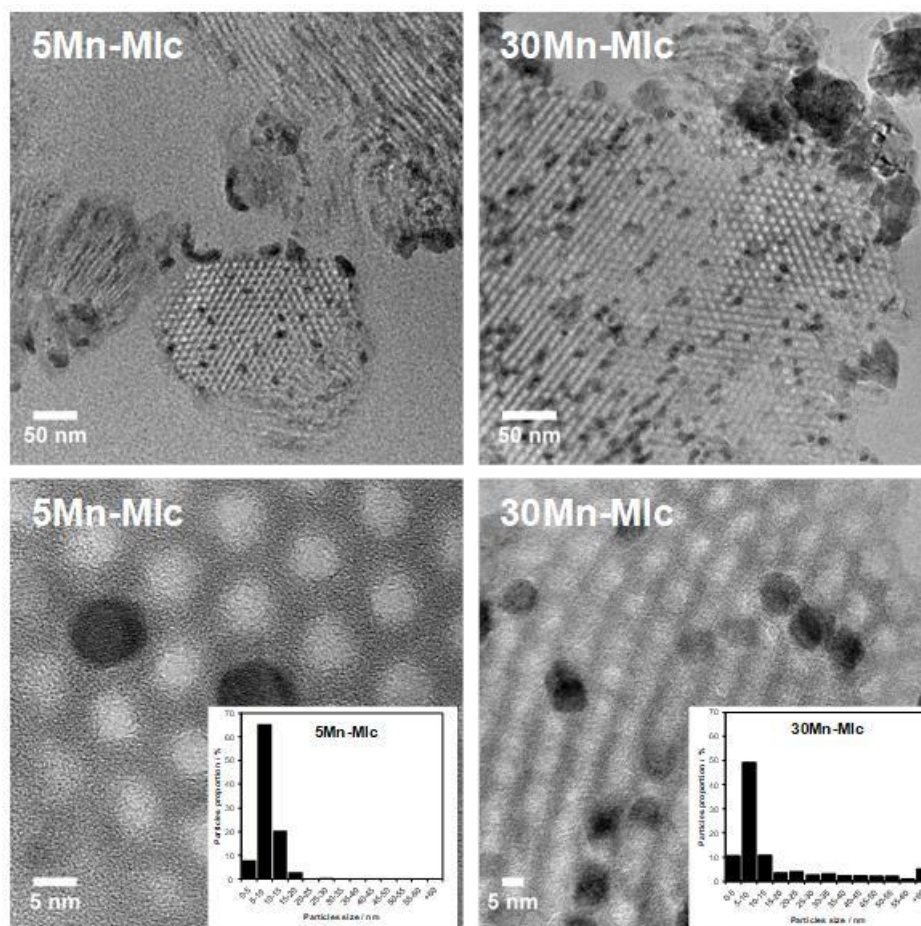


Figure III.6: HR-TEM images for Mn (5, 30 wt%) oxides supported on SBA-15

#### IV. 2.d) Redox properties of xMn-Mlc samples

The  $H_2$ -TPR profiles of xMn-Mlc-300 are shown in **Figure III.S7**. All the TPR profiles are representative of  $MnO_2$  reduction with 67 %-33 % distribution between the two peaks. The first peak at lower temperature is due to the reduction of  $MnO_2$  into the  $Mn_3O_4$  while the second one owing to the reduction of  $Mn_3O_4$  into  $MnO$ . The Mn AOS is close to 4 for all the samples in agreement with the presence of  $MnO_2$  phases identified by XRD (**Table III.2**). In the case of 30Mn-Mlc sample, a shoulder is observed at the high temperature of the two reductions peaks. This could be explained by the presence of larger  $MnO_2$  particles, more difficult to reduce [35]. The formation of such particles on 30Mn-Mlc sample is in agreement with the infiltration Mn loading limit observed for 20 wt% of Mn ( $N_2$ -physisorption) and has been observed by TEM.



#### IV. 2.e) Surface chemical properties of XMn-Mlc samples

The Si 2p, Mn 3s and O 1s spectra of the xMn-Mlc300 samples are reported in **Figure III.S1**, **III.S2** and **III.S3**, respectively. The Si 2p spectra are similar regardless of Mn loading and are characteristic of Si<sup>4+</sup> in SiO<sub>2</sub>. The Mn AOS value, calculated from  $\Delta E_s$ , is low for 5Mn-Mlc300 sample (3.2) in comparison with sample containing 10 wt% of Mn and more (3.7-3.8) (**Table III.2**). This result suggests a more defective MnO<sub>x</sub> structure at the surface of 5Mn-Mlc300 sample. As previously proposed, the two photopeaks in the O 1s region are attributed to O<sup>2-</sup> species in MnO<sub>x</sub> (O-I component) and in SiO<sub>2</sub> (O-II component). Interestingly the contribution of the O-I component to the O 1s envelope increased with Mn content increase up to 20 wt%. Mn/Si atomic ratio values are close to the theoretical ones for 5Mn-Mlc300 and 10Mn-Mlc300 samples suggesting that the Mn species are homogeneously dispersed in the SBA-15 for such loadings (**Table III.2**). In contrast Mn/Si atomic ratio values departs from the theoretical ones for high Mn loading (**Table III.2**) in agreement with the formation of larger MnO<sub>2</sub> particles not entirely detected by XPS.

#### IV. 2.f) Catalytic properties of XMn-Mlc catalysts

The evolution of the HCHO conversion into CO<sub>2</sub> as a function of the temperature (light-off curve) in the presence of xMn-SBAc-300 is displayed in **Figure III.7**. By increasing Mn loading the light-off curves are shifted to lower temperatures. While the T<sub>90</sub> values are quite similar, the T<sub>50</sub> is shifted from 152 °C for 5Mn-SBAc-300 catalyst to 114 °C for 30Mn-SBAc-300 catalyst, respectively (**Table III.2**). The activities in terms of millimole of HCHO converted into CO<sub>2</sub> per hour and per mole of Mn have been calculated at 120 °C in order to evaluate the influence of Mn dispersion into the SBA-15 (**Table III.2**). A maximum of activity is reached for 20Mn-SBAc-300 catalyst. This result suggests that the highest Mn dispersion is responsible for the highest activity in formaldehyde total oxidation. The MnO<sub>2</sub> particle outside the mesoporosity of SBA-15 are larger and less active for the formaldehyde oxidation in agreement with the lowest redox properties of such species (**Figure III.S7**). Indeed it is generally accepted for volatile organic compounds oxidation a redox mechanism in which the reduction of active species of catalysts (here Mn<sup>4+</sup>) is the rate determining step.

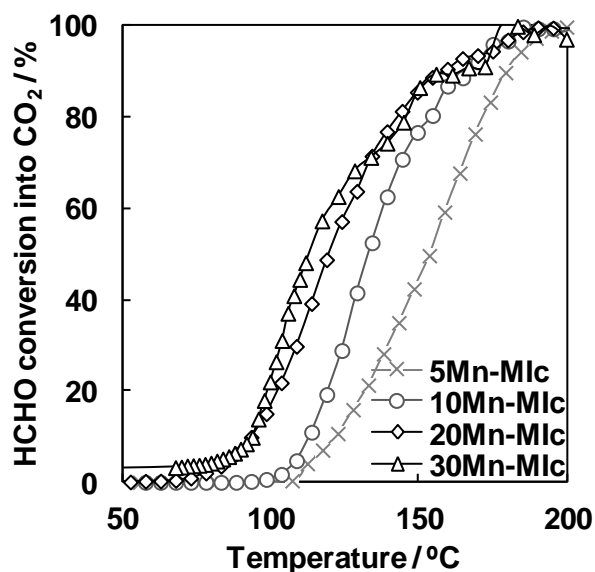


Figure III.7: HCHO conversion into CO<sub>2</sub> as a function of the reaction temperature in the presence for Mn (5, 10, 20, 30 wt%) oxides supported on SBA-15

### IV. 3) Effect of synthesis method

#### IV. 3.a) Textural properties of 20Mn samples function of synthesis method

The nitrogen adsorption/desorption isotherms at -196 °C as well the pore distribution of SBA-15 and Mn (20 wt%) oxide supported on SBA-15 prepared using different methods are displayed in **Figures III.8A** and **III.8B**, respectively. N<sub>2</sub> isotherms of Mn containing samples show similar delay in the closure of desorption branches, according to Mn oxides NPs occluding partially the silica mesoporosity. In comparison with 20Mn-Mlc sample, the higher pore size (7.3 nm) proportion of the 20Mn-Mla sample is more important, suggesting that the mesopores of SBA-15 are less occluded by the infiltrated MnOx NP. Besides, SSA decrease is much less pronounced for 20Mn-Mla (527 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) sample in comparison with 20Mn-Mlc (426 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) (**Table III.1**).

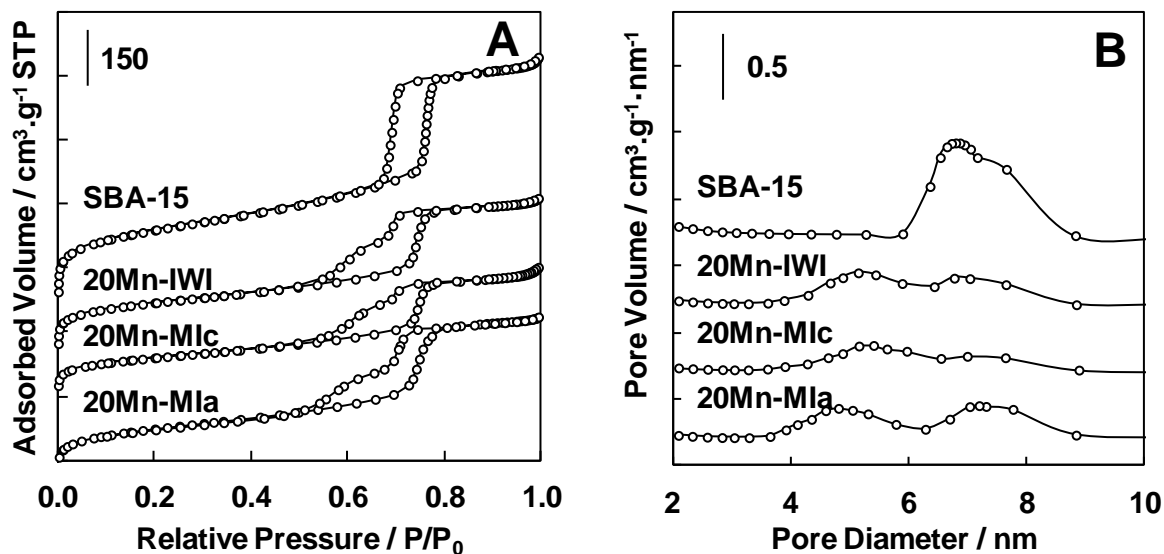
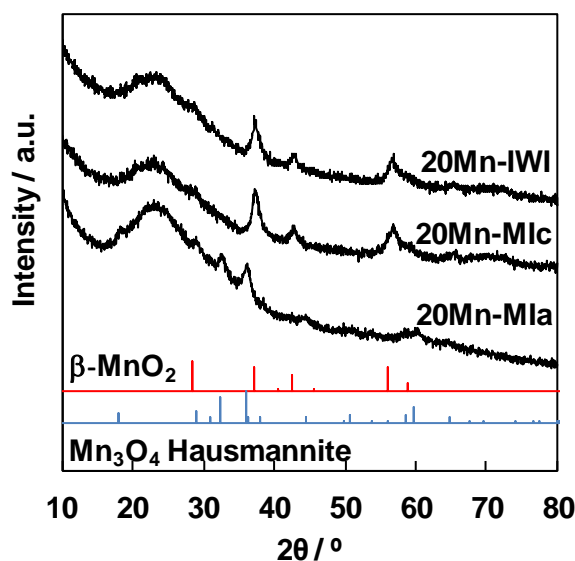


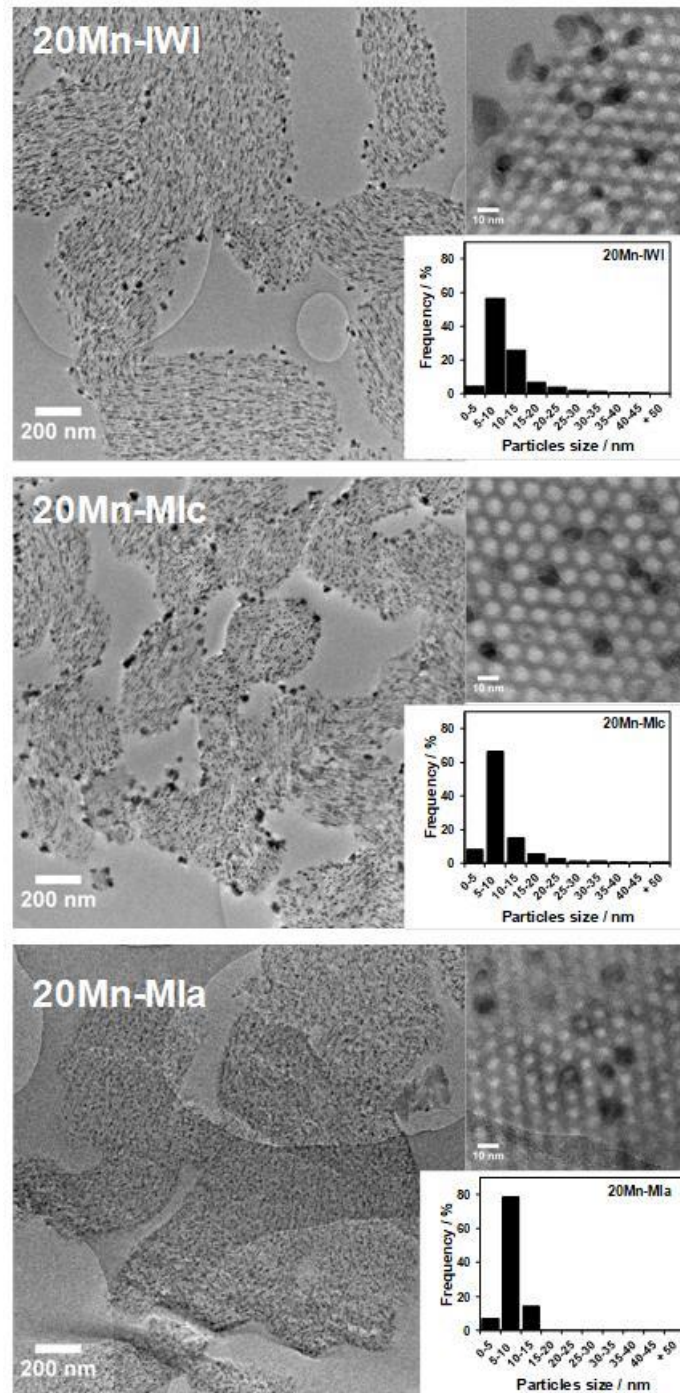
Figure III.8: A) Adsorption/desorption isotherms (spread of 150 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) and B) Pore size distribution (spread of 0.5 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.nm<sup>-1</sup>) for Mn (20 wt%) oxide supported on SBA-15 prepared using different methods

#### IV. 3.b) Structural properties of 20Mn samples function of synthesis method

XRD patterns of Mn (20 wt%) oxide supported on SBA-15 prepared using different methods are displayed in **Figure III.9**. No significant difference was observed between XRD patterns of IWI and of MI samples. However by using melt infiltration on as made SBA-15 following by a calcination at 300 °C, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Hausmannite, JCPDS 80-0382) [51] phase is obtained (**Figure III.9**). The presence of such Mn reduced phase can be explained by the Mn<sup>4+</sup> species reduction to Mn<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> species by the carbon of the template (P123) during the calcination process. MnOx average crystallites sizes are similar whatever the synthesis method used.



**Figure III.9: Wide-angle XRD patterns for Mn (20 wt%) oxide supported on SBA-15 prepared using different methods**



**Figure III.10: HR-TEM images for Mn (20 wt%) oxide supported on SBA-15 prepared using different methods**

*IV. 3.c) Morphology of 20Mn samples function of synthesis method*

HR-TEM images of the different Mn (20 wt%) oxide supported on SBA-15 are displayed on **Figure III.10**. Starting from calcined SBA-15 and using IWI and MI methods for Mn infiltration, MnO<sub>2</sub> NP are simultaneously inside and outside the mesoporosity. The size of the

outside  $\text{MnO}_2$  NP are  $\sim 17$  nm. For the sample prepared by melt infiltration in the presence of P123 showed a remarkable infiltration and dispersion of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  particles. No aggregate of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  were found by microscopy. As seen in Figure 10, a new type of NP was creating by keeping the template.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  particle covers the wall of SBA-15 but let the pore open. The presence of such new particles provokes the higher textural properties observed by  $\text{N}_2$ -physisorption by unlocking the mesoporosity.

#### *IV. 3.d) Redox properties of 20Mn samples function of synthesis method*

$\text{H}_2$ -TPR analyses are shown in **Figure III.S8**. The Mn AOS values for 20Mn-MIc and 20Mn-IWI samples are  $\sim 4$  confirming the presence of  $\text{MnO}_2$ . Besides typical  $\text{MnO}_2$  reduction with 2 reduction peaks were observed for these two samples. For 20Mn-MIa sample, the Mn AOS is  $\sim 2.7$ , in total agreement with the presence of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  identified by XRD.

#### *IV. 3.e) Surface chemical properties of 20Mn samples function of synthesis method*

XPS analysis has confirmed the decrease in Mn AOS for 20Mn-MIa sample (**Table III.2**). Interestingly comparing the O 1s photopeaks of 20Mn-MIc and 20Mn-MIa samples, a shift to higher BE (+1 eV) of the O-I component is observed (**Figure III.S3**). This result is in agreement with works of Tang *et al.* who have observed the BE decrease of lattice oxygen ( $\text{O}_{\text{latt}}$ ) bonding with Mn with the decline of the Mn valent state [52]. It also must be pointed out that Mn/Si atomic ratio value substantially departs from the theoretical ones for 20Mn-MIa sample (**Table III.2**)

## IV. 3.f) Catalytic properties of 20Mn catalysts function of synthesis method

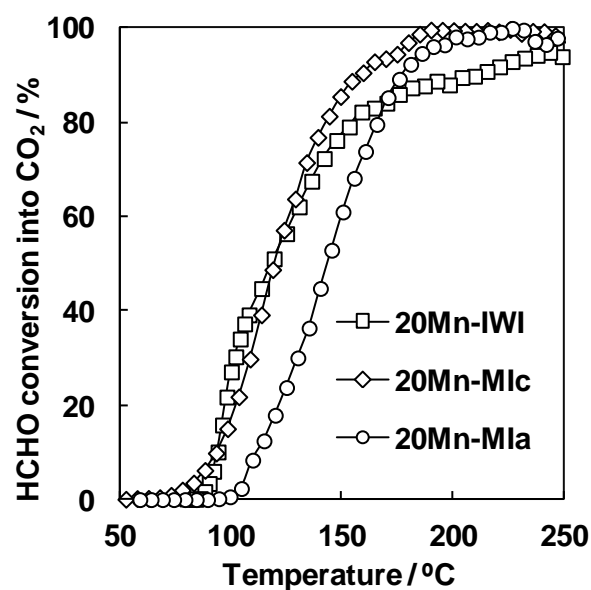
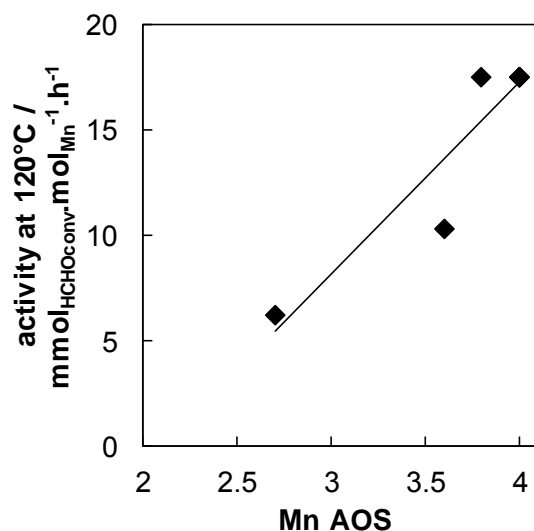


Figure III.11: HCHO conversion into CO<sub>2</sub> as a function of the reaction temperature in the presence for Mn (20 wt%) oxide supported on SBA-15 prepared using different methods

The HCHO conversion into CO<sub>2</sub> as a function of reaction temperature (light-off curve) and in the presence of Mn (20 wt%) oxide supported on SBA-15 prepared using different methods are displayed in **Figure III.11**. In terms of T<sub>50</sub>, the following order can be established: 20Mn-MIc ~ 20Mn-IWI > 20Mn-MIa. As previously observed with the calcination temperature effect, the activity can be correlated with Mn AOS. **Figure III.12** show this correlation by plotting Mn AOS versus activity at 120 °C (**Table III.2**) for catalysts containing 20 wt% of Mn. Thus despite the remarkable Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dispersion inside the mesoporosity, 20Mn-MIa catalyst showed limited activity due to the low Mn AOS. This result suggest that the Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> couple are less efficient than the Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> couple in the total formaldehyde oxidation. This is in agreement with several studies of bulk MnO<sub>2</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> used as catalysts in HCHO oxidation [23] [30].



**Figure III.12:** Evolution of the activity at 120°C as a function of Mn AOS (determined by H<sub>2</sub>-TPR) for samples containing 20 wt % of Mn.

#### *IV. 3.g) Stability of 20Mn catalysts function of synthesis method*

A test of durability of samples containing 20 wt% of Mn has been performed at 170 °C during 60 h and the deactivation (%conv. divided by initial %conv.) curves as a function of time are plotted in **Figure 13**. Relative good stability with less than 10% of deactivation during 60 h is observed for 20Mn-IWI and 20Mn-MIc catalysts. However the 20Mn-MIa catalyst shows a remarkable stability without any noticeable deactivation during the durability test. This can be attributed to the confinement of MnOx NPs inside the mesoporosity.

XRD pattern of spent catalyst is reported on **Figure III.S10**. The diffractograms of spent catalyst are showing the same patterns as for the fresh one, consequently, the poisoning or phase alteration is not evident by this analysis in order to prove the deactivation of the spent catalyst.

H<sub>2</sub>-TPR analysis was performed on spent catalyst and illustrated in **Figure III.S9**. The global profile didn't change after catalytic test but the H<sub>2</sub>-consumption decrease in the case of 20Mn-MIc. The corresponding calculated Mn AOS of 4.0 before the test go to 3.8 after the stability test at 170 °C. Contrary, in the case of 20Mn-MIa, no modification is observed on TPR profile and H<sub>2</sub>-consumption. The decrease in activity observed in **Figure III.13** is possibly due to the decrease of AOS of Mn particles.

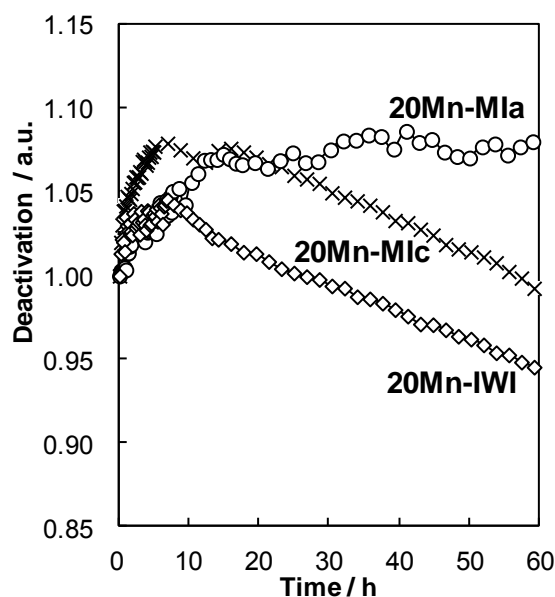


Figure III.13: Deactivation at 170°C for 20Mn with different synthesis methods

## V) Conclusion

Infiltrated  $\text{MnO}_x$  nanoparticles inside SBA-15 porosity was successfully synthesized by melt infiltration methods.  $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$  exhibit heterogeneous dispersion by the presence of intern and extern nanoparticles without polymer assisted synthesis or incipient wetness impregnation. It's seen that the optimum content is 20 wt% of Mn in order to limited the growing of NPs outside the SBA-15. Mn AOS is directly correlated to the HCHO activity and look to be one of most important parameter for HCHO oxidation. Low calcination temperature allows higher Mn AOS, who increase catalytic performances.

In order to improve this dispersion inside SBA-15, keeping template during melt infiltration is done. The resultant catalyst show very well dispersion of  $\text{MnO}_x$  NPs inside the support. Unfortunately, the Mn AOS of these NPs are quite low cause by the presence of reductive carbon. This reductive carbon are probably cause by the decomposition of P123 during the calcination. While the corresponding catalytic activity is quite lower with un-calcined support, the catalyst show higher stability of NPs probably by the confinement of NPs. The high dispersion obtain by using un-calcined support allow new synthesis route to the creation of the active and stable catalyst for the HCHO oxidation reaction.





**VI) Supporting information:**

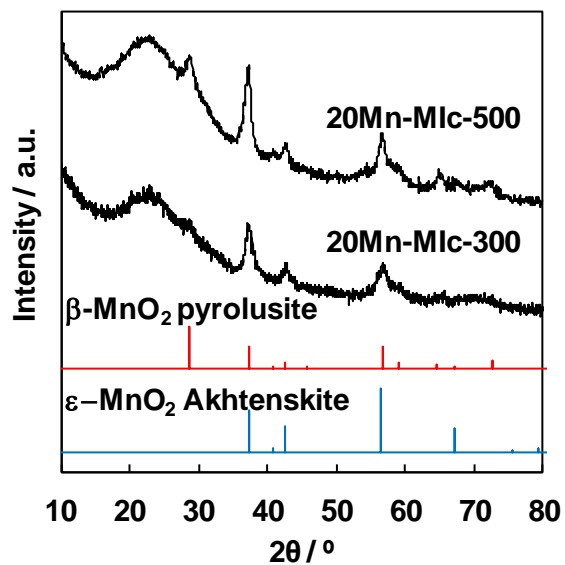


Figure III.S1: Wide-angle XRD patterns for 20Mn-Mlc calcined at different temperatures

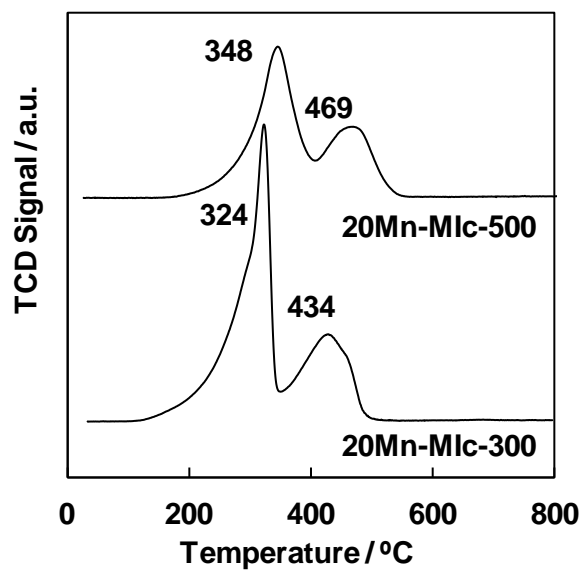


Figure III.S2: H<sub>2</sub>-TPR profile for 20Mn-Mlc calcined at different temperatures

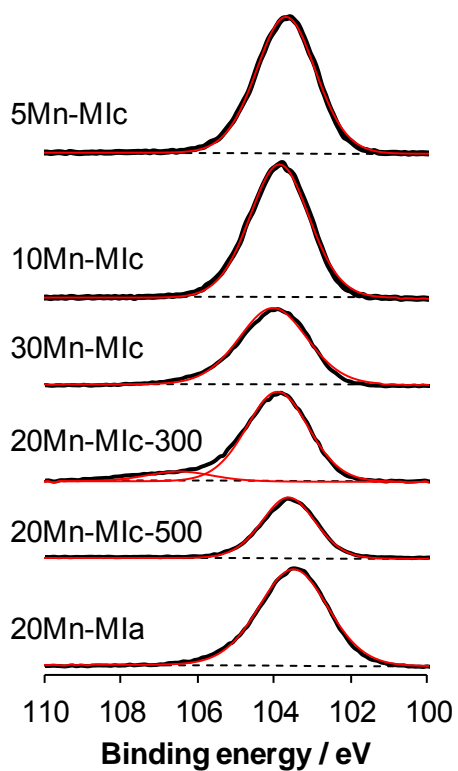


Figure III.S3: Si 2p XPS signal obtained for MI sample (straight black lines) and components from curve fitting (straight red lines) and background (dotted lines) as function of synthesis parameter

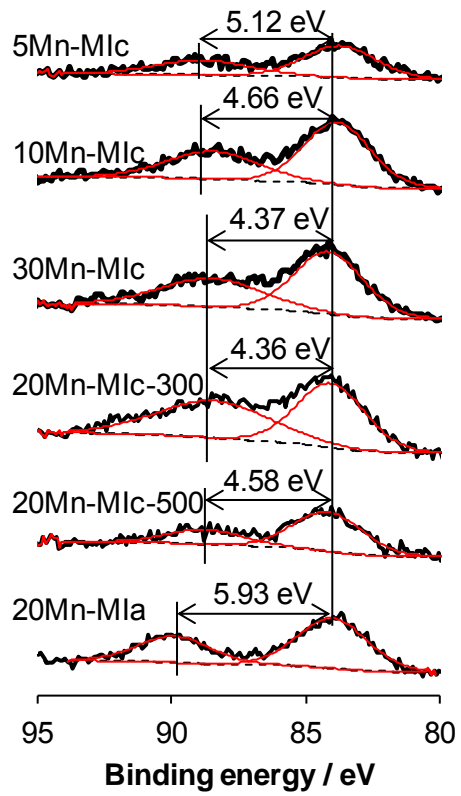


Figure III.S4: Mn 3s XPS signal obtained for MI sample (straight black lines) and components from curve fitting (straight red lines) and background (dotted lines) as function of synthesis parameter

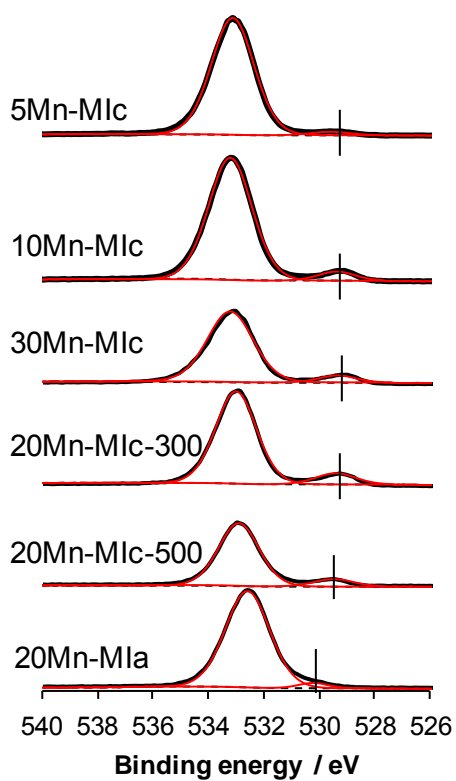


Figure III.S5: O 1s XPS signal obtained for MI sample (straight black lines) and components from curve fitting (straight red lines) and background (dotted lines) as function of synthesis parameter

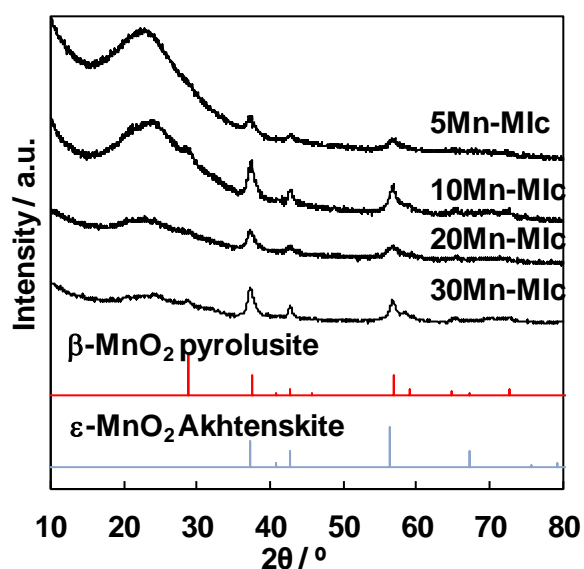


Figure III.S6: Wide-angle XRD patterns for Mn (5, 10, 20, 30 wt%) oxides supported on SBA-15

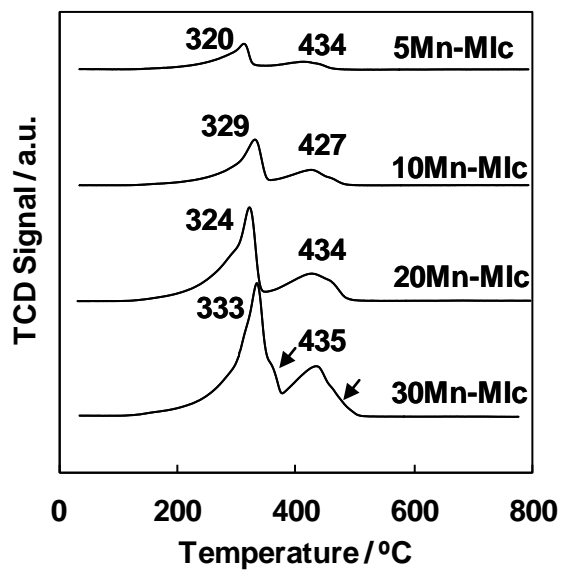


Figure III.S7: H<sub>2</sub>-TPR profiles for Mn (5, 10, 20, 30 wt%) oxides supported on SBA-15

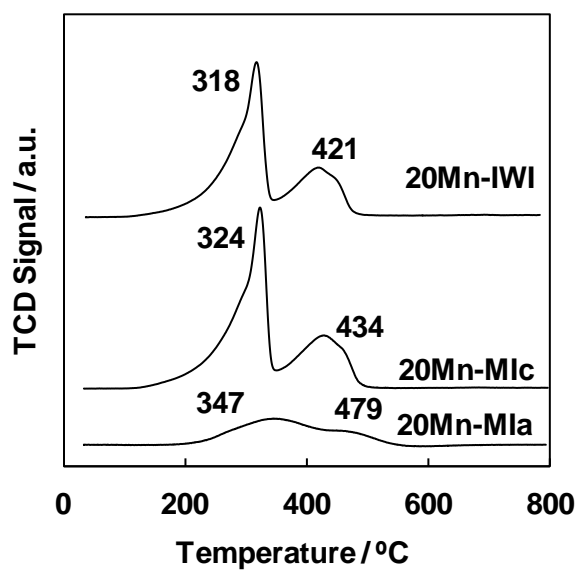


Figure III.S8: H<sub>2</sub>-TPR profiles for Mn (20 wt%) oxide supported on SBA-15 prepared using different methods

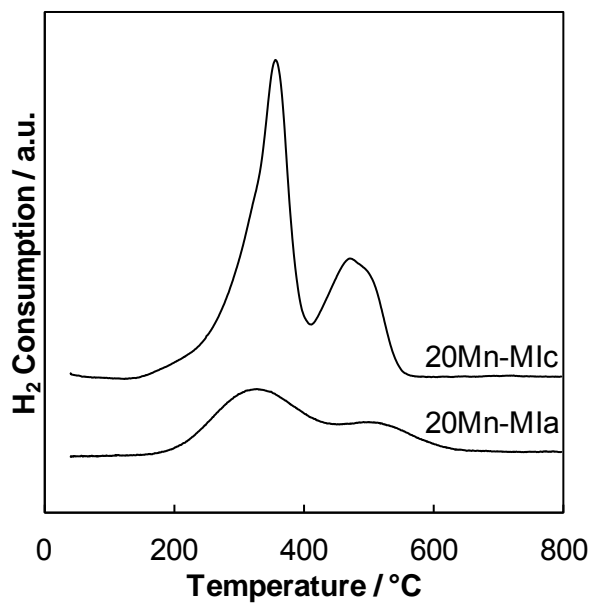


Figure III.S9: H<sub>2</sub>-TPR profiles for Mn (20 wt%) oxide supported on SBA-15 prepared using different methods after stabilization test

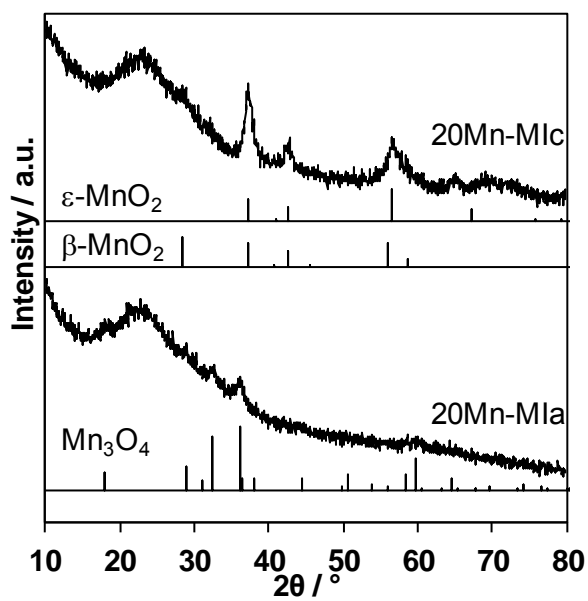


Figure III.S10: Wide-angle XRD patterns for Mn (20 wt%) oxide supported on SBA-15 prepared using different methods after stabilization test

**VII) References:**

- [1] A. Mellouki, T.J. Wallington, J. Chen, Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate, *Chem. Rev.* 115 (2015) 3984–4014. doi:10.1021/cr500549n.
- [2] F. Buljubasic, G. Buchbauer, The scent of human diseases: A review on specific volatile organic compounds as diagnostic biomarkers, *Flavour Fragr. J.* 30 (2015) 5–25. doi:10.1002/ffj.3219.
- [3] X. Tang, Y. Bai, A. Duong, M.T. Smith, L. Li, L. Zhang, Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects, *Environ. Int.* 35 (2009) 1210–1224. doi:10.1016/j.envint.2009.06.002.
- [4] T. Salthammer, S. Mentese, R. Marutsky, Formaldehyde in the Indoor Environment, *Chem. Rev.* 110, 2536–2572., *Chem. Rev.* 110 (2010) 2536–2572.
- [5] Y. Sekine, Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 5543–5547. doi:10.1016/S1352-2310(02)00670-2.
- [6] H. Rong, Z. Ryu, J. Zheng, Y. Zhang, Effect of air oxidation of Rayon-based activated carbon fibers on the adsorption behavior for formaldehyde, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 2291–2300. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00109-4.
- [7] V. Boonamnuayvitaya, S. Sae-Ung, W. Tanthapanichakoon, Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2005) 159–168. doi:10.1016/j.seppur.2004.07.007.
- [8] S. SRISUDA, B. VIROTE, Adsorption of formaldehyde vapor by amine-functionalized mesoporous silica materials, *J. Environ. Sci.* 20 (2008) 379–384. doi:10.1016/S1001-0742(08)60059-5.
- [9] A. Nomura, C.W. Jones, Enhanced Formaldehyde-Vapor Adsorption Capacity of Polymeric Amine-Incorporated Aminosilicas, *Chem. - A Eur. J.* 20 (2014) 6381–6390. doi:10.1002/chem.201304954.
- [10] J.P. Bellat, I. Bezverkhyy, G. Weber, S. Royer, R. Averlant, J.M. Giraudon, J.F. Lamonier, Capture of formaldehyde by adsorption on nanoporous materials, *J. Hazard. Mater.* 300 (2015) 711–717. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.07.078.
- [11] R.J. Shaughnessy, P.D.E. Levetin, D. Ph, J. Blocker, D. Ph, K.L. Sublette, D. Ph, Effectiveness of Portable Indoor Air Cleaners : Sensory Testing Results, (1994).
- [12] H. Nakayama, A. Hayashi, T. Eguchi, N. Nakamura, M. Tsuhako, Adsorption of formaldehyde by polyamine-intercalated  $\alpha$ -zirconium phosphate, 4 (2002) 1067–1070.
- [13] J.Q. Torres, S. Royer, J.P. Bellat, J.M. Giraudon, J.F. Lamonier, Formaldehyde: Catalytic oxidation as a promising soft way of elimination, *ChemSusChem.* 6 (2013) 578–592. doi:10.1002/cssc.201200809.
- [14] C.L. Nie, Y. Wei, X. Chen, Y.Y. Liu, W. Dui, Y. Liu, M.C. Davies, S.J.B. Tendler, R.G. He, Formaldehyde at low concentration induces protein tau into globular amyloid-like aggregates in vitro and in vivo, *PLoS One.* 2 (2007). doi:10.1371/journal.pone.0000629.
- [15] G. Zhang, Y. Hong, W. He, Experimental study of factors affecting Pt-TiO<sub>2</sub> thermal catalytic oxidation of formaldehyde, *Indoor Built Environ.* 24 (2015) 138–144. doi:10.1177/1420326X14561131.
- [16] Z.J. Wang, Y. Xie, C.J. Liu, Synthesis and characterization of noble metal (Pd, Pt, Au, Ag) nanostructured materials confined in the channels of mesoporous SBA-15, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 19818–19824. doi:10.1021/jp805538j.
- [17] G. Pang, D. Wang, Y. Zhang, C. Ma, Z. Hao, Catalytic activities and mechanism of formaldehyde oxidation over gold supported on MnO<sub>2</sub> microsphere catalysts at room temperature, *Front. Environ. Sci. Eng.* 10 (2016) 447–457. doi:10.1007/s11783-015-0808-8.
- [18] L. Wang, H. Yue, Z. Hua, H. Wang, X. Li, L. Li, Highly active Pt/NaxTiO<sub>2</sub> catalyst for low temperature formaldehyde decomposition, *Appl. Catal. B Environ.* 219 (2017) 301–313. doi:10.1016/j.apcatb.2017.07.073.
- [19] Y. Li, C. Zhang, H. He, Significant enhancement in activity of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst for formaldehyde oxidation



- by Na addition, *Catal. Today*. 281 (2017) 412–417. doi:10.1016/j.cattod.2016.05.037.
- [20] G. Li, L. Li, Highly efficient formaldehyde elimination over meso-structured M/CeO<sub>2</sub> (M = Pd, Pt, Au and Ag) catalyst under ambient conditions, *RSC Adv.* 5 (2015) 36428–36433. doi:10.1039/C5RA04928H.
- [21] Y. Wang, C. Dai, B. Chen, Y. Wang, C. Shi, X. Guo, Nanoscale HZSM-5 supported PtAg bimetallic catalysts for simultaneous removal of formaldehyde and benzene, *Catal. Today*. 258 (2015) 616–626. doi:10.1016/j.cattod.2015.03.042.
- [22] X. LIU, J. LU, K. QIAN, W. HUANG, M. LUO, A comparative study of formaldehyde and carbon monoxide complete oxidation on MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts, *J. Rare Earths*. 27 (2009) 418–424. doi:10.1016/S1002-0721(08)60263-X.
- [23] J.Q. Torres, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, Formaldehyde total oxidation over mesoporous MnO<sub>x</sub> catalysts, *Catal. Today*. 176 (2011) 277–280. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.089.
- [24] Y. Huang, H. Li, M.-S. Balogun, H. Yang, Y. Tong, X. Lu, H. Ji, Three-dimensional TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> nanowire composite for efficient formaldehyde oxidation at low temperature, *RSC Adv.* 5 (2014) 7729–7733. doi:10.1039/C4RA13906B.
- [25] B. Bai, H. Arandiyani, J. Li, Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2D-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and 3D-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 677–683. doi:10.1016/j.apcatb.2013.05.056.
- [26] D.W. Kwon, P.W. Seo, G.J. Kim, S.C. Hong, Characteristics of the HCHO oxidation reaction over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts at room temperature: The effect of relative humidity on catalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 436–443. doi:10.1016/j.apcatb.2014.08.024.
- [27] L. Zhou, J. Zhang, J. He, Y. Hu, H. Tian, Control over the morphology and structure of manganese oxide by tuning reaction conditions and catalytic performance for formaldehyde oxidation, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1714–1722. doi:10.1016/j.materresbull.2011.05.039.
- [28] J. Zhang, Y. Li, L. Wang, C. Zhang, H. He, Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2305–2313. doi:10.1039/C4CY01461H.
- [29] H. Chen, J. He, C. Zhang, H. He, Self-assembly of novel mesoporous manganese oxide nanostructures and their application in oxidative decomposition of formaldehyde, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 18033–18038. doi:10.1021/jp076113n.
- [30] H. Tian, J. He, L. Liu, D. Wang, Z. Hao, C. Ma, Highly active manganese oxide catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde, *Microporous Mesoporous Mater.* 151 (2012) 397–402. doi:10.1016/j.micromeso.2011.10.003.
- [31] T. Chen, H. Dou, X. Li, X. Tang, J. Li, J. Hao, Tunnel structure effect of manganese oxides in complete oxidation of formaldehyde, *Microporous Mesoporous Mater.* 122 (2009) 270–274. doi:10.1016/j.micromeso.2009.03.010.
- [32] R. Averlant, S. Royer, J.M. Giraudon, J.P. Bellat, I. Bezverkhyy, G. Weber, J.F. Lamonier, Mesoporous silica-confined manganese oxide nanoparticles as highly efficient catalysts for the low-temperature elimination of formaldehyde, *ChemCatChem*. 6 (2014) 152–161. doi:10.1002/cctc.201300544.
- [33] Y.M. Wang, Z.Y. Wu, H.J. Wang, J.H. Zhu, Fabrication of metal oxides occluded in ordered mesoporous hosts via a solid-state grinding route: The influence of host-guest interactions, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 2374–2386. doi:10.1002/adfm.200500613.
- [34] Y.M. Wang, Z. Ying Wu, J.H. Zhu, Surface functionalization of SBA-15 by the solvent-free method, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3815–3823. doi:10.1016/j.jssc.2004.07.013.
- [35] P.E. De Jongh, T.M. Eggenhuisen, Melt infiltration: An emerging technique for the preparation of novel functional nanostructured materials, *Adv. Mater.* 25 (2013) 6672–6690. doi:10.1002/adma.201301912.
- [36] W.H. Tian, L.B. Sun, X.L. Song, X.Q. Liu, Y. Yin, G.S. He, Adsorptive desulfurization by Copper species within confined space, *Langmuir*. 26 (2010) 17398–17404. doi:10.1021/la101856d.
- [37] C. Ciotonea, B. Dragoi, A. Ungureanu, C. Catrinescu, S. Petit, H. Alamdari, E. Marceau, E. Dumitriu, S. Royer, Improved dispersion of transition metals in mesoporous materials through a polymer-assisted melt infiltration method, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 5448–5456. doi:10.1039/c7cy00963a.

- [38] T.M. Eggenhuisen, J.P. Den Breejen, D. Verdoes, P.E. De Jongh, K.P. De Jong, Fundamentals of Melt Infiltration for the Preparation of Supported Metal Catalysts . The Case of Co / SiO<sub>2</sub> for Fischer - Tropsch Synthesis, (2010) 18318–18325. doi:10.1016/j.cattod.2010.02.052.(41).
- [39] A. Chiriac, B. Dragoi, A. Ungureanu, C. Ciotonea, I. Mazilu, S. Royer, A.S. Mamede, E. Rombi, I. Ferino, E. Dumitriu, Facile synthesis of highly dispersed and thermally stable copper-based nanoparticles supported on SBA-15 occluded with P123 surfactant for catalytic applications, *J. Catal.* 339 (2016) 270–283. doi:10.1016/j.jcat.2016.04.004.
- [40] D. Zhao, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science* (80-. ). 279 (1998) 548–552. doi:10.1126/science.279.5350.548.
- [41] J.R.A. Sietsma, J.D. Meeldijk, M. Versluijs-Helder, A. Broersma, A. Jos Van Dillen, P.E. De Jongh, K.P. De Jong, Ordered mesoporous silica to study the preparation of Ni/SiO<sub>2</sub> ex nitrate catalysts: Impregnation, drying, and thermal treatments, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2921–2931. doi:10.1021/cm702610h.
- [42] A. Ungureanu, B. Dragoi, A. Chiriac, C. Ciotonea, S. Royer, D. Duprez, A.S. Mamede, E. Dumitriu, Composition-Dependent Morphostructural Properties of Ni-Cu Oxide Nanoparticles Confined within the Channels of Ordered Mesoporous SBA-15 Silica, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 3010–3025. doi:10.1021/am302733m.
- [43] B. Bai, Q. Qiao, J. Li, J. Hao, Synthesis of three-dimensional ordered mesoporous MnO<sub>2</sub> and its catalytic performance in formaldehyde oxidation, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 37 (2016) 27–31. doi:10.1016/S1872-2067(15)61026-9.
- [44] B. Lesley, S.D. Glasser, I.A.N.B. Smittt, Oriented transformations in the system MnO-O-H~O, (1968) 976–987.
- [45] E. Paparazzo, Synchrotron radiation photoemission and scanning Auger microprobe study of hydrated silica \*, 72 (1993) 313–319.
- [46] V.R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N.A. Ovechkina, E.Z. Kurmaev, N.I. Lobachevskaya, Y.M. Mukovskii, J. Mitchell, D.L. Ederer, Mn (formula presented) exchange splitting in mixed-valence manganites, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 65 (2002) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.65.113102.
- [47] A.K. Sinha, K. Suzuki, M. Takahara, H. Azuma, T. Nonaka, N. Suzuki, N. Takahashi, Preparation and characterization of mesostructured  $\gamma$ -manganese oxide and its application to VOCs elimination, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 16028–16035. doi:10.1021/jp805211z.
- [48] L. Zhu, J. Wang, S. Rong, H. Wang, P. Zhang, Cerium modified birnessite-type MnO<sub>2</sub> for gaseous formaldehyde oxidation at low temperature, *Appl. Catal. B Environ.* 211 (2017) 212–221. doi:10.1016/j.apcatb.2017.04.025.
- [49] L. Introduction, Studies on the structure of the SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> interface, (1992). doi:10.1016/0169-4332(92)90352-X.
- [50] R. Castillo, B. Koch, P. Ruiz, B. Delmon, Influence of the Amount of Titania on the Texture and Structure of Titania Supported on Silica, 529 (1996) 524–529.
- [51] Y.F. Han, F. Chen, K. Ramesh, Z. Zhong, E. Widjaja, L. Chen, Preparation of nanosized Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SBA-15 catalyst for complete oxidation of low concentration EtOH in aqueous solution with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 76 (2007) 227–234. doi:10.1016/j.apcatb.2007.05.031.
- [52] Q. Tang, L. Jiang, J. Liu, S. Wang, G. Sun, Effect of Surface Manganese Valence of Manganese Oxides on the Activity of the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media, *ACS Catal.* 4 (2014) 457–463. doi:doi.org/10.1021/cs400938s.





## **Chapitre IV :**

---

**Optimisation de l'infiltration à l'état fondu :  
Extraction de l'agent structurant par Soxhlet ou  
ultrason avant l'infiltration**

---



## ***1) Introduction***

Lors des études précédentes nous avons montré que l'infiltration de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  à l'état fondu au sein de la silice mésoporeuse ordonnée de type SBA-15 permettait une bonne dispersion des espèces de manganèse au sein de structure. L'utilisation d'un support calciné préalablement à l'infiltration de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  à l'état fondu permet d'obtenir des espèces de manganèse dans un haut degré d'oxydation (+IV). Cependant la dispersion de l'oxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  obtenu par calcination à  $300^\circ\text{C}$  au sein des mésopores de la silice n'est pas optimale. L'utilisation d'une silice SBA-15 non calcinée pour l'infiltration de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  à l'état fondu permet d'améliorer nettement la dispersion de l'oxyde de manganèse. Toutefois il n'a pas été possible de stabiliser Mn dans un degré d'oxydation élevée après l'étape de calcination à  $300^\circ\text{C}$  en raison de la réduction chimique du Mn lors de l'oxydation du Pluronic P123 présent au sein de la silice SBA-15 non calcinée. L'étude des propriétés catalytiques dans l'oxydation totale du formaldéhyde a souligné l'importance de stabiliser Mn dans un degré d'oxydation élevée (+IV), la phase  $\text{MnO}_2$  étant beaucoup plus active que la phase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Ce chapitre explore la possibilité de trouver une balance entre la dispersion de l'oxyde de Mn et le degré d'oxydation du Mn en jouant sur la quantité de Pluronic P123 restant avant l'infiltration de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  à l'état fondu au sein de la silice mésoporeuse ordonnée de type SBA-15. En effet l'étude bibliographique (**Chapitre I**) a montré qu'il était possible de moduler la quantité de l'agent structurant au sein de la silice SBA-15 en utilisant des méthodes plus douces que la calcination. Ainsi l'effet de l'extraction partielle de l'agent structurant d'un support SBA-15 avant l'infiltration de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  à l'état fondu sur les propriétés physico-chimiques de composites Mn/ $\text{SiO}_2$  préparés par infiltration a été étudié. L'extraction du Pluronic P123 a été réalisée par extraction Soxhlet ou par sonication en présence d'un solvant. Les nouveaux matériaux obtenus dans ce chapitre ont été caractérisés finement et leurs performances catalytiques comparées à celles obtenues précédemment.

## **II) Préparation et caractérisation**

Dans ce chapitre, les supports SBA-15 ont été synthétisés en suivant la procédure décrite au chapitre II.III.1. Ces matériaux ont été traités par extraction ultrason ou soxhlet en suivant les procédures décrites aux chapitre II.III.2 et chapitre II.III.3 respectivement. Ces matériaux ont été caractérisés par les méthodes de physisorption de diazote et ATD-ATG décrites au chapitre II.I.2 et 4 respectivement.

Ces matériaux ont été utilisés comme supports pour y déposer des espèces manganèse par la méthode d'infiltration à l'état fondu décrite au chapitre II.III.4.2. Ces échantillons ont été caractérisés par DRX, physisorption de diazote, H<sub>2</sub>-RTP, ATD-ATG, ICP, SPX, HR-MET, IR, décrites au chapitre II.I. (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 respectivement). Les propriétés catalytiques de ces échantillons ont été déterminées pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde décrit au chapitre II.II.

## **III) Etude de l'extraction de l'agent directeur de structure d'une silice SBA-15 non calcinée**

### **III.1. Etude de l'extraction par Soxhlet**

Les conditions opératoires de l'extraction par Soxhlet sont reportées dans le chapitre II.III.3. L'éthanol a été utilisé comme solvant. L'extraction de l'agent directeur de structure d'une silice SBA-15 non calcinée a été réalisée pour des durées variables allant de 2h à 72h. « SBA a » fait référence à la silice de départ non calcinée alors que « SBA Sox xh » fait référence à cette même silice ayant subi x heures d'extraction par Soxhlet.

L'analyse thermogravimétrique sous flux d'air des différents matériaux « SBA a » et « SBA Sox xh » a été réalisée afin d'évaluer l'efficacité de l'extraction du Pluronic P123 en fonction du temps. Les courbes représentant l'évolution de la masse des échantillons en fonction de la température sont reportées sur la **Figure IV.1**. La perte de masse enregistrée avant 200°C est liée à la perte d'eau présente dans les matériaux [1] [2] alors que pour des températures supérieures à 200°C la perte de masse enregistrée est liée à l'oxydation du Pluronic P123 [3]. (Cf. Chapitre III. Annexe 1). Le **Tableau IV.1** reprend les pourcentages restants d'agent directeur de structure dans la silice SBA-15 non calciné ainsi que l'efficacité du procédé d'extraction. Ainsi l'efficacité du procédé par extraction par Soxhlet augmente avec le temps d'extraction comme observée dans la littérature [1] [4] [5]. S. G. de Avila *et al.* [5] ont ainsi



montré que 6 heures d'extraction par l'éthanol permettaient d'enlever la plus grande partie du Pluronic P123 d'une SBA-15 avec une efficacité d'extraction d'environ 58%. Nous avons obtenu un résultat similaire puisqu'un temps de 5h permet d'extraire 59% du Pluronic P123 de la silice SBA-15 non calciné.

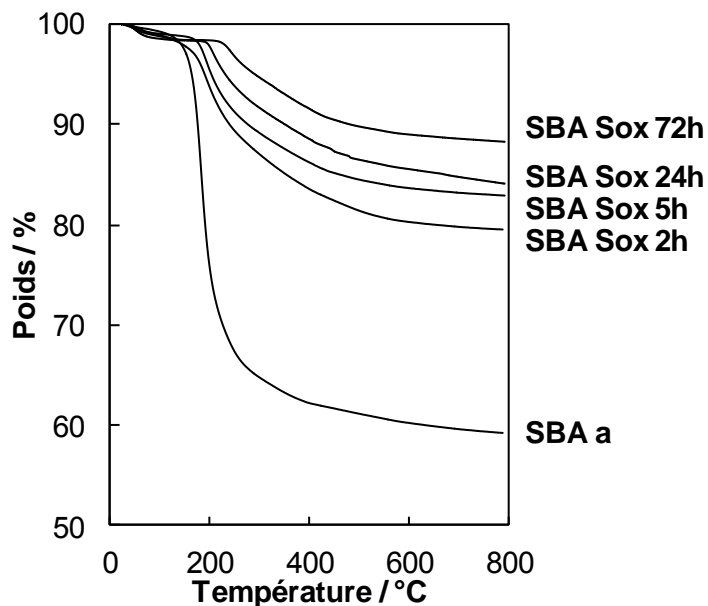


Figure IV. 1 : Evolution de la masse de l'échantillon (SBA-15 + Pluronic P123) sous flux d'air et en fonction de la température

Tableau IV. 1 : Proportion de P123 restant dans la silice SBA-15 après extraction par Soxhlet d'une silice SBA-15 non calcinée (données issues de l'analyse thermique sous air des échantillons non calcinés)

Echantillons	Pluronic P123 restant / %	Efficacité d'extraction / %
SBA a	39	-
SBA Sox 2h	19	51
SBA Sox 5h	16	59
SBA Sox 24h	15	62
SBA Sox 72h	10	74

Les courbes de physisorption de diazote des différents matériaux « SBA a » et « SBA Sox xh » sont regroupées dans la **Figure IV.2** et les données extraites de ces expériences sont répertoriées dans le **Tableau IV.2**. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus pour une silice SBA-15 calcinée à 550°C (SBA c). Pour chaque échantillon, une isotherme de type IV

avec un phénomène d'hystérésis de type H1 est observée, ce qui est caractéristique de matériaux mésoporeux ordonnés. Une augmentation importante du volume poreux et de la surface spécifique sont observées après seulement 2 heures d'extraction. Ce résultat s'explique par une élimination importante du Pluronic (~50%) dès 2 heures d'extraction (**Tableau IV.1**). Lorsque le temps d'extraction augmente encore la surface spécifique et le volume poreux augmentent également (**Tableau IV.1**). L'amélioration des propriétés texturales n'est toutefois plus aussi marquée au-delà de 24 heures en raison d'une élimination plus faible du Pluronic (**Figure IV.3**). Après 72 h d'extraction, la surface spécifique et le volume poreux sont similaires à ceux obtenus pour la silice calcinée à 550°C. Cependant il n'a pas été possible de mesurer une microporosité pour l'échantillon SBA Sox 72h. Ce résultat suggère que le Pluronic P123 restant dans le support est principalement localisé dans la microporosité [6]. La distribution poreuse passe par un maximum autour de 6,5 nm pour l'échantillon « SBA a » (**Tableau IV.2**). En comparaison du support calciné (SBA c), cette valeur est plus petite et peut s'expliquer par un bouchage important des mésopores par le Pluronic. D'ailleurs la distribution poreuse pour « SBA Sox xh » passe un maximum dont la valeur est plus grande (~7,6 nm) (**Tableau IV.2**), en accord avec des quantités plus faibles de Pluronic au sein de l'échantillon.

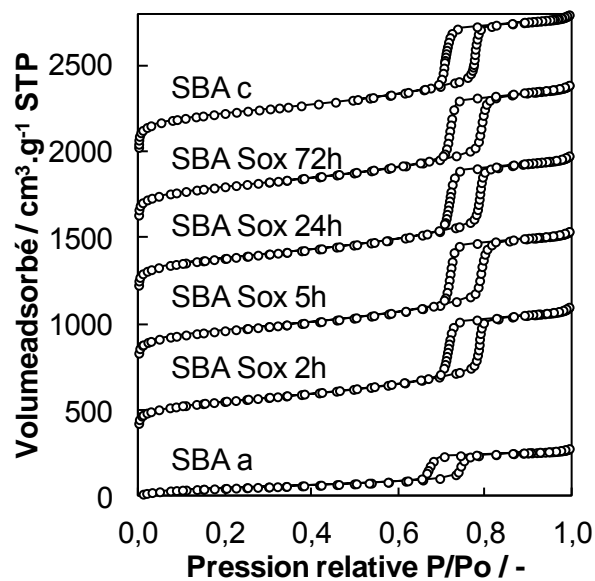
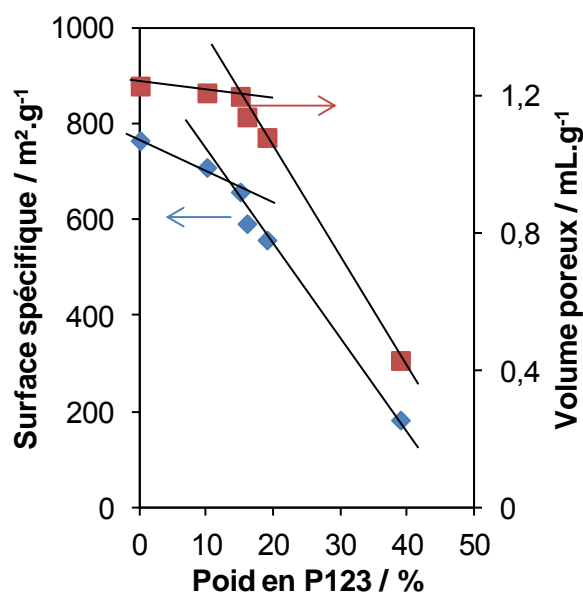


Figure IV. 2 : Courbes de physiorption de diazote (décalées de  $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) obtenues pour SBA a, SBA Sox xh et SBA c

**Tableau IV. 2 : Données issues de la physisorption de diazote des supports SBA-15 non traité (SBA a), traité par Soxhlet (SBA Sox xh), comparaison avec une silice SBA-15 calcinée (SBA c)**

Echantillons	Surface spécifique / m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Volume poreux / cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Volume microporeux / cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Surface microporeuse / m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Taille de pores* / nm
SBA a	183	0,43	(-)	(-)	6,5
SBA Sox 2h	558	1,08	(-)	(-)	7,5
SBA Sox 5h	592	1,14	(-)	(-)	7,7
SBA Sox 24h	658	1,20	(-)	(-)	7,6
SBA Sox 72h	709	1,21	(-)	(-)	7,6
SBA c	765	1,23	0,0093	197	7,3

\* valeur pour le maximum de la distribution poreuse



**Figure IV. 3 : Evolution de la surface spécifique et du volume poreux en fonction de la teneur en Pluronic P123 dans les échantillons (extraction par Soxhlet)**

### III.2. Etude de l'extraction assistée par ultrasons

Les conditions opératoires de l'extraction assistée par ultrasons sont reportées dans le chapitre II.III.2. L'extraction de l'agent directeur de structure d'une silice SBA-15 non calcinée a été réalisée en utilisant le méthanol ou l'éthanol comme solvant. « SBA a » fait référence à la silice de départ non calcinée alors que « SBA US y » fait référence à cette même silice ayant subi une extraction par sonication en présence de y = Et (éthanol) ou Me (méthanol).

Comme dans le cas des matériaux pour lesquels l'extraction par Soxhlet a été réalisée, le comportement thermique sous air de ces deux échantillons a été étudié. Le **Tableau IV.3**

reporte les efficacités d'extraction en fonction de la nature du solvant utilisé. A mêmes température (45°C) et même temps de sonication (1h), l'extraction est plus efficace en utilisant le méthanol comme solvant. La polarité moléculaire d'un solvant organique influence le procédé d'extraction. Ainsi la plus grande polarité du méthanol (6,6) par rapport à l'éthanol (5,2) [5] [7] pourrait expliquer l'efficacité accrue de l'extraction par sonication en présence de méthanol (**Tableau IV.3**).

**Tableau IV. 3 : Proportion de Pluronic P123 restant dans la silice SBA-15 après extraction par sonication d'une silice SBA-15 non calcinée (données issues de l'analyse thermique sous air des échantillons non calcinés)**

Noms	Pluronic P123 Restant / %	Efficacité d'extraction / %
SBA a	32	-
SBA US Et	21	36
SBA US Me	16	52

Les courbes de physisorption de diazote des différents matériaux « SBA a » et « SBA US y » sont regroupées dans la **Figure IV.4** et les données extraites de ces expériences sont répertoriées dans le **Tableau IV.4**. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus pour une silice SBA-15 calcinée à 550°C (SBA c). Comme attendu pour un matériau mésoporeux ordonné, une isotherme de type IV avec un phénomène d'hystérésis de type H1 est observée. Une augmentation importante du volume poreux et de la surface spécifique sont observées après sonication (**Tableau IV.4**). L'amélioration des propriétés texturales est plus marquée pour l'échantillon SBA US Me en raison d'une élimination plus importante du Pluronic en présence de méthanol (**Tableau IV.4 et Figure IV.5**).

Comme observé après extraction par Soxhlet, la microporosité des silices ayant subi une extraction assistée par ultrasons n'est pas accessible en raison de la présence du Pluronic restant et la distribution poreuse passe par un maximum dont la valeur est plus élevée pour ces mêmes échantillons en accord avec des quantités plus faibles de Pluronic (**Tableau IV.4**).

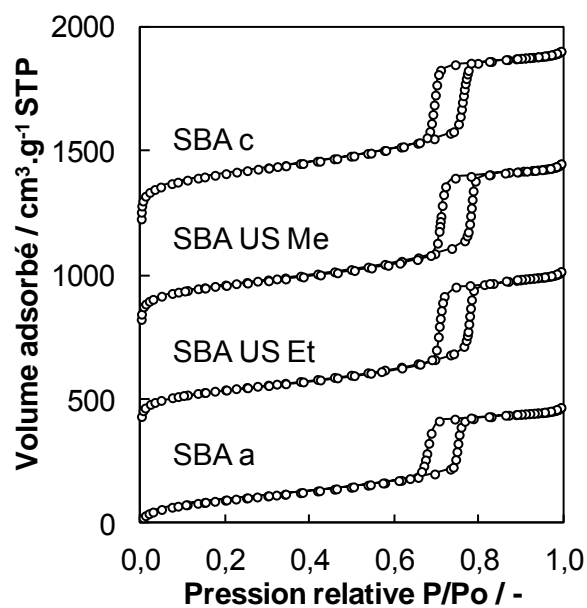


Figure IV. 4 : Courbes de physiorption de diazote (décalées de  $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) obtenues pour SBA a, SBA US y et SBA c

Tableau IV. 4 : Données issues de la physiorption de diazote des supports SBA-15 non traité (SBA a), traité par sonication (SBA US y), comparaison avec une silice SBA-15 calcinée (SBA c)

Echantillons	Surface spécifique $/ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Volume poreux $/ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Volume microporeux $/ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Surface microporeuse $/ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Taille de pores* $/ \text{nm}$
SBA a	366	0,72	(-)	(-)	6,6
SBA US Me	580	1,01	(-)	(-)	7,5
SBA US Et	505	0,95	(-)	(-)	7,5
SBA c	724	1,09	0,0108	188	6,9

\* valeur pour le maximum de la distribution poreuse

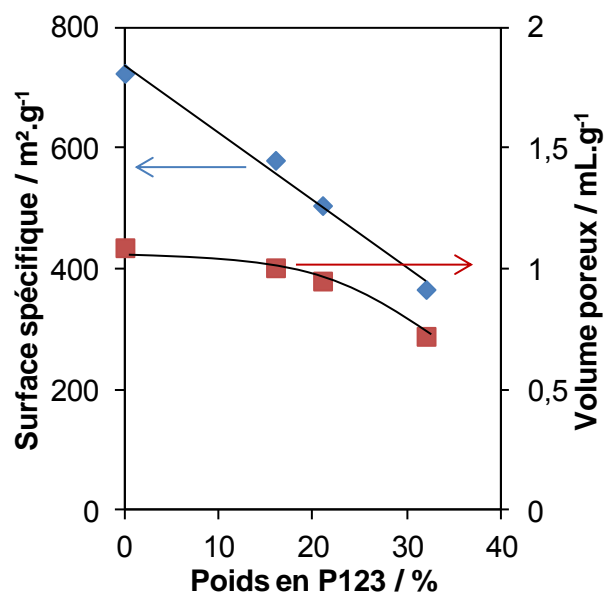


Figure IV. 5 : Evolution de la surface spécifique et du volume poreux en fonction de la teneur en Pluronic P123 dans les échantillons (extraction par sonication)

Dans la suite de ce travail, les échantillons « SBA Sox 72h » et « SBA US Met » ont été utilisés comme support pour l'infiltration du nitrate de manganèse à l'état fondu afin de voir l'effet de la teneur en Pluronic P123 sur la dispersion du manganèse au sein de la silice SBA-15, après une étape de calcination.

## **IV) Etude de l'infiltration du nitrate de manganèse à l'état fondu dans des silices de type SBA-15 contenant des teneurs variables en Pluronic P123**

Pour cette étude, nous avons sélectionné deux supports de l'étude précédente qui contient le moins de Pluronic P123 et provenant des deux types d'extraction, par Soxhlet et par sonication. Il s'agit donc des échantillons « SBA Sox 72h » et « SBA US Met ». L'infiltration du nitrate de manganèse à l'état fondu a été réalisée selon le mode opératoire décrit dans le chapitre II.III.4.2. L'emploi de ces deux supports pour l'infiltration sera comparé à l'utilisation d'un support calciné (Mlc) ou non calciné (Mla). Le **Tableau IV.5** résume les différentes conditions opératoires (teneur en Mn, temps d'infiltration et température finale de calcination) utilisées dans cette étude et précise la nomenclature correspondante des échantillons synthétisés.

**Tableau IV. 5 : Tableau résumant les conditions opératoires de synthèse des échantillons et nomenclature associée**

Supports	Teneur en Mn / %pds	Temps d'infiltration / h	Température de calcination / °C	Nomenclature
SBA a	20	12	300	20Mn-Mla
SBA US Me	20	12	300	20Mn-MI-US
SBA	20	12	300	20Mn-Mlc
SBA a	10	12	300	10Mn-Mla
SBA Sox 72h	10	12	300	10Mn-MI-Sox72
SBA	10	12	300	10Mn-Mlc

### **IV.1) Propriétés physico-chimiques des matériaux 10Mn-MI-Sox72 et 20Mn-MI-US**

#### *IV.1.a) Propriétés structurales – Diffraction de Rayons X*

L'ensemble des matériaux a été caractérisé par diffraction des rayons X (**Figures IV.6 et IV.7**). Comme décrit dans les précédents chapitres, en plus d'un pic très large entre 15 et 30° caractéristique de la silice amorphe, une phase d'oxyde de manganèse a pu être identifiée à l'exception de l'échantillon 10Mn-Mla. L'utilisation d'un support calciné pour l'infiltration du Mn conduit après calcination à 300°C à un mélange de  $\epsilon$  et  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (JCPDF :

30-0820 et 01-0799 respectivement) alors que l'utilisation d'un support non calciné conduit après calcination à 300°C à la phase  $Mn_3O_4$  (JCPDF : 80-0382). Il a alors été supposé que la présence de Pluronic P123 et de son oxydation au cours de la calcination à 300°C conduisait à la réduction chimique du Mn ( $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$ ).

L'utilisation d'un support dont le Pluronic P123 a été partiellement éliminé (SBA US Me ou SBA Sox 72h) pour l'infiltration du Mn conduit à la formation d'un oxyde de manganèse de type  $MnO_2$  (**Figures IV.6 et IV.7**). Compte tenu de l'intensité faible des pics de diffraction il est cependant difficile d'identifier la nature du ou des polymorphe(s) de  $MnO_2$  présent(s) dans les échantillons. Ce résultat confirme toutefois le rôle prépondérant de Pluronic dans le degré d'oxydation du Mn obtenu après l'étape de calcination. Il est ainsi possible de stabiliser un Mn +IV en diminuant la quantité de Pluronic dans la silice. On peut également constater que pour une même teneur en Mn, l'oxyde de Mn  $MnO_2$  est moins bien cristallisé (**Figures IV.6 et IV.7**). Les pics de diffraction sont un peu plus larges ce qui suppose la formation de cristallites de plus petites tailles.

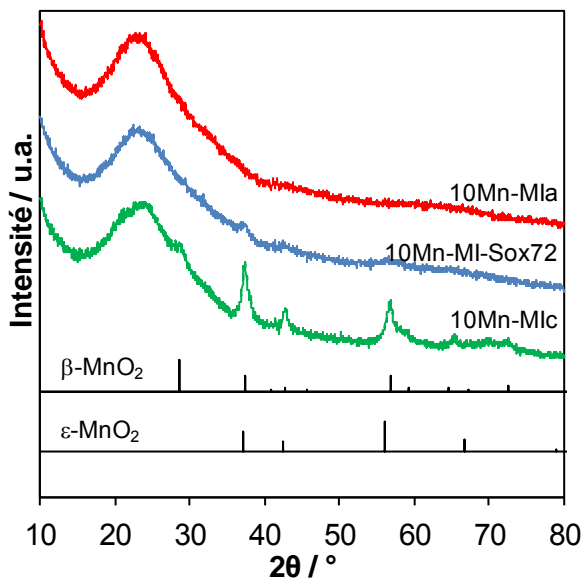


Figure IV. 6 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons 10Mn-MI(a, c, -Sox72)

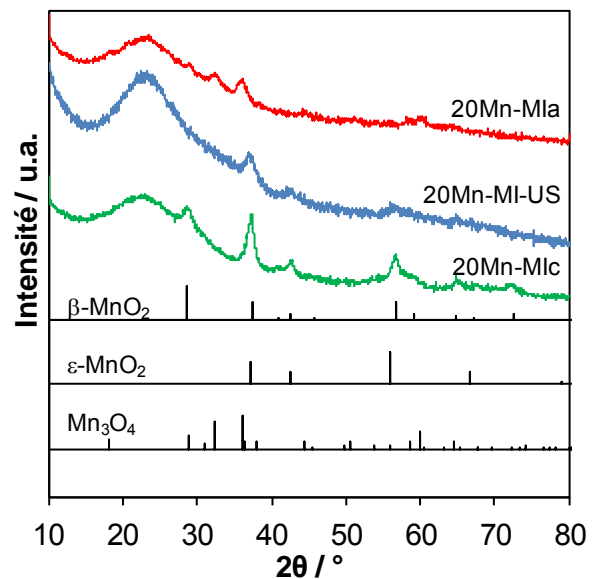


Figure IV. 7 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons 20Mn-MI(a, c, -US)

#### IV.1.b). Propriétés texturales – Physisorption de $N_2$

L'analyse des propriétés texturales de ces matériaux a été réalisée par des mesures de physisorption de diazote. Les isothermes de chaque échantillon sont de type IV avec un phénomène d'hystérésis de type H1 (**Figures IV.8 et IV.9**). A l'exception de l'échantillon 10Mn-MIa, un élargissement de la boucle d'hystérèse est observé lors de la désorption. Ce résultat s'explique par la présence du manganèse qui bloque la porosité de la SBA-15.



Les données issues de la physisorption de diazote sont regroupées dans le **Tableau IV.6**. Les deux échantillons 20Mn-MI-US et 10Mn-MI-Sox72 pour lesquels une partie du Pluronic a été enlevée avant l'étape de calcination présentent des volumes et surfaces microporeuses supérieures aux quatre autres échantillons. Ce résultat pourrait s'expliquer par un effet de la température au sein de la silice au cours de la calcination. En effet l'oxydation du Pluronic P123 est une réaction très exothermique et en présence d'une quantité plus importante de Pluronic P123 la température au sein de la silice sera certainement plus élevée (création de points chauds). Dans ce cas un rétrécissement et une densification plus importante de la silice sont attendus et cela conduit à une diminution de la microporosité [5] [8].

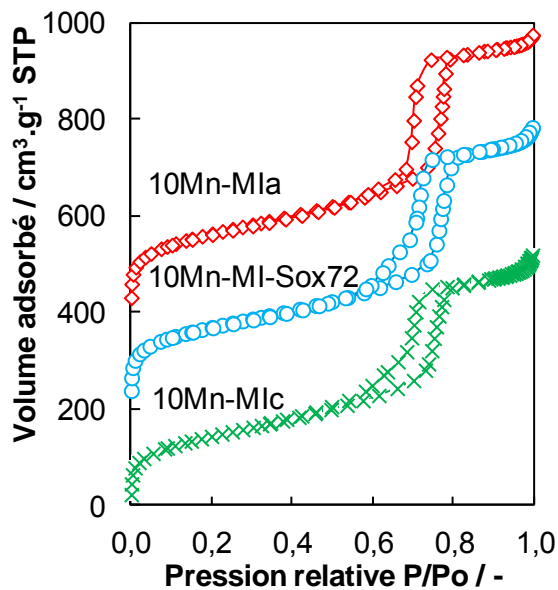


Figure IV. 8 : Courbes de physisorption de diazote (décalées de  $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) obtenues pour les échantillons 10Mn-MI(a, c, -Sox72)

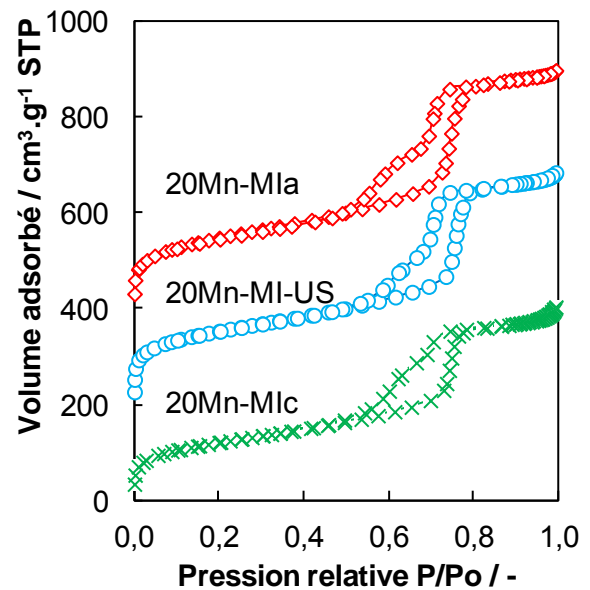


Figure IV. 9 : Courbes de physisorption de diazote (décalées de  $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) obtenues pour les échantillons 20Mn-MI(a, c, -US)

Tableau IV. 6 : Données issues de la physisorption de diazote des échantillons MI sur SBA-15 non traité (XMn-MIa), traité (XMn-MI-US/Sox72), comparaison avec une silice SBA-15 calcinée (XMn-MIc)

Echantillons	Surface spécifique / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Volume poreux / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Volume microporeux / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Surface microporeuse / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Taille de pores / nm
20Mn-MIa	527	0,8	0,008	135	4,8 – 7,3
20Mn-MI-US	537	0,7	0,030	168	5,4 – 7,4
20Mn-MIc	426	0,6	0,016	125	5,4 – 7,6
10Mn-MIa	578	0,9	0,010	151	7,2
10Mn-MI-Sox72	592	0,9	0,029	177	5,9 - 7,4
10Mn-MIc	514	0,8	0,003	129	5,4 – 7,3

La distribution poreuse des échantillons est présentée en **Figures IV.10 et IV.11** et les valeurs des maxima sont données dans le **Tableau IV.6**. Chacun des échantillons présente une distribution bimodale : des pores de  $\sim 7,4$  nm associés à la mésoporosité de SBA-15 et des pores de  $\sim 5$  nm associés à la présence de manganèse bloquant partiellement la porosité du support et conduisant à la formation des pores en forme de bouteille d'encre.

En accord avec un blocage plus important des pores, les échantillons contenant le plus de Mn (20%) conduisent à une diminution de la contribution de la distribution poreuse des mésopores plus importante en faveur de celle des pores de taille plus réduite (5 nm) (**Figures IV.11**).

Grâce à la présence de Pluronic à l'intérieur de la silice et pour des teneurs faibles en Mn (10%) il a été montré qu'il était possible de disperser efficacement Mn au sein de la silice sans bloquer les mésopores (échantillon 10Mn-MIa). L'infiltration du métal de transition (Co, Ni, Fe) dans le réseau de pores secondaires de SBA-15 et plus précisément entre les groupements hydrophiles du Pluronic P123 et la surface des pores intra-muraux (microspores et petits mésopores irrégulièrement distribués dans le réseau et interconnectant les mésopores principaux) riches en silanol de la silice a été proposée par Ciotonea *et al.* [9] afin d'expliquer l'excellente dispersion de l'oxyde de métal de transition ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) obtenue après calcination. L'extraction partielle du Pluronic P123 de la silice SBA-15 ne semble plus permettre une telle dispersion. En effet la contribution à la distribution poreuse des tailles de pores plus petits augmente significativement pour 10Mn-MI-Sox72 en comparaison de ce qui peut être observé pour 10Mn-MIa (**Figure IV.10**). Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que seul le Pluronic P123 localisé dans la microporosité (pores intra-muraux) de la silice reste après l'étape d'extraction. Ainsi le nitrate de manganèse peut s'infiltrer dans la mésoporosité et bloquer cette dernière. La comparaison de la distribution poreuse des échantillons 20Mn-MI-US et 20Mn-MIc (**Figure IV.11**) suggère toutefois un effet bénéfique du Pluronic P123 restant dans la microporosité de la silice puisque les mésopores semblent beaucoup moins obstrués pour 20Mn-MI-US en comparaison de ceux très obstrués observés dans l'échantillon 20Mn-MIc. La formation de plus petites cristallites d'oxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  (**Figure IV.7**) pour 20Mn-MI-US est en lien avec cette observation.

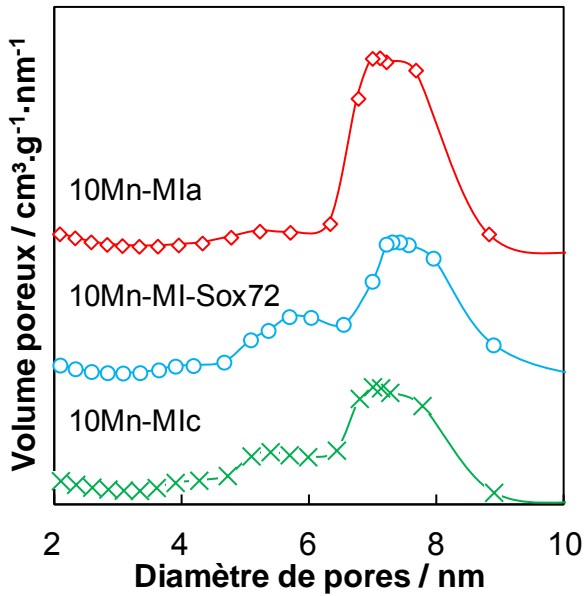


Figure IV. 10 : Distribution poreuse des échantillons 10Mn-MI(a, c, -Sox72) (décalées de 0,3 cm<sup>3</sup>/g)

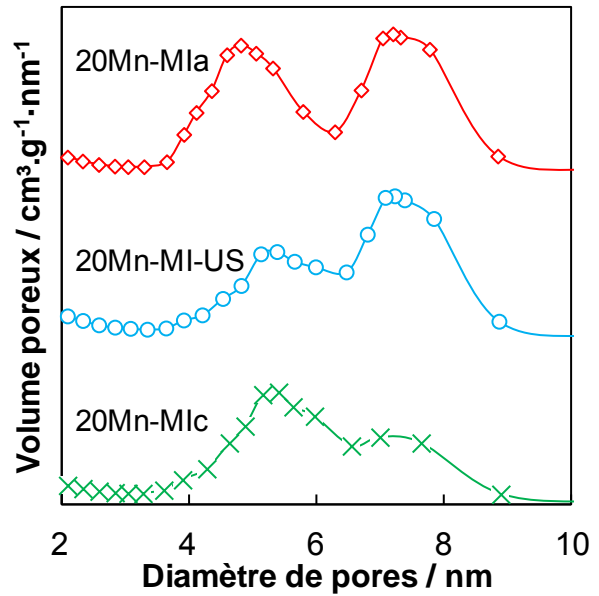


Figure IV. 11 : Distribution poreuse des échantillons 20Mn-MI(a, c, -US) (décalées de 0,3 cm<sup>3</sup>/g)

#### IV.1.c) Propriétés morphologiques – Microscopie à Haute Résolution

Les images de microscopie à haute résolution des différents échantillons sont regroupées sur la **Figure IV.12**. Quelle que soit la méthode utilisée pour extraire le Pluronic P123, les échantillons obtenus après calcination à 300°C, montre une infiltration efficace du Mn au sein de la mésoporité de la silice. En effet contrairement à ce qui a été observé pour les échantillons 10Mn-MIc et 20Mn-MIc, très peu de manganèse se trouve à l'extérieur de cette mésoporité. Pour les échantillons 10Mn-MI-Sox72 et 20Mn-MI-US, les espèces de Mn obstruent les mésopores. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus pour les échantillons 10Mn-MIa et 20Mn-MIa, pour lesquels les espèces de manganèse tapissent les parois des mesopores sans les obstruer (**Figure IV.12**). Le bouchage des mésopores par le Mn conduit à la formation de pores en forme de bouteille d'encre dont la contribution augmente pour l'échantillon 10Mn-MI-Sox72 (**Figure IV.12**). Pour l'échantillon 20Mn-MI-US il est remarquable de noter l'infiltration du Mn sur une plus grande longueur et donc la formation de longs tubes de manganèse de plusieurs dizaines de nm (**Figure IV.12**). La formation de ces nanotubes de Mn est en accord avec la plus faible proportion de pores autour de 5 nm (**Figure IV.1**). En effet, dans ce cas, on observera une diminution du nombre de pores en forme de bouteille d'encre.

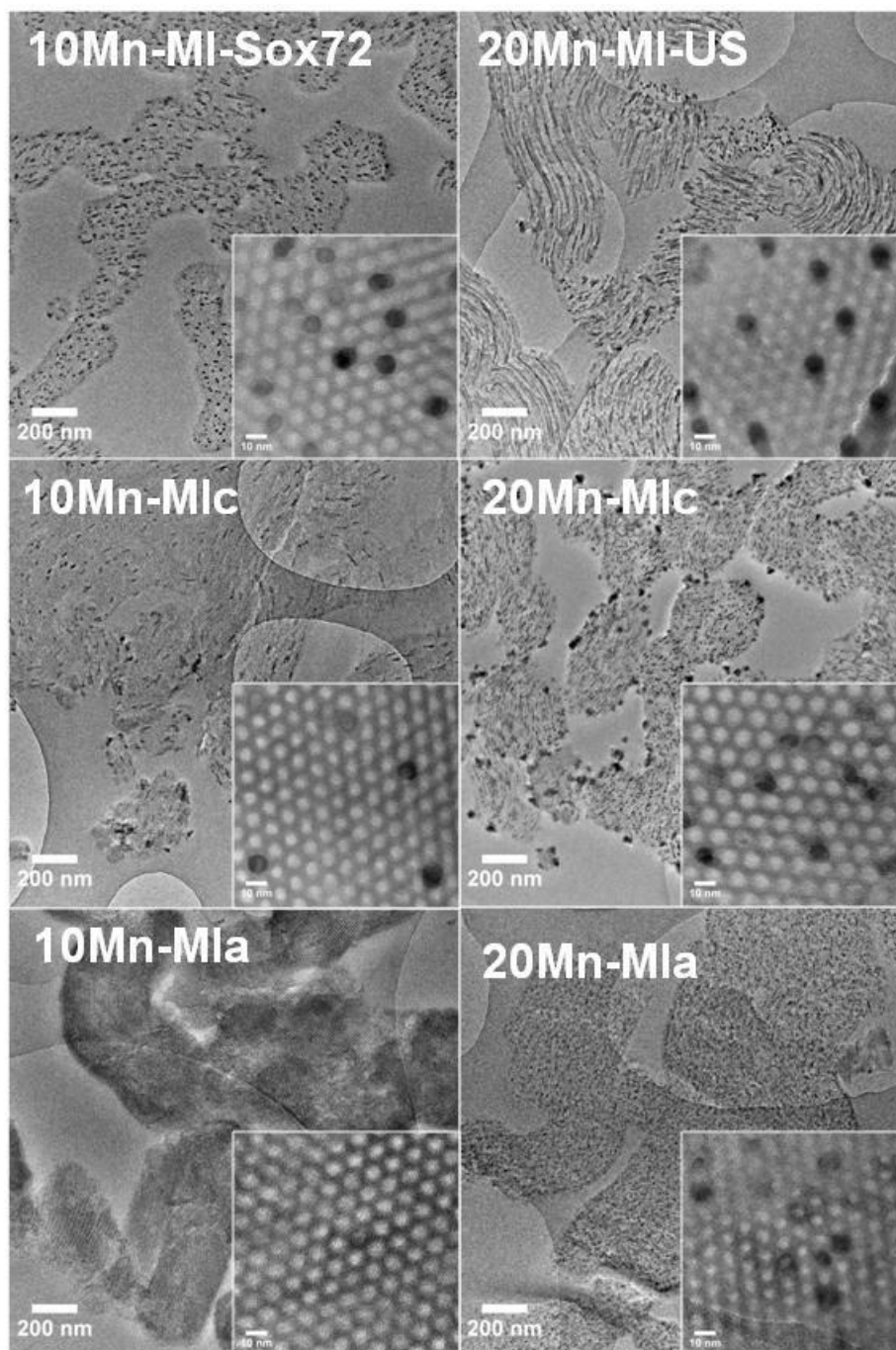


Figure IV. 12 : Images HR-MET des échantillons 10Mn-MI-Sox72 et 20Mn-MI-US - Comparaison avec les échantillons MIa et MIc

*IV.1.d) Propriétés redox – Réduction en Température Programmée sous H<sub>2</sub>*

L'étude des propriétés redox des différents matériaux a été réalisée en réduction thermo-programmée sous H<sub>2</sub>. Les profils de réduction obtenus sont représentés en **Figures IV.13 et IV.14**. Les données issues des consommations de dihydrogène sont répertoriées dans le **Tableau IV.7**. Rappelons que l'utilisation d'un support calciné conduit à la formation de MnO<sub>2</sub> et que (i) l'allure des profils (premier pic = 2/3 de la consommation de H<sub>2</sub> en accord avec la

réaction  $\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  et deuxième pic = 1/3 de la consommation de  $\text{H}_2$  en accord avec la réaction  $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$ ) et (ii) la valeur de la consommation de dihydrogène (**Tableau IV.7**) confirment la présence d'espèces de Mn +IV dans les échantillons 10Mn-MIc et 20Mn-MIc. L'utilisation du support non calciné conduit à la formation d'oxydes de manganèse plus réduits, MnO (10Mn-MIa) ou  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (20Mn-MIa), en accord avec un DOM du manganèse calculé de 2,1 et 2,7 (**Tableau IV.7**), respectivement.

Pour les deux échantillons 10Mn-MI-Sox72 et 20Mn-MI-US le DOM du manganèse calculé est de 3,3 et 3,4 (**Tableau IV.7**), respectivement. Ce résultat n'est pas cohérent avec la présence unique de la phase  $\text{MnO}_2$  identifiée par DRX. L'allure du profil RTP de 10Mn-MI-Sox72 est cependant proche de celle observée pour  $\text{MnO}_2$  (**Figure IV.13**). Le premier pic de consommation représente d'ailleurs 69% de la consommation totale en  $\text{H}_2$  (valeur proche de 67% théoriquement attendu pour  $\text{MnO}_2$ ). Ainsi nous pouvons proposer que dans l'échantillon 10Mn-MI-Sox72 une phase amorphe de type MnO (pas de pic de consommation de  $\text{H}_2$  supplémentaire) soit présente au côté de  $\text{MnO}_2$ . En revanche pour l'échantillon 20Mn-MI-US, le deuxième pic de consommation représente 39% de la consommation totale en  $\text{H}_2$  (valeur plus élevée que 33% théoriquement attendue pour  $\text{MnO}_2$ ). En conséquence nous pouvons supposer que dans l'échantillon 20Mn-MI-US une phase amorphe de type  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (pic de consommation de  $\text{H}_2$  supplémentaire) soit présente au côté de  $\text{MnO}_2$ . Nous ne pouvons pas exclure la présence de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Cependant compte tenu du résultat obtenu pour 20Mn-MIa, la formation de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  est privilégiée.

La présence des phases MnO (dans 10Mn-MI-Sox72) ou  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (dans 20Mn-MI-US), non identifiées par DRX, contribuent à une diminution du DOM du Mn. La teneur massique en MnO dans 10Mn-MI-Sox72 a été estimée à 7% alors que celle en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dans 20Mn-MI-US est de l'ordre de 3%. La présence de ces oxydes de manganèse plus réduits s'explique par la présence de Pluronic P123 résiduel, le manganèse localisé à son voisinage se réduisant au cours de la calcination sous air.

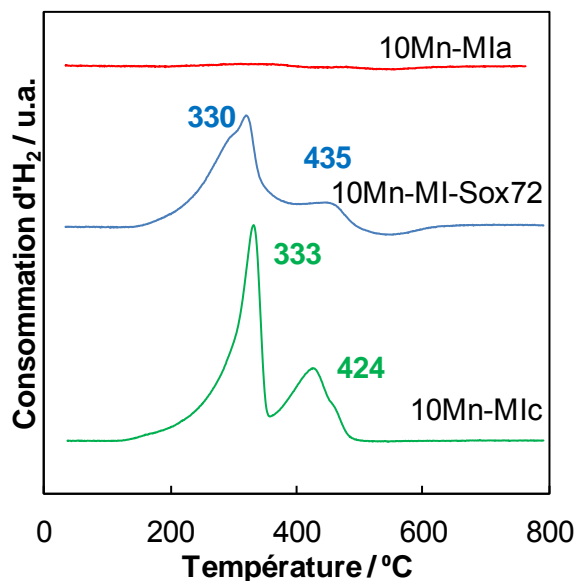


Figure IV. 13 : Profil RTP sous H<sub>2</sub> pour les échantillons 10Mn-MI(a, c, -Sox72)

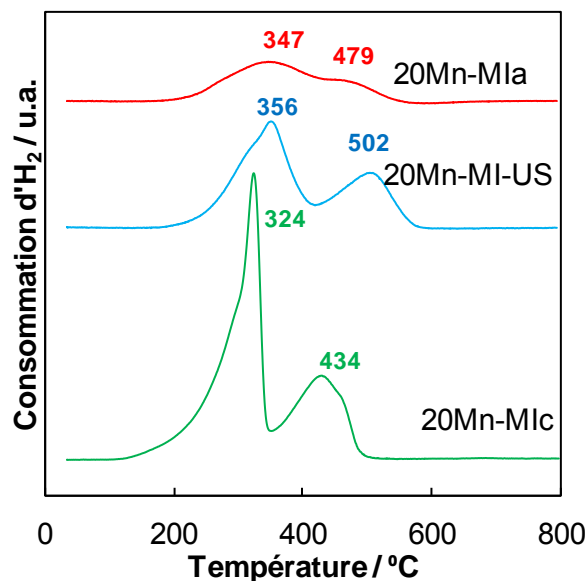


Figure IV. 14 : Profil RTP sous H<sub>2</sub> pour les échantillons 20Mn-MI(a, c, -US)

Tableau IV. 7 : Données issues des expériences de RTP sous H<sub>2</sub> pour les échantillons XMn-MI(a, c, -US / -Sox72) avec X = 10 ou 20

Echantillons	Mn (ICP) / % pds	Consommation	
		totale en H <sub>2</sub> / mmol.g <sup>-1</sup>	DOM du Mn
20Mn-MIa	19,2	1,22	2,7
20Mn-MI-US	20,0	2,40	3,4
20Mn-MIc	19,5	3,45	4,0
10Mn-MIa	9,4	0,07	2,1
10Mn-MI-Sox72	11,7	1,39	3,3
10Mn-MIc	11,4	1,95	4,0

#### IV.1.e) Propriétés surfaciques– Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X

L'analyse de la surface des échantillons contenant 20% en poids de manganèse a été réalisée par SPX.

L'analyse de la composition chimique en surface (**Tableau IV.8**) révèle que le rapport Mn/Si est bien plus faible que le rapport volumique donné par l'analyse ICP (0,27). Ainsi une partie du manganèse n'est pas visible par SPX. Le rapport Mn/Si donné par SPX est plus faible, car la profondeur d'analyse SPX (environ 10 nm) n'est certainement pas suffisante pour sonder tout le Mn infiltré dans les mésopores. Ainsi pour les échantillons 20Mn-MI-US et

20Mn-MIa pour lesquels tout le Mn est infiltré dans les mésopores seul environ 1/3 du Mn est visible par SPX (0.07 et 0.09 vs 0.27) (**Tableau IV.8**). La présence de grosses particules d'oxydes de manganèse pour l'échantillon 20Mn-MIc localisées à l'extérieur de la mésoporité (cf. analyse MET précédente) permet d'expliquer pourquoi plus d'espèces de Mn sont visibles par SPX pour cet échantillon.

L'analyse du photopic Mn 3s (**Figure IV.15**) et notamment de l'écart énergétique entre ses deux composantes permet de calculer le DOM du Mn (**Tableau IV.8**) [10]. Les valeurs sont un peu plus faibles que celles obtenues par RTP sous H<sub>2</sub>. Elles confirment toutefois que lorsque la quantité de Pluronic P123 est plus importante avant l'étape de calcination à 300°C, des espèces de Mn dans un état d'oxydation plus faible sont générées.

L'analyse du photopic O 1s est présentée en **Figure IV.16**. Pour l'échantillon 20Mn-MIc deux composantes sont clairement identifiées. La première plus intense centrée à 533 eV peut être attribuée aux oxygènes liés aux atomes de Si dans SiO<sub>2</sub> [11]. La deuxième composante est centrée 529,4 eV. Celle-ci peut être attribuée à la présence d'oxygènes liés aux atomes de Mn dans MnO<sub>2</sub> [12] Le rapport de ces deux contributions O-A/O-I est de 0,12, valeur proche du rapport atomique de surface Mn/Si de 0,14 (**Tableau IV.8**). Ce résultat confirme ainsi de manière indirecte les attributions faites pour les deux composantes O 1s. La même analyse du photopic O 1s peut être effectuée pour l'échantillon 20Mn-MIa (**Figure IV.16**). La composante O-I centrée à 533,2 eV est liée à la présence de SiO<sub>2</sub>, alors que la composante O-B centrée à 530,9 eV est vraisemblablement liée à la présence de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [13]. En effet il est bien établi que plus le degré d'oxydation du Mn diminue, plus l'énergie de liaison des électrons issus de l'orbital 1s de l'oxygène augmente. Pour l'échantillon 20Mn-MI-US, il est intéressant de remarquer qu'en plus de la contribution O 1s de SiO<sub>2</sub> (O-I), les deux contributions O-A et O-B sont observées. Le rapport de ces deux contributions O-A et O-B conduit d'ailleurs à un DOM du Mn de 3, valeur en accord avec celle calculée à partir de l'écart énergétique entre les deux composantes du photopic Mn 3s (3,2) (**Tableau IV.8**).

Tableau IV. 8 : Données SPX des échantillons 20Mn-MI(a, c, US)

Echantillons	EI O 1s* / eV	DOM du Mn	Mn/Si**	O-A+B/O-I
20Mn-MIc	O-I : 533,0 (89 %)	3,8	0,14 (0,27)	0,12
	O-A : 529,4 (11 %)			
20Mn-MI-US	O-I : 533,1 (91%)	3,2	0,07 (0,27)	0,10
	O-A : 529,4 (3 %)			
	O-B : 531,0(6 %)			
20Mn-MIa	O-I : 533,2 (95%)	2,3	0,09 (0,27)	0,05
	O-B : 530,9 (5 %)			

\* les valeurs entre parenthèses correspondent à la contribution de la composante au photopic O 1s

\*\* les valeurs entre parenthèses correspondent au rapport atomique donné par l'analyse élémentaire (ICP)

O-I : composante attribuée aux oxygènes dans SiO<sub>2</sub>

O-A : composante attribuée aux oxygènes dans MnO<sub>2</sub>

O-B : composante attribuée aux oxygènes dans Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

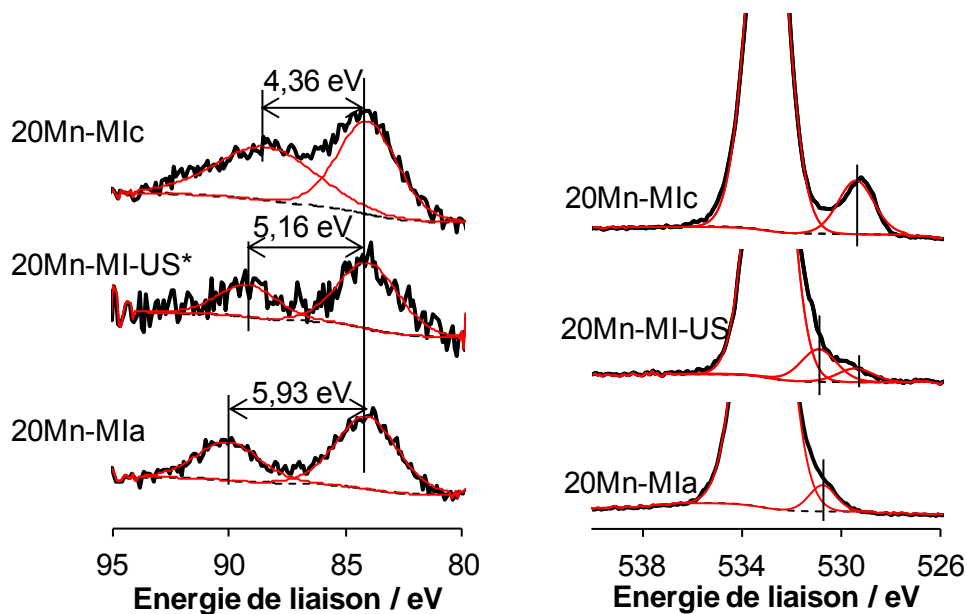


Figure IV. 15 : Photopic Mn 3s des échantillons 20Mn-MI(a, c, -US) (\* multiplié par 3)

Figure IV. 16 : Photopic O 1s des échantillons 20Mn-MI(a, c, -US)



## IV.2) Etude des propriétés catalytiques des matériaux 10Mn-MI-Sox72 et 20Mn-MI-US

### IV.2.a) Effet de la température de la réaction sur la conversion du HCHO en CO<sub>2</sub>

Les évolutions de la conversion du formaldéhyde en CO<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction et de la composition du catalyseur sont reportées sur les **Figure IV.17** et **Figure IV.18**. A noter que, quel que soit le catalyseur le formaldéhyde s'oxyde sélectivement en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O sans formation de produits d'oxydation intermédiaires (CO ...) sous forme gazeuse.

En présence des catalyseurs contenant 10% en poids de Mn (**Figure IV.17**) la conversion du formaldéhyde en CO<sub>2</sub> augmente selon l'ordre suivant : 10Mn-MIa << 10Mn-MI-Sox72 < 10Mn-MIc. Ainsi le catalyseur 10Mn-MI-Sox72 présente une conversion nettement améliorée en comparaison du catalyseur 10Mn-MIa. Ce résultat peut s'expliquer la formation de MnO<sub>2</sub> qui est une phase très active dans les réactions d'oxydation totale [14] [15]. Le catalyseur 10Mn-MI-Sox72 conduit toutefois à une conversion moindre que celle obtenue en présence de 10Mn-MIc. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de MnO (7%) au côté de MnO<sub>2</sub> (13%), qui a été suggérée suite à l'analyse RPT sous H<sub>2</sub> de l'échantillon 10Mn-MI-Sox72. En effet MnO n'est pas un oxyde réductible dans la gamme de température étudiée et ne doit pas participer à l'oxydation du formaldéhyde au travers un mécanisme redox.

En présence des catalyseurs contenant 20% en poids de Mn (**Figure IV.18**) l'ordre d'activité est le suivant : 20Mn-MIa << 20Mn-MI-US = 20Mn-MIc. La conversion du formaldéhyde se fait à plus basse température en présence du catalyseur 20Mn-MI-US en comparaison de celle enregistrée en présence du catalyseur 20Mn-MIa. La présence de MnO<sub>2</sub> permet d'expliquer l'amélioration de l'activité catalytique. Le catalyseur 20Mn-MI-US présente une activité similaire au catalyseur 20Mn-MIc en dépit d'un DOM du Mn plus faible (présence de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (3%) et MnO<sub>2</sub> (17%)). L'amélioration de la dispersion du Mn au sein des mésopores et des propriétés texturales (plus de microporosité) pourraient expliquer ce résultat.

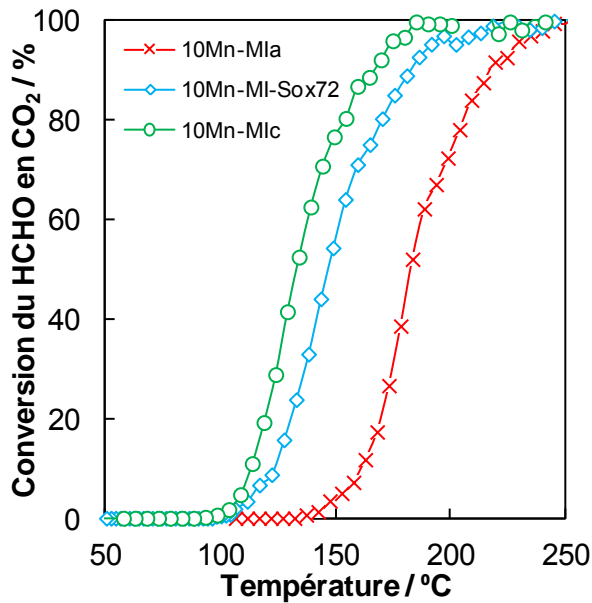


Figure IV. 17 : Conversion de HCHO en CO<sub>2</sub> en fonction de la température pour les catalyseurs 10Mn-MI(a, c, -Sox72)

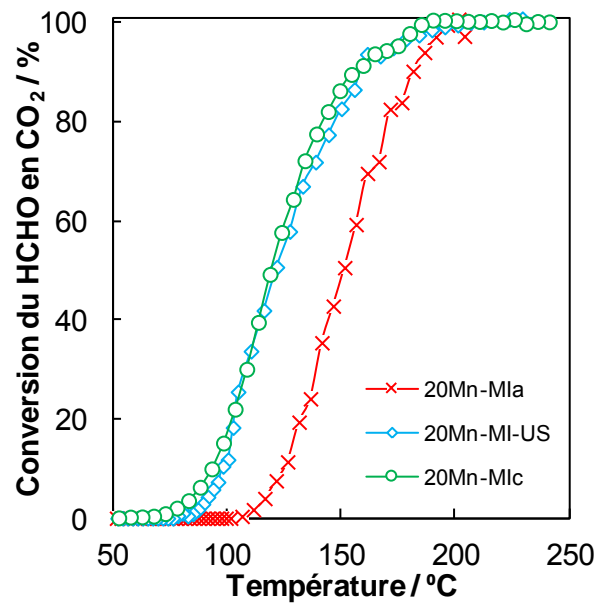


Figure IV. 18 : Conversion de HCHO en CO<sub>2</sub> en fonction de la température pour les catalyseurs 20Mn-MI(a, c, -US)

*IV.2.b) Etude à deux températures de l'évolution de la conversion du HCHO en CO<sub>2</sub> en fonction du temps*

La désactivation des catalyseurs 20Mn-MIc et 20Mn-MIa a été étudiée dans un premier temps à 170°C. L'évolution du coefficient de désactivation en fonction du temps est reportée sur la **Figure IV.19**. Pendant les 10 premières heures, les deux catalyseurs s'activent. Au-delà de 10 heures, le catalyseur 20Mn-MIc présente une légère désactivation (le coefficient de désactivation passe de 1,05 à 0,98) alors que le catalyseur 20Mn-MIa ne se désactive pas après 60 h de test catalytique.

La caractérisation structurale (DRX) et redox (RTP sous H<sub>2</sub>) des catalyseurs utilisés (après le test de 60 h à 170°C) a été réalisée afin d'essayer de déceler d'éventuelles modifications (**Tableau IV.9**). L'analyse par diffraction de rayons X indique que les mêmes phases cristallisées sont en présence après ce test de longue durée. Les profils RTP sous H<sub>2</sub> des catalyseurs utilisés sont similaires et les valeurs du DOM du Mn sont en accord avec les phases DRX observées. On note toutefois une diminution du DOM du Mn pour le catalyseur 20Mn-MIc qui pourrait expliquer la légère désactivation observée au cours du temps.

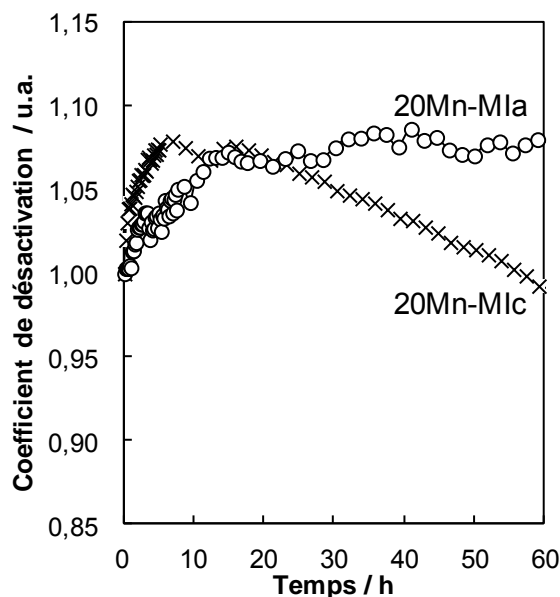


Figure IV. 19 : Evolution du coefficient de désactivation en fonction du temps pour 20Mn-MIc et 20Mn-MIa soumis à un flux réactionnel constitué de 120 ppm HCHO et 20%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à la température de 170°C

Ainsi à 170°C il n'a pas été possible dans ces conditions de test d'observer de réelles différences. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser les mêmes tests de longue durée, mais à température plus basse (130°C) en présence des trois catalyseurs 20Mn-MIc, 20Mn-MIa et 20Mn-MI-US (**Figure IV.20**). Ces tests longues durées ont été réalisés avec ou sans eau dans l'effluent gazeux contenant 120 ppm de formaldéhyde dilué dans 20%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

*IV.2.c) Etude à 130°C de l'évolution de la conversion du HCHO en CO<sub>2</sub> en fonction du temps en l'absence d'humidité (RH = 0%) dans le mélange réactionnel*

L'évolution du coefficient de désactivation en fonction du temps pour les trois catalyseurs à 130°C est reportée sur la **Figure IV.20**. Les courbes rouges ont été obtenues sous mélange réactionnel comprenant 120 ppm HCHO et 20%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (sans eau).

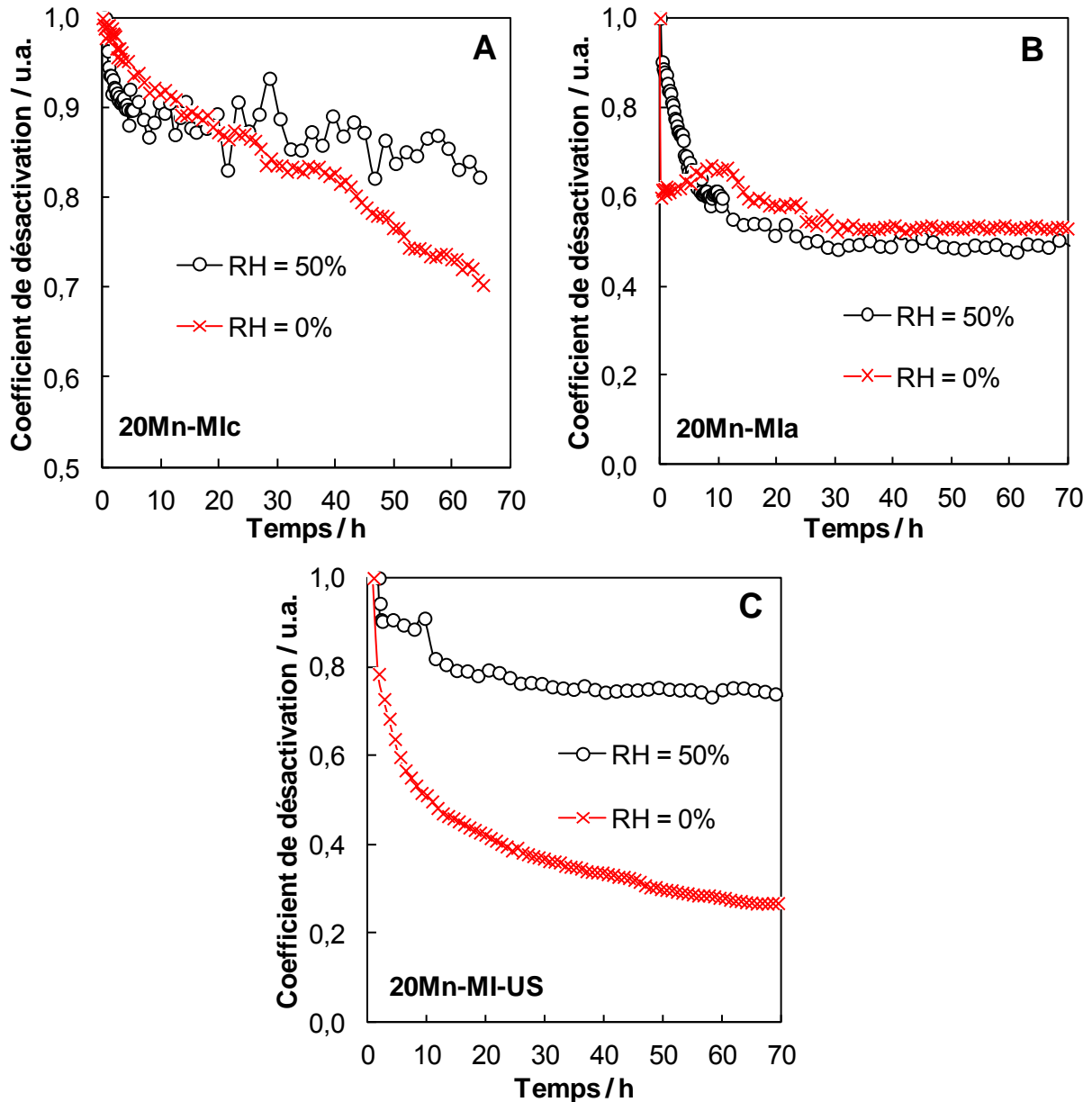
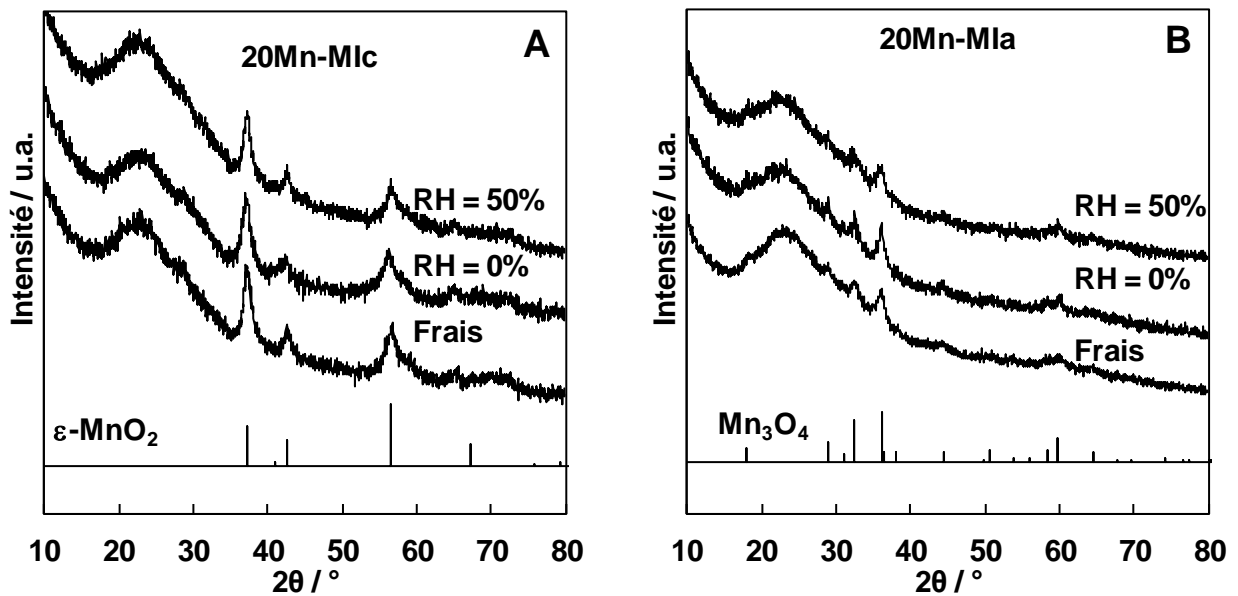


Figure IV. 20 : Evolution du coefficient de désactivation en fonction du temps pour 20Mn-MIc (A), 20Mn-MIa (B) et 20Mn-MI-US (C) soumis à un flux réactionnel constitué de 120 ppm HCHO et 20%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (RH = 0% ou RH = 50%) à la température de 130°C

Le catalyseur 20Mn-MIc présente une désactivation régulière (relativement linéaire), plus marquée à 130°C en comparaison de celle observée à 170°C (**Figures IV.19.A et IV.20.A**). Une désactivation sous la forme d'une courbe exponentielle décroissante plus rapide est observée pour le catalyseur 20Mn-MI-US (**Figure IV.20.C**). Une désactivation extrêmement rapide dans les premières minutes est observée en présence du catalyseur 20Mn-MIa puisque le coefficient de désactivation passe de 1 à 0,6 au bout de 10 minutes (**Figure IV.20.B**).

Afin d'essayer de mieux comprendre le phénomène de désactivation plus ou marqué pour les trois catalyseurs, nous avons entrepris une caractérisation physico-chimique (DRX, physisorption de  $N_2$ , RTP sous  $H_2$  et Infrarouge) systématique des trois échantillons après les tests de longue durée et avons comparé les résultats obtenus avec ceux issus de l'étude des échantillons frais.

Les diffractogrammes RX obtenus pour les échantillons frais et usés ( $RH = 0\%$ ) sont regroupés dans la **Figure IV.21**. Pour les échantillons 20Mn-MIc et 20Mn-MIa nous n'observons pas de modifications structurales après le test longue durée sans humidité relative ( $RH = 0\%$ ). En revanche pour l'échantillon 20Mn-MI-US une nouvelle phase cristalline ( $MnO(OH)$  – JCPDF n° 41-1379) est observée en plus de la phase  $\epsilon$ - $MnO_2$  (JCPDF : 30-0820).



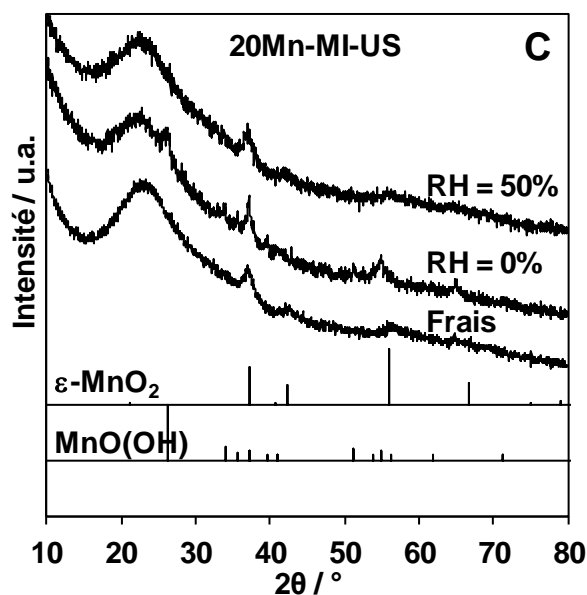


Figure IV. 21 : Diffractogrammes de rayon X des échantillons 20Mn-MIc (A), 20Mn-MIa (B) et 20Mn-MI-US (C) frais et usés en condition sèche (RH = 0%) ou humide (RH = 50%)

Les valeurs de la surface spécifique pour les échantillons frais et usés sont reprises dans la **Figure IV.22**. La surface spécifique du catalyseur 20Mn-MIc n'évolue pas après le test de longue durée en l'absence d'humidité. En revanche pour les catalyseurs 20Mn-MIa et 20Mn-MI-US la surface spécifique diminue notablement. Cette diminution pourrait s'expliquer par la présence d'espèces intermédiaires réactionnelles à la surface du catalyseur qui boucheraient la porosité. La diminution la plus forte est observée pour l'échantillon 20Mn-MI-US dont la surface spécifique diminue de moitié (**Figure IV.22**). Cette forte diminution peut aussi être reliée à la formation de la phase MnO(OH) observée par DRX.

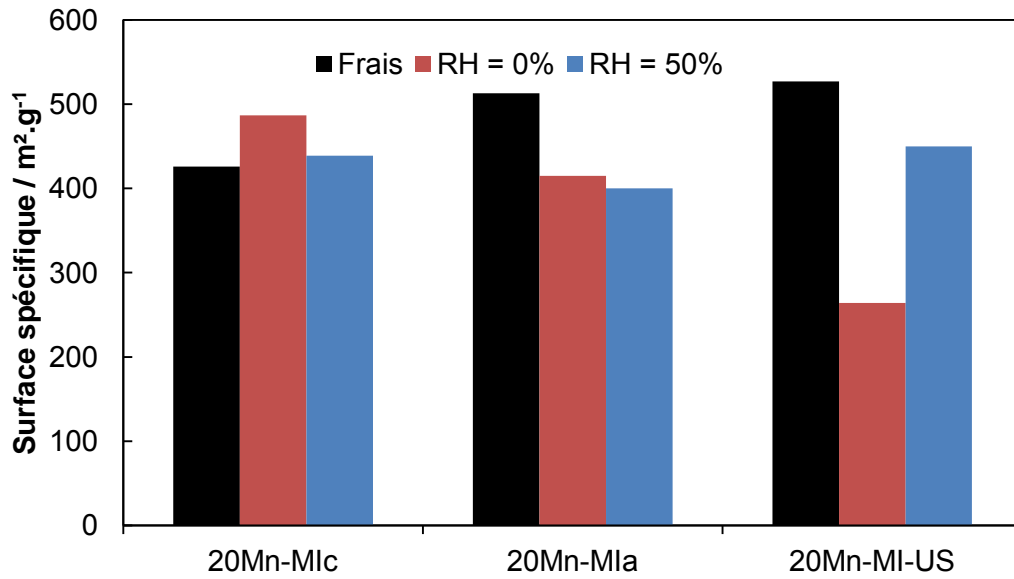
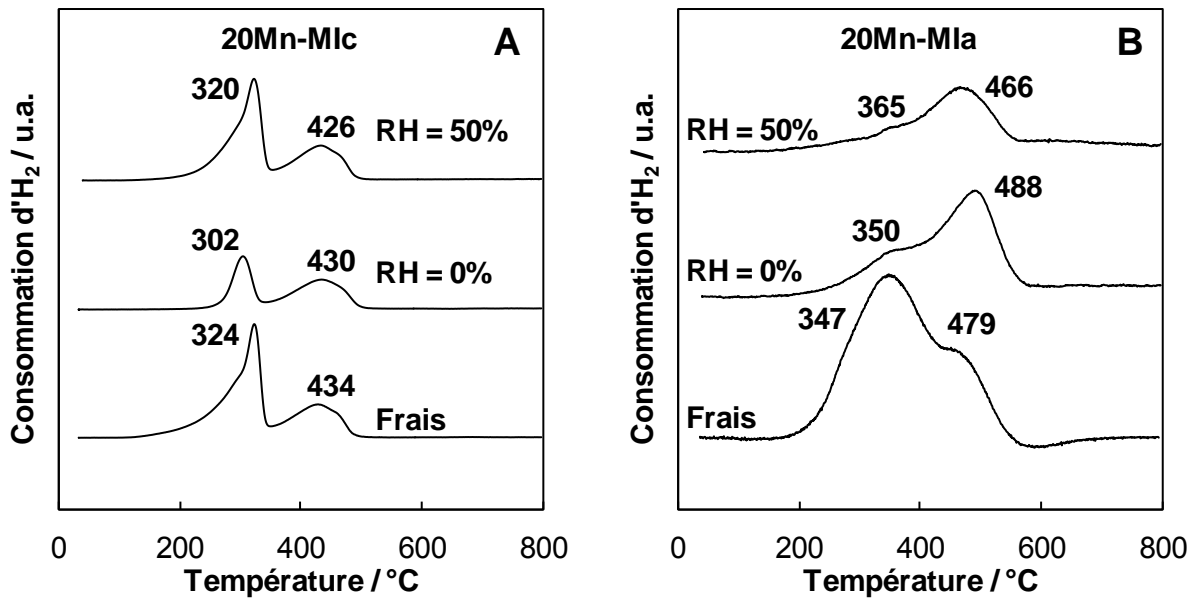


Figure IV. 22 : Evolution de la surface spécifique des échantillons 20Mn-MIc, 20Mn-MIa et 20Mn-MI-US frais et usés en condition sèche (RH = 0%) ou humide (RH = 50%)

L'analyse RTP sous H<sub>2</sub> a également été réalisée sur les catalyseurs usés. En effet la désactivation pourrait être reliée à une réoxydation difficile du manganèse à la température de 130°C. Des profils et des consommations de H<sub>2</sub> différents pourraient être alors observés. Les résultats de la réduction programmée en température sous H<sub>2</sub> des échantillons frais et usés sont regroupés sur la **Figure IV.23** et dans le **Tableau IV.9**.



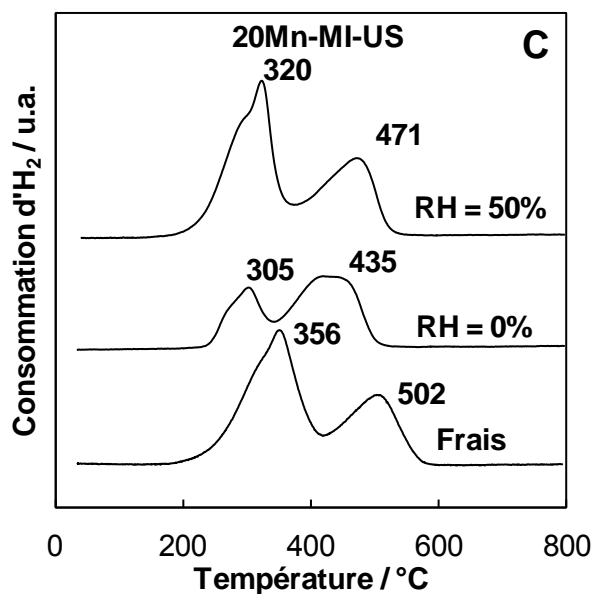


Figure IV. 23 : Profils RTP sous H<sub>2</sub> des échantillons 20Mn-MIc (A), 20Mn-MIa (B) et 20Mn-MI-US (C) frais et usés en condition sèche (RH = 0%) ou humide (RH = 50%)

Pour tous les catalyseurs, une modification du profil et une diminution du DOM du Mn sont observées après un test de longue durée dans des conditions sèches (**Tableau IV.9**). La diminution du DOM du Mn peut s'expliquer par la consommation de l'oxygène de l'oxyde de Mn comme l'ont déjà démontré Selvakumar *et al.* [16]. Il est généralement admis un mécanisme redox dans lequel les espèces de Mn sont réduites ce qui permet l'oxydation du formaldéhyde [16] [17], la réoxydation de Mn étant nécessaire pour que la réaction puisse se poursuivre au cours du temps. C'est donc une réoxydation plus difficile du Mn<sup>4+</sup> qui pourrait expliquer la diminution du DOM du Mn et la désactivation des catalyseurs.

La modification du profil RTP sous H<sub>2</sub> diffère d'un échantillon à l'autre (**Figure IV.23**). Pour l'échantillon 20Mn-MIc, l'intensité du premier pic diminue fortement alors que l'intensité du deuxième pic reste constante. Ce résultat suggère que MnO<sub>2</sub> participe à la l'oxydation du formaldéhyde. La réduction du Mn<sup>4+</sup> en Mn<sup>3+</sup> au cours du test conduit à une diminution significative du DOM du Mn. De même pour l'échantillon 20Mn-MIa, la contribution à la réduction des espèces de Mn<sup>4+</sup> à basse température (~300°C) disparaît. De plus la contribution à la réduction de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à basse température (350°C) diminue fortement. Ainsi les espèces de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en plus faible interaction avec le support semblent participer à la réaction d'oxydation du formaldéhyde. Pour l'échantillon 20Mn-MI-US comme pour l'échantillon 20Mn-MIc nous observons une diminution significative de l'intensité du premier pic en accord avec une réduction importante des espèces Mn<sup>4+</sup> au cours du test catalytique.

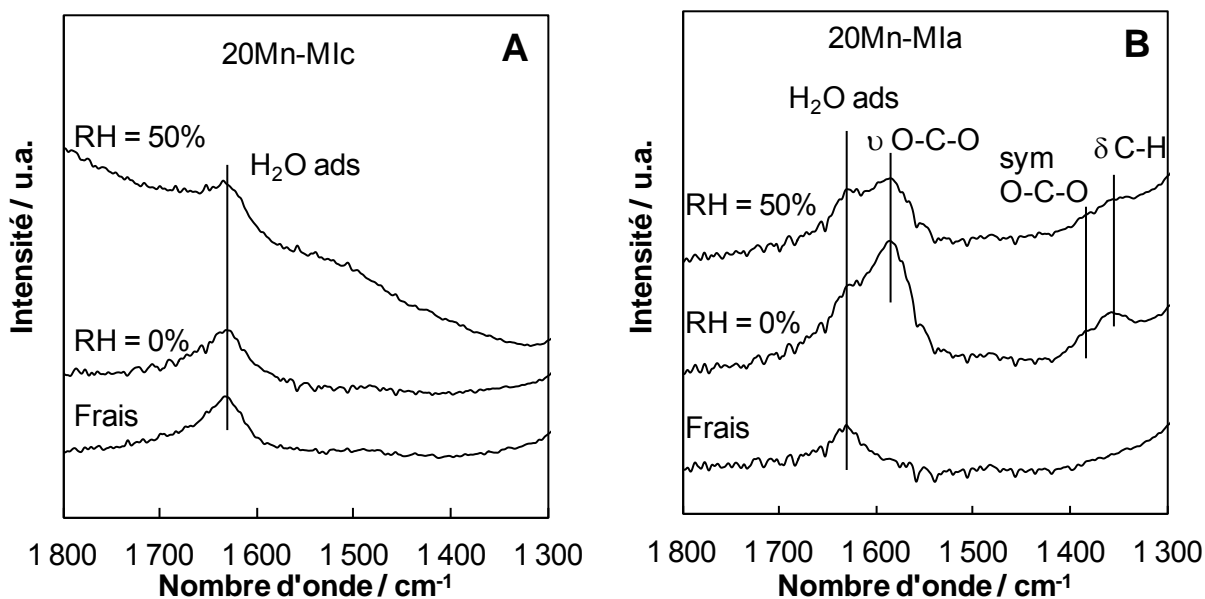


**Tableau IV. 9 : Données issues des expériences de RTP sous H<sub>2</sub> des échantillons frais et usés en condition sèche (RH = 0%) ou humide (RH = 50%)**

Echantillons	%Mn	(consommation d'H <sub>2</sub> / mmol.g <sup>-1</sup> ) <b>DOM du Mn</b>		
		Frais	Après test	
			RH=0%	RH=50%
20Mn-MIc	19,54	(3,45) <b>4,0</b>	(1,78) <b>3,0</b>	(3,12) <b>3,8</b>
20Mn-MIa	19,18	(1,22) <b>2,7</b>	(0,54) <b>2,3</b>	(0,29) <b>2,2</b>
20Mn-MI-US	20,02	(2,4) <b>3,4</b>	(1,38) <b>2,7</b>	(2,27) <b>3,3</b>

Afin d'essayer d'aller un peu plus loin dans l'interprétation, nous avons réalisé une étude infrarouge des échantillons usés. En effet certaines espèces intermédiaires de l'oxydation du formaldéhyde peuvent être mises en évidence par cette méthode spectroscopique [18] [19] [20].

Les spectres infra-rouge des catalyseurs frais et usés sont regroupés dans la **Figure IV.24**.



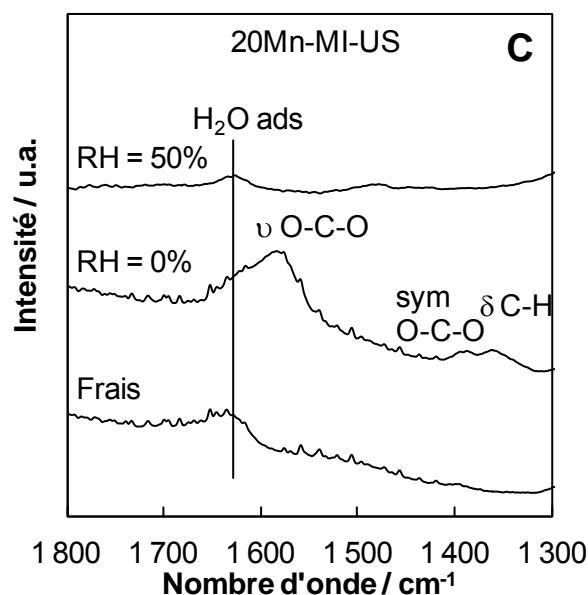
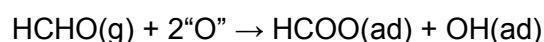


Figure IV. 24 : Evolution des spectres infra-rouge des échantillons 20Mn-MIc (A), 20Mn-MIa (B) et 20Mn-MI-US (C) frais et usés en condition sèche (RH = 0%) ou humide (RH = 50%)

Pour tous les catalyseurs, une bande d'absorption à 1640 cm<sup>-1</sup> est observée. Celle-ci est liée à la présence d'eau dans l'échantillon [21]. La présence de cette bande pour le catalyseur frais peut s'expliquer par le caractère hydrophile de la silice et a déjà été observée par plusieurs auteurs [22] [23]. Après le test de longue durée (RH = 0%) cette bande pourrait également s'expliquer par l'adsorption de l'eau, produit d'oxydation du formaldéhyde. Dans cette même gamme de nombres d'onde, des bandes d'absorption supplémentaires sont observées pour les échantillons 20Mn-MIa et 20Mn-MI-US usés. Localisées à 1580, 1390 et 1350 cm<sup>-1</sup>, ces bandes sont respectivement attribuées aux vibrations asymétriques et symétriques de la liaison O-C-O et aux vibrations d'élongation de la liaison C-H [24] [25]. Leur présence est caractéristique des formiates. Ces espèces ont été mises en évidence par des différentes méthodes spectroscopiques dans de nombreuses études sur l'oxydation totale catalytique du formaldéhyde [18] [19] [20]. La formation de formiates adsorbés HCOO(ad) à la surface du catalyseur s'explique notamment par une oxydation partielle du formaldéhyde (HCHO(g)) avec la participation d'un oxygène de l'oxyde de manganèse ("O") selon la réaction suivante :



La formation des formiates implique donc la réduction chimique du Mn observé après les tests longue durée sur tous les catalyseurs.

Ainsi il est possible de relier la désactivation des catalyseurs à la formation de formiates en surface du catalyseur. Pour les catalyseurs 20Mn-MI-a et 20Mn-MI-US la diminution de la

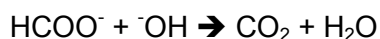
surface spécifique observée s'explique par la présence des formiates en surface qui viennent boucher la porosité du catalyseur (**Figure IV.24.A et IV.24.C**). Pour le catalyseur 20Mn-MI-c les formiates ne sont pas observés par IR et les propriétés texturales ne sont pas altérées (**Figure IV.24.B**).

La désactivation du catalyseur 20Mn-MI-c serait donc principalement reliée à la réduction des espèces  $Mn^{4+}$  en  $Mn^{3+}$ , qui sont difficilement réoxydées à 130°C [26]. Cela conduit à une diminution régulière du coefficient de désactivation (**Figure IV.20.A**). La désactivation des catalyseurs 20Mn-MI-a et 20Mn-MI-US à 130°C serait due à la fois à la réduction chimique du Mn et à l'accumulation de formiates à la surface du catalyseur.

*IV.2.d) Etude à 130°C de l'évolution de la conversion du HCHO en CO<sub>2</sub> en fonction du temps en présence d'eau (RH = 50%) dans le mélange réactionnel*

Afin d'évaluer les performances de nos catalyseurs dans des conditions plus réalistes, nous avons réalisé les mêmes tests de stabilité à 130°C sous flux réactionnel - 120 ppm HCHO, 20% O<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub> – avec une humidité relative de 50%.

Les conversions du HCHO en CO<sub>2</sub> en début de test (0h) et en fin de test (72h) en condition sèche (RH = 0%) et humide (RH = 50%) sont présentées dans le **Tableau IV.10**. Pour tous les catalyseurs, une amélioration significative de la conversion initiale est observée lorsque de l'eau est ajoutée dans le flux réactionnel : celle-ci passe de 79 à 100 % pour 20Mn-MIc, de 14 à 30 % pour 20Mn-MIa et de 83 à 100% pour 20Mn-MI-US. Cet effet promoteur de l'eau a été déjà observé par Zhang *et al.* [27]. Les auteurs ont proposé l'oxydation directe des formiates par des groupements hydroxyles en présence d'un catalyseur 2% Na-1% Pt/TiO<sub>2</sub> :



Cette réaction étant préférée à celle de la décomposition des formiates en CO suivi de l'oxydation du CO en CO<sub>2</sub>. L'activation de l'eau pour régénérer les groupements hydroxyles à la surface du catalyseur est une étape cruciale du mécanisme proposé.

L'activation de l'eau pour former des groupements hydroxydes a également été reprise par différents auteurs [28] [29] [30]. L'eau peut en effet réagir avec des oxygènes de surface actifs ([O]<sub>s</sub>) pour former des groupements hydroxyles. J. Wang *et al.* ont d'ailleurs proposé que ce soit cette régénération des OH au sein du catalyseur qui permettait notamment d'observer un effet promoteur de l'eau dans l'oxydation du formaldéhyde en présence de birnessite. Dans cette étude le mécanisme proposé est différent : le formaldéhyde adsorbé est oxydé par les groupements hydroxyles pour former des formiates et des carbonates. A

noter que J. Wang *et al.* proposent que la désorption des carbonates de la birnessite soit stimulée par l'adsorption compétitive de l'eau présente dans l'effluent gazeux.

L'ajout d'eau peut donc entraîner un effet positif dans l'oxydation catalytique du formaldéhyde [29] [30] [31]. Cependant certaines études relatent un effet négatif de l'eau [32] [33] [34]. Il est généralement proposé que cet effet négatif soit relié à la quantité d'eau introduite dans le mélange réactionnel (en fonction de la quantité de formaldéhyde à traiter). En effet en augmentant la valeur de l'humidité relative, l'adsorption de l'eau se fait en défaveur de celle du formaldéhyde [29]. Par exemple Wang *et al.* ont observé un effet négatif dans l'oxydation totale du formaldéhyde au-delà d'une humidité relative de 80% ([HCHO] = 0,5 ppm).

**Tableau IV. 10 : Données catalytiques issues des tests de stabilité avec et sans eau à 130°C**

Echantillons	% Conv. en CO <sub>2</sub> à 0h		% Conv. en CO <sub>2</sub> à 70h		Coef. Désactivation	
	RH 0%	RH 50%	RH 0%	RH 50%	RH 0%	RH 50%
20Mn-Mlc	79	100	55	82	0,30	0,18
20Mn-Mla	14	30	8	17	0,47	0,50
20Mn-MI-US	83	100	23	79	0,72	0,21

En présence d'eau, les trois catalyseurs se désactivent au cours du temps (**Figure IV.20**). L'effet positif de l'eau sur la conversion initiale du formaldéhyde en CO<sub>2</sub> est également observé après 72 h de test sauf pour le catalyseur 20Mn-Mla qui présente le même coefficient de désactivation (**Tableau IV.10**).

L'analyse par diffraction des rayons X (**Figure IV.21**) ne révèle aucune modification structurale des trois échantillons après le test longue durée sous humidité relative de 50%, en comparaison de l'échantillon frais. La présence de la phase MnO(OH) observée pour le catalyseur 20Mn-MI-US sous atmosphère sèche n'est pas visible en condition humide. D'ailleurs la forte baisse de la surface spécifique de 20Mn-MI-US après le test longue durée sous atmosphère sèche, attribuée à la formation de cette phase, n'est plus observée après le test longue durée sous atmosphère humide (**Figure IV.22.C**). Le catalyseur 20Mn-Mla présente une légère diminution de la surface spécifique ( $\sim 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (**Figure IV.22**) qui peut être reliée à la présence de formiates identifiés par IR (**Figure IV.24.B**). Ainsi même en présence d'eau le catalyseur 20Mn-Mla n'est pas assez actif et ne permet une oxydation efficace des formiates en CO<sub>2</sub> à 130°C. Cette explication est corroborée par les résultats issus de l'étude RTP. En effet pour l'échantillon 20Mn-Mla une forte chute du DOM du Mn

est observée après le test longue durée sous atmosphère humide (**Tableau IV.9**). Ce résultat sous-tend une réoxydation plus difficile du manganèse au cours du test catalytique.

## ***V) Conclusion***

L'extraction par Soxhlet ou par sonication de SBA-15 non calcinées a été réalisée avec succès afin d'éliminer partiellement le Pluronic P123, sans altérer la structure mésoporeuse ordonnée de la silice SBA-15. L'extraction par voie Soxhlet permet d'éliminer la moitié du surfactant dès 2 heures d'extraction en présence d'éthanol. Le procédé d'extraction par sonication durant 1 heure avec le même solvant est moins efficace. Cependant le remplacement de l'éthanol par du méthanol permet d'obtenir un rendement équivalent à celui obtenu par extraction par Soxhlet. Cette meilleure efficacité peut s'expliquer la polarité plus grande du méthanol par rapport à l'éthanol. Quel que soit le type d'extraction, la surface spécifique et le volume poreux augmentent de manière significative après l'étape d'extraction. Cependant le Pluronic P123 localisé dans la microporosité de la silice reste.

L'infiltration du manganèse au sein du support a été réalisée par infiltration à l'état fondu. Les échantillons obtenus en utilisant des supports avec une plus faible quantité de surfactant présentent de meilleures propriétés texturales (plus de micropores) et des morphologies de particules différentes en comparaison des échantillons obtenus sans extraction partielle du surfactant préalablement à la calcination. Le développement de la microporosité a été expliqué par une calcination plus douce du matériau en présence d'une plus faible quantité de surfactant. Les espèces de manganèses se présentent sous la forme de longs tubes de plusieurs dizaines de nanomètres infiltrées dans la mésoporosité de la silice. Le surfactant restant après extraction par Soxhlet ou par sonication étant principalement présent dans la microporosité, lors de l'infiltration, le manganèse remplira donc les mésopores libres en formant de longs tubes d'oxyde de manganèse. D'un point de vue « degré d'oxydation du Mn », ces échantillons se présentent comme des échantillons intermédiaires entre les échantillons M1c et M1a. Pour une teneur plus faible en Mn (10% Mn en poids) un mélange de MnO et de MnO<sub>2</sub> a été obtenu alors que pour une teneur plus élevée (20% en poids de Mn) un mélange de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et de MnO<sub>2</sub> est observé. L'activité catalytique dans l'oxydation totale du formaldéhyde du matériau contenant 10% en poids de Mn est intermédiaire entre celles des catalyseurs M1a et M1c pour une teneur en Mn identique. Le catalyseur contenant 20% en poids de Mn (20Mn-MI-US) se démarque en présentant une activité similaire à celle du catalyseur M1c en dépit d'un degré d'oxydation du Mn plus faible. L'amélioration de la dispersion du Mn au sein des mésopores et de la microporosité pourrait expliquer ce résultat.

La stabilité des catalyseurs contenant 20% en poids de Mn dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde a été étudiée pendant 70 heures à 130°C. Le catalyseur MIc présente une forte activité et une désactivation relativement linéaire attribuée à une réoxydation difficile des espèces manganèse durant le test. Le catalyseur MIa présente à cette même température une activité plus faible et se désactive dans le temps par l'accumulation de formiates qui saturent la surface et limite la réoxydation du manganèse. Le catalyseur MI-US présente une désactivation importante. Celle-ci est attribuée à la formation de la phase MnO(OH) et à l'accumulation de formiates à la surface du catalyseur pendant le test.

La stabilité de ces catalyseurs a également été étudiée en condition humide (humidité relative de 50%). La conversion initiale du HCHO en CO<sub>2</sub> est plus importante en présence d'eau et une désactivation moins prononcée est observée au cours du test longue durée. L'activation de l'eau avec les espèces oxygène de surface pourrait favoriser l'oxydation des formiates par les groupements hydroxyles et conduire à une meilleure stabilité des catalyseurs à 130°C.

## VI) Références

- [1] Z. Zhang, J. Yin, H.J. Heeres, I. Melián-Cabrera, Thermal detemplation of SBA-15 mesophases. Effect of the activation protocol on the framework contraction, *Microporous Mesoporous Mater.* 176 (2013) 103–111. doi:10.1016/j.micromeso.2013.03.048.
- [2] L. Xiao, J. Li, H. Jin, R. Xu, Removal of organic templates from mesoporous SBA-15 at room temperature using UV/dilute H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Microporous Mesoporous Mater.* 96 (2006) 413–418. doi:10.1016/j.micromeso.2006.07.019.
- [3] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 65 (2003) 1–29. doi:10.1016/S1387-1811(03)00506-7.
- [4] H. Van Duc, N. Thi, A. Thu, P.D. Thinh, D.Q. Khieu, Effect of Functionalization Conditions on Loadings of 3-(Trimethoxysilyl)-1-Propanolthiol in Hexagonal Mesoporous Sba-15, *J. Sci.* 69 (2011) 43–51.
- [5] S.G. de Ávila, L.C.C. Silva, J.R. Matos, Optimisation of SBA-15 properties using Soxhlet solvent extraction for template removal, *Microporous Mesoporous Mater.* 234 (2016) 277–286. doi:10.1016/j.micromeso.2016.07.027.
- [6] B. Dragoi, I. Mazilu, A. Chiriac, C. Ciotonea, A. Ungureanu, E. Marceau, E. Dumitriu, S. Royer, Highly dispersed copper (oxide) nanoparticles prepared on SBA-15 partially occluded with the P123 surfactant: Toward the design of active hydrogenation catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 5376–5385. doi:10.1039/c7cy01015j.
- [7] H. Ji, Y. Fan, W. Jin, C. Chen, N. Xu, Synthesis of Si-MCM-48 membrane by solvent extraction of the surfactant template, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 2010–2016. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.11.011.
- [8] Y.K. Bae, O.H. Han, Removal of copolymer template from SBA-15 studied by <sup>1</sup>H MAS NMR, *Microporous Mesoporous Mater.* 106 (2007) 304–307. doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.030.
- [9] C. Ciotonea, I. Mazilu, B. Dragoi, C. Catrinescu, E. Dumitriu, A. Ungureanu, H. Alamdari, S. Petit, S. Royer, Confining for stability: potential for heterogeneous catalysis of transition metal (oxide) NPs confined in the secondary pore network of mesoporous scaffolds, *ChemNanoMat.* (2017) 233–237. doi:10.1002/cnma.201700014.
- [10] V.R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N.A. Ovechkina, E.Z. Kurmaev, N.I. Lobachevskaya, Y.M. Mukovskii, J. Mitchell, D.L. Ederer, Mn (formula presented) exchange splitting in mixed-valence manganites, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 65 (2002) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.65.113102.
- [11] E. Paparazzo, Synchrotron radiation photoemission and scanning Auger microprobe study of hydrated silica \*, 72 (1993) 313–319.
- [12] H.W. Nesbitt, D. Banerjee, Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO<sub>2</sub>precipitation, *Am. Mineral.* 83 (1998) 305–315. doi:10.2138/am-1998-3-414.
- [13] Q. Tang, L. Jiang, J. Liu, S. Wang, G. Sun, Effect of Surface Manganese Valence of Manganese Oxides on the Activity of the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media, *ACS Catal.* 4 (2014) 457–463. doi:doi.org/10.1021/cs400938s.
- [14] J.Q. Torres, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, Formaldehyde total oxidation over mesoporous MnOx catalysts, *Catal. Today.* 176 (2011) 277–280. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.089.
- [15] H. Tian, J. He, L. Liu, D. Wang, Z. Hao, C. Ma, Highly active manganese oxide catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde, *Microporous Mesoporous Mater.* 151 (2012) 397–402. doi:10.1016/j.micromeso.2011.10.003.
- [16] S. Selvakumar, N. Nuns, M. Trentesaux, V.S. Batra, J. Giraudon, J. Lamonier, *Applied Catalysis B :*

- Environmental Reaction of formaldehyde over birnessite catalyst : A combined XPS and ToF-SIMS study, "Applied Catal. B, Environ. 223 (2018) 192–200. doi:10.1016/j.apcatb.2017.05.029.
- [17] J. Quiroz, J.-M. Giraudon, A. Gervasini, C. Dujardin, C. Lancelot, M. Trentesaux, J.-F. Lamonier, Total Oxidation of Formaldehyde over  $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_2$  Catalysts: The Effect of Acid Treatment, *ACS Catal.* 5 (2015) 2260–2269. doi:10.1021/cs501879j.
- [18] D.Z. Zhao, C. Shi, X.S. Li, A.M. Zhu, B.W.L. Jang, Enhanced effect of water vapor on complete oxidation of formaldehyde in air with ozone over  $\text{MnO}_x$  catalysts at room temperature, *J. Hazard. Mater.* 239–240 (2012) 362–369. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.09.009.
- [19] Z. Fan, Z. Zhang, W. Fang, X. Yao, G. Zou, W. Shangguan, Low - temperature catalytic oxidation of formaldehyde over  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts prepared using various precipitants, *Chinese J. Catal.* 37 (2016) 947–954. doi:10.1016/S1872-2067(15)61086-5.
- [20] L. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, High-surface area mesoporous  $\text{Pt/TiO}_2$  hollow chains for efficient formaldehyde decomposition at ambient temperature, *J. Hazard. Mater.* 301 (2016) 522–530. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.026.
- [21] Y. Wang, X. Zhu, M. Crocker, B. Chen, C. Shi, A comparative study of the catalytic oxidation of HCHO and CO over  $\text{Mn}_0.75\text{Co}_2.25\text{O}_4$  catalyst: The effect of moisture, *Appl. Catal. B Environ.* 160–161 (2014) 542–551. doi:10.1016/j.apcatb.2014.06.011.
- [22] R. Van Grieken, G. Calleja, G.D. Stucky, J.A. Melero, R.A. García, J. Iglesias, Supercritical fluid extraction of a nonionic surfactant template from SBA-15 materials and consequences on the porous structure, *Langmuir.* 19 (2003) 3966–3973. doi:10.1021/la026970c.
- [23] C. Knöfel, M. Lutecki, C. Martin, M. Mertens, V. Hornebecq, P.L. Llewellyn, Green solvent extraction of a triblock copolymer from mesoporous silica: Application to the adsorption of carbon dioxide under static and dynamic conditions, *Microporous Mesoporous Mater.* 128 (2010) 26–33. doi:10.1016/j.micromeso.2009.07.021.
- [24] L. Zhu, J. Wang, S. Rong, H. Wang, P. Zhang, Applied Catalysis B: Environmental Cerium modified birnessite-type  $\text{MnO}_2$  for gaseous formaldehyde oxidation at low temperature, "Applied Catal. B, Environ. 211 (2017) 212–221. doi:10.1016/j.apcatb.2017.04.025.
- [25] J. Wang, J. Li, C. Jiang, P. Zhou, P. Zhang, J. Yu, Applied Catalysis B: Environmental The effect of manganese vacancy in birnessite-type  $\text{MnO}_2$  on room-temperature oxidation of formaldehyde in air, "Applied Catal. B, Environ. 204 (2017) 147–155. doi:10.1016/j.apcatb.2016.11.036.
- [26] E.R. Stobbe, B.A. de Boer, J.W. Geus, The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides, *Catal. Today.* 47 (1999) 161–167. doi:10.1016/S0920-5861(98)00296-X.
- [27] C. Zhang, F. Liu, Y. Zhai, H. Ariga, N. Yi, Y. Liu, K. Asakura, M. Flytzani-Stephanopoulos, H. He, Alkali-metal-promoted  $\text{Pt/TiO}_2$  opens a more efficient pathway to formaldehyde oxidation at ambient temperatures, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 9628–9632. doi:10.1002/anie.201202034.
- [28] J. Wang, G. Zhang, P. Zhang, Layered birnessite-type  $\text{MnO}_2$  with surface pits for enhanced catalytic formaldehyde oxidation activity, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 5719–5725. doi:10.1039/C6TA09793F.
- [29] J. Wang, R. Yunus, J. Li, P. Li, P. Zhang, J. Kim, In situ synthesis of manganese oxides on polyester fiber for formaldehyde decomposition at room temperature, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 787–794. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.109.
- [30] J. Wang, P. Zhang, J. Li, C. Jiang, R. Yunus, J. Kim, Room-Temperature Oxidation of Formaldehyde by Layered Manganese Oxide: Effect of Water, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 12372–12379. doi:10.1021/acs.est.5b02085.
- [31] J. Wang, J. Li, C. Jiang, P. Zhou, P. Zhang, J. Yu, The effect of manganese vacancy in birnessite-type  $\text{MnO}_2$  on room-temperature oxidation of formaldehyde in air, *Appl. Catal. B Environ.* 204 (2017) 147–155. doi:10.1016/j.apcatb.2016.11.036.



- [32] Z. Wang, J. Pei, J. Zhang, Catalytic oxidization of indoor formaldehyde at room temperature - Effect of operation conditions, *Build. Environ.* 65 (2013) 49–57. doi:10.1016/j.buildenv.2013.03.007.
- [33] M.A. Sidheswaran, H. Destailats, D.P. Sullivan, J. Larsen, W.J. Fisk, Quantitative room-temperature mineralization of airborne formaldehyde using manganese oxide catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 107 (2011) 34–41. doi:10.1016/j.apcatb.2011.06.032.
- [34] X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang, W. Shen, MnOx-CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature, *Appl. Catal. B Environ.* 62 (2006) 265–273. doi:10.1016/j.apcatb.2005.08.004.



## **Chapitre V :**

---

**Optimization of low valence infiltrated MnOx into  
SBA-15: Effect of acid treatment**

---



## ***1) Résumé du chapitre***

Les résultats du chapitre suivant sont en cours de soumission pour un article scientifique. L'introduction, les résultats, discussions et conclusion sont écrites en anglais et reprennent les textes soumis. La partie expérimentale a été enlevée et incorporée dans le chapitre II.

Le chapitre III a montré qu'il est possible d'infiltrer de manière efficace le manganèse à l'intérieur du support en gardant l'agent structurant pendant l'infiltration à l'état fondu. Cependant la présence de l'agent structurant pendant la calcination place le manganèse dans un milieu plus réducteur et réduit ainsi le DOM du manganèse, affectant par la même occasion ces propriétés catalytiques. L'une des solutions proposées dans cette thèse est la ré-oxydation de ces particules très dispersées dans la porosité. Plusieurs études proposent d'utiliser  $H_2SO_4$  afin de dismuter le  $Mn_3O_4$  en  $MnO_2$  et  $Mn^{2+}$  sur des matériaux à base de manganèse massique [1] [2]. L'utilisation de  $H_2SO_4$  sur un oxyde mixte Ce-Mn permet d'ailleurs de passer de la phase  $Mn_3O_4$  à la phase  $Mn_5O_8$  [3].

Ce chapitre présente les résultats d'un traitement à l'acide nitrique sur des composés  $Mn_3O_4/SBA-15$  obtenus par infiltration à l'état fondu sur des supports non calcinés. Le traitement a été effectué sur des échantillons à différentes teneurs en manganèse (10, 20 et 30 % pds). Les matériaux résultants ont été caractérisés par diffraction des rayons X, physisorption de diazote, réduction en température programmée, analyse élémentaire, microscopie en transmission, spectroscopie de photoélectron induit par rayons X et seront testés dans l'oxydation catalytique du HCHO.

Les analyses élémentaires ont tout d'abord révélé une diminution des quantités de manganèse présent dans l'échantillon. Ces pertes sont en accord avec la réaction de dismutation du  $Mn_3O_4$  en  $Mn^{2+}$  et  $MnO_2$ . La phase  $\epsilon$ - $MnO_2$  est d'ailleurs observée par DRX. La dismutation de manganèse a aussi permis d'augmenter de manière importante les propriétés texturales des matériaux. L'analyse des clichés de MET a révélé des agglomérats de nanotube de manganèse à l'extérieur de la porosité pour le catalyseur à plus faible teneur en manganèse. Concernant l'échantillon avec une teneur plus importante, les clichés montrent que les particules recouvrant les parois sont toujours présentes après traitement et que certaines particules ne bloquent pas totalement la porosité ce qui explique l'augmentation des propriétés texturales évoquée précédemment. Cependant, les analyses  $H_2$ -RTP et SPX ont mis en évidence la présence d'une phase amorphe de degrés d'oxydation du manganèse plus faible. En effet, les DOM du manganèse calculés par SPX et

RTP concordent vers une valeur de  $\sim 3,3$  suggérant la présence d'une phase  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  amorphe (non visible en DRX).

Les propriétés catalytiques des catalyseurs traités sont bien plus importantes que celles des catalyseurs de départ malgré la perte de manganèse (excepté pour l'échantillon 10Mn-MI-AT expliqué par une quantité beaucoup plus faible en manganèse (2 % pds)). L'amélioration de ces propriétés est directement attribuée à l'augmentation du DOM du Mn et à l'amélioration des propriétés texturales des matériaux par le traitement acide. Le catalyseur 20Mn-MI-AT possède d'ailleurs les mêmes  $T_{50}$  et  $T_{90}$  que l'échantillon 20Mn-MIc du chapitre IV avec une teneur en manganèse bien moins importante. Ce catalyseur est cependant sujet à une forte désactivation dans le temps, principalement provoqué par une réduction des  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ .

## ***II) Introduction***

Mesoporous silica such as SBA-15 shows uniform and well defined pore size and geometry [4] [5]. We previously showed that the mode of manganese incorporation using  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , either by incipient wet impregnation (IWI) or melt infiltration (MI) [6] followed by a calcination step at  $300^\circ\text{C}$  played a significant role in the location of the  $\text{MnO}_x$  particles. As the IWI route implies the greater amount of  $\text{MnO}_x$  particles to be located on the outside of the carrier, MI route allows to get a significant amount of  $\text{MnO}_x$  particles located inside the channels of the SBA-15 carrier. This incorporated  $\text{MnO}_x$  amount increased with Mn loading up to 20 wt% before to stabilize. However, a substantial fraction of  $\text{MnO}_x$  particles lies on the outside of the carrier irrespective of infiltration time and Mn loading. As a consequence, a modified infiltration method has been performed to increase the  $\text{MnO}_x$  particle content into the porosity of the mesoporous silicate based on the concept of exploiting the confined space between the silica wall and templated aggregates in as-prepared SBA-15 (SBAa) [7] [8] [9]. This direct infiltration of the Mn precursor into the occluded pores of as-prepared mesoporous materials followed by calcination at  $300^\circ\text{C}$  may provide a more quantitative way of incorporating  $\text{MnO}_x$  particles into the pore channels of SBA-15 with high Mn oxide dispersion.

In terms of manganese dispersion, melt infiltration carried out in the presence of Pluronic has been proved to play a beneficial effect after calcination at  $300^\circ\text{C}$ . The Mn average oxidation state (AOS) is about 2.1 for Mn loading of 10 wt% and rises up to 2.6 - 2.7 for higher Mn content (20 - 30 wt %) in line with the detection of crystallized  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  as  $\text{MnO}_x$  species. This unexpected low Mn AOS, taking into account the low temperature of calcination [10], highlights the role of the Pluronic decomposition products which act as reductants toward  $\text{MnO}_x$  particles in the course of the calcination step [11] [12]. However, it has been previously found that the total oxidation of formaldehyde, without considering Mn dispersion, is enhanced over supported  $\text{MnO}_x$  with an average Mn valence close but less than 4 [13].

An easy way to raise the Mn AOS can be achieved through acid treatment on  $\text{Mn}^{3+}$  containing  $\text{MnO}_x$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $\text{Mn}^{3+}\text{Mn}_2^{2+}\text{O}_3$ ),  $\gamma\text{-MnOOH}$ ) taking advantage of the disproportionation of  $\text{Mn}^{3+}$  to give soluble  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{MnO}_2$  as solid. Such strategy using wet method was carried out long time ago to get chemically activated manganese dioxide knowing that  $\text{MnO}_2$  possesses numerous polymorphs. These types of transformations are very complex and the nature of the final  $\text{MnO}_2$  polymorph is dependent among other things on various parameters such as the phase and O/Mn stoichiometry of the starting low valence Mn oxides, the type of acid, concentration, duration, temperature (ambient or  $T < 100^\circ\text{C}$ ) [1] [2] [14]. Acid treatment

has been also reported to be a valuable treatment enabling an improvement of the textural properties [15] [16].

Such a strategy was applied by our team to a mixture of low Mn valence bulk  $\text{MnO}_x$  ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) samples using  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $10 \text{ mol.L}^{-1}$ ) as acid reagent [3] to form the metastable layered structured  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  having a compositional formula  $\text{Mn}_2^{2+}\text{Mn}_3^{4+}\text{O}_8$  (Mn AOS : 3.2) and better textural properties after calcination at X °C. This mixed oxide was shown to give higher activity for total oxidation of formaldehyde. Although enhancement of Mn AOS was achieved after acidic treatment, the transformation of  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mn}_2\text{O}_3$  into  $\text{MnO}_2$  was not observed in that case taking into account of the Mn AOS of 3.4. In this regard,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dispersed in SBA-15 provides an interesting model system to study the effect of acid treatment on the location and nature of the new generated supported metal oxide particles.

In this work the effect of acid treatment, using  $\text{HNO}_3$  10M as reagent source, has been investigated on  $\text{MnO}_x/\text{SBAa}$  samples. It should be noted that the effect of Mn loading (10, 20, 30 wt%) has been particularly investigated on the physico-chemical properties of the acid-treated materials to be discussed regarding the catalytic performances in the catalytic total oxidation of formaldehyde.



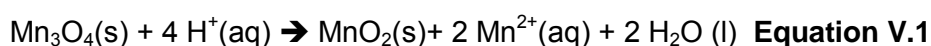
### **III) Experimental section**

Samples were synthesized by following procedure described in chapter II.III.4.2 follow by acid treatment described in chapter II.III. They were characterized by several techniques such as XRD, N<sub>2</sub>-physisorption, H<sub>2</sub>-TPR, TGA-TDA, ICP, XPS, HR-TEM, described in chapter II.I (1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7 respectively) and formaldehyde oxidation chapter II.II

## **IV) Results and discussion**

### **IV. 1) Dismutation of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

As shown previously melt impregnation using a host support such as SBAa allows to get well dispersed Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles predominantly located into the channels of the silica material after calcination at 300 °C for 6 h. Despite the low temperature of calcination MnO<sub>2</sub> formation is precluded due to the presence of P123 degradation organic by-products acting as reductants towards manganese throughout. However, as previously reported, a higher average state of Mn is beneficial for HCHO oxidation into CO<sub>2</sub> (Mn AOS close but less than IV). In order to improve the Mn AOS an acid treatment was performed on the xMn-SBAa catalysts. Such a treatment consists of an exposure of the fresh catalysts to a 10M HNO<sub>3</sub> solution for 5 h at 25 °C. In those conditions, the enhancement of the Mn AOS is expected to occur taking advantage of the ease of Mn<sup>3+</sup> (contained in Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) disproportionation to get Mn<sup>4+</sup> (solid) and aqueous Mn<sup>2+</sup> according to the formal equation:



The effect of the acid treatment on the amount of manganese release was checked by elemental analysis (see Table 1). The release of manganese as Mn<sup>2+</sup>(aq), quantified in terms of Mn atomic percentage, amounts to 68 % for 20 and 30 wt% Mn loading in perfect accordance with the expected value of 67 % considering the stoichiometry of the above equation. However a higher value of 75 % is obtained for the less Mn loaded catalyst which will be explained later. To conclude based on relative Mn loss given by elemental analysis, it is found that the Mn removal amount is consistent with equation 1 for 20 and 30 wt% Mn content.

In **Table V.1** are reported the structural and textural properties of the support and those of the samples before and after acid treatment (AT).

**Table V.1: Structural and textural properties of support, MnOx/SBA-15 catalysts before and after acidic treatment**

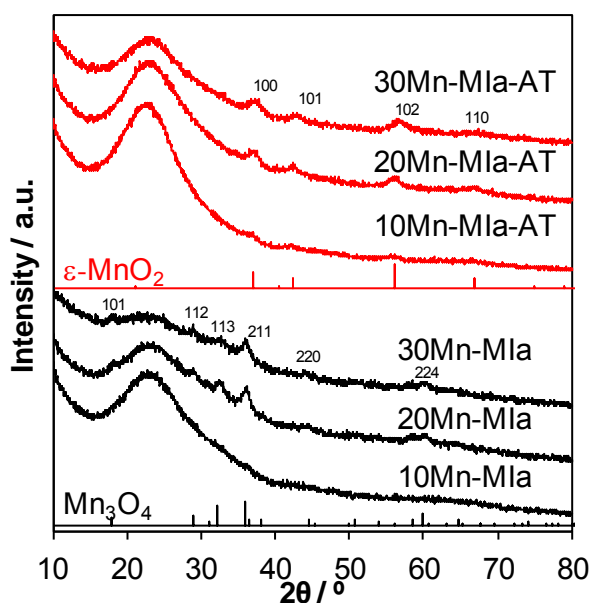
Samples	Mn (wt%)	MnOx (wt%)	Mn phase	dc <sup>1</sup> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g <sub>cata</sub> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub> )	S <sub>μ</sub> (m <sup>2</sup> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub> )	V <sub>μ</sub> (cm <sup>3</sup> /g <sub>SiO<sub>2</sub></sub> )	Dp <sup>2</sup> (nm)
SBAa	-	-	-	-	366	0.7	1.2	-	-	6.6
SBAc	-	-	-	-	827	1.20	1.20	233	0.03	7.3
10Mn-MIa	9.4	14.0	-	-	672	0.89	1.03	175.54	0.01	7.1
20Mn-MIa	19.2	28.6	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9	737	0.77	1.08	188.79	0.01	5.0 – 7.2
30Mn-MIa	26.6	39.7	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9	720	0.69	1.14	196.93	0.01	4.9 – 7.6
10Mn-MIa-AT	2.4	3.8	ε-MnO <sub>2</sub>	-	860	1.31	1.36	256.67	0.04	7.1
20Mn-MIa-AT	6.1	9.7	ε-MnO <sub>2</sub>	9	874	1.09	1.21	242.53	0.03	4.6 – 7.1
30Mn-MIa-AT	8.6	13.6	ε-MnO <sub>2</sub>	9	706	0.84	0.97	218.81	0.03	4.6 – 7.2

1 : crystallites sizes based on XRD analysis

2 : maximum of each population based on porous distribution

## IV. 2) Structural properties – X rays diffraction

**Figure V.1** exhibits the XRD patterns of the acid-treated samples and those of the fresh catalysts for sake of comparison. The XRD patterns of the fresh samples are consistent with the presence of tetragonal hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , JCPDS 80-0382) phase except for the 10Mn-MIa for which the XRD pattern shows only the large peak positioned between 15 to 30° related to ordered amorphous silica. After acid treatment, whatever the XRD pattern under concern, all the diffraction peaks belonging to the parent hausmannite disappear totally while 4 new large peaks located at  $2\theta = 37.1^\circ$ ,  $42.4^\circ$ ,  $56.2^\circ$ , and  $66.7^\circ$  can be identified. These diffraction peaks are indexed to the akthenskite compact hexagonal  $\epsilon\text{-MnO}_2$  (JCPDS 30-0820). As a consequence, the XRD results allow to validate the transformation of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  into  $\epsilon\text{-MnO}_2$  for high Mn loading. It is also interesting to note that the nanosized character of the mean crystallite (9 nm) keeps rather unchanged after transformation with manganese loadings of 10 and 20 wt%.



**Figure V.1:** Wide-angle XRD patterns of MIa and corresponding acid treated samples

## IV. 3) Textural properties - $\text{N}_2$ -physisorption

The nitrogen adsorption and desorption isotherms recorded at  $-196^\circ\text{C}$  for the SBAA and (SBAC) supports are shown in **Figure V.S 1**. Both supports exhibit type IV isotherms with H1 hysteresis, corresponding to ordered mesoporous materials with narrow pore size distribution of cylindrical pores. It is found a unimodal pore size distribution centered at 6.6 and 7.3 nm for SBAA and SBAC, respectively (**Figure V.S 2**).

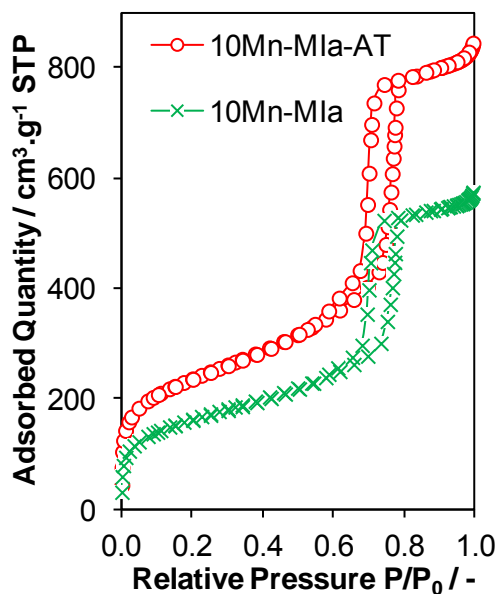


Figure V.2 : Adsorption / desorption isotherms of 10Mn-MIa samples before and after acid treatment

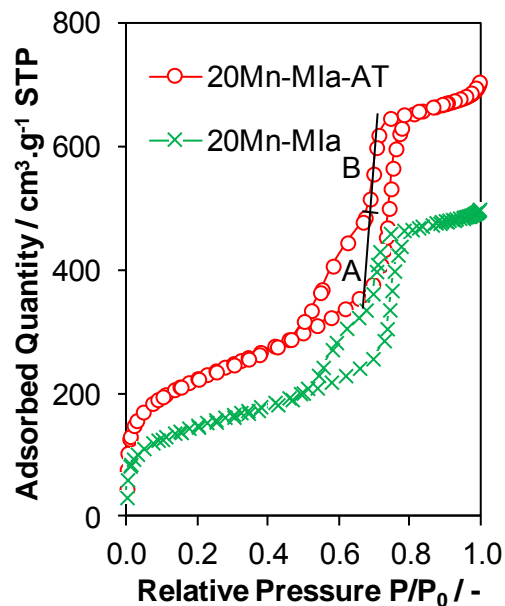


Figure V.3 : Adsorption / desorption isotherms of 20Mn-MIa samples before and after acid treatment

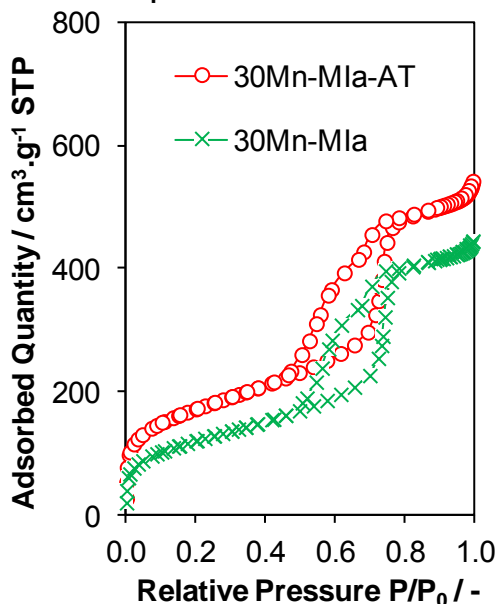


Figure V.4 : Adsorption / desorption isotherms of 30Mn-MIa samples before and after acid treatment

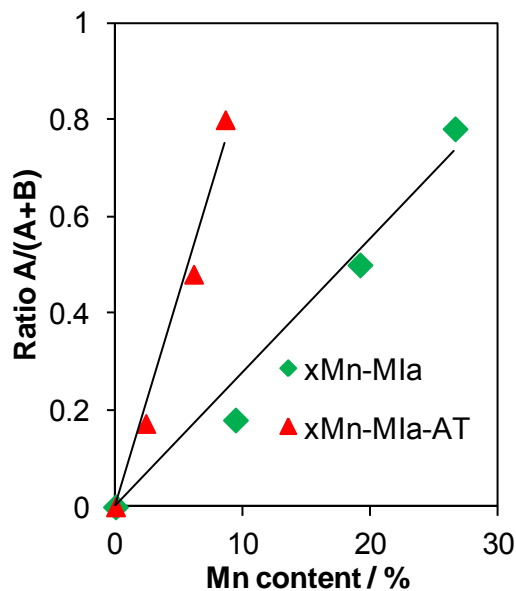


Figure V.5 : A/(A+B) ratio as a function of Mn wt %

Note that SBAa has a less specific surface area, pore volume and maximum distribution pore size than SBAC due to the presence of P123 inside the silica porosity. Nitrogen isotherms of the fresh and acid-treated catalysts are given in **Figure V.2-4**. All the studied catalysts exhibit herein the same isotherms of type IV. The Mn 10 wt% based catalysts are characterized by a H1 hysteresis loop. For higher Mn loading, N<sub>2</sub> adsorption/desorption experiments performed on these materials result in a step-wise desorption isotherm, while the adsorption branch shows only one step. The trace of the desorption isotherm can be herein explained by a “pore network effect” [17]. This effect occurs when interconnected larger pores have to empty

through pores with a smaller diameter. The step-wise desorption isotherm can be explained considering that encapsulated mesopores empty at lower pressure than the open pores of similar size. These encapsulated mesopores (**Figure V.9**) result from the confinement of  $\text{MnO}_x$  particles at two different locations in the same mesoporous channel interconnected to another open mesoporous channel via a microchannel as previously reported in the literature [17] [18]. The pore volume - pore diameter (**Figure V.6 – 8**) representation exhibits an additional pore contribution with a mean diameter of 4.8 nm for Mn 20-30 wt % loadings compared to that of 10 wt% highlighting the “pore network effect”.

Plot of the  $A/(A+B)$  ratio (see **Figure V.3** for the signification of A and B) as a function of Mn loading is shown in **Figure V.5**. It is found a linear increase of this ratio with Mn content stressing the increase of the “pore network effect” with manganese content. The accessible specific surface area per gram of  $\text{SiO}_2$  decreases from 11 % (20Mn-MIa) to 19 % (10Mn-MIa). However, these results show that the increase of Mn content does not have a negative effect on the specific surface area of the support. Such observations qualitatively hold for the porous volume.

After acidic treatment, the amount of adsorbed  $\text{N}_2$  increases with  $P/P_0$  as the total pore volume while the nature of the isotherms and the characteristics of the hysteresis loop keep practically unchanged. Additionally the  $A/(A+B)$  ratio increases twice as fast than the one for the fresh catalysts consistent with a beneficial “pore network effect”. Furthermore acid treatment is beneficial for microporosity improvement likely due to the removal of surfactant degradation products.

To sum up, an improvement of the textural properties is observed after acid treatment.

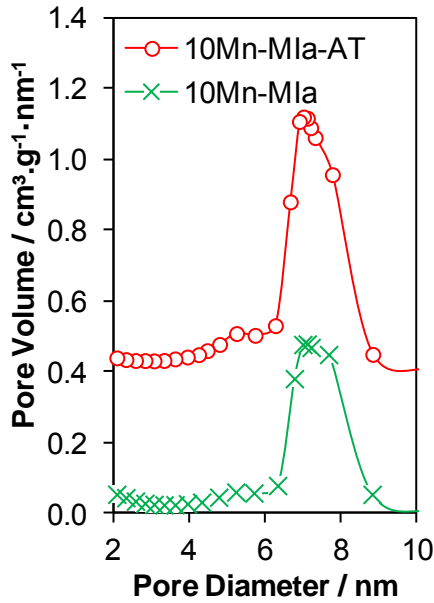


Figure V.6 : Pore size distribution (spread of  $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ ) of 10Mn-MIa before and after acid treatment

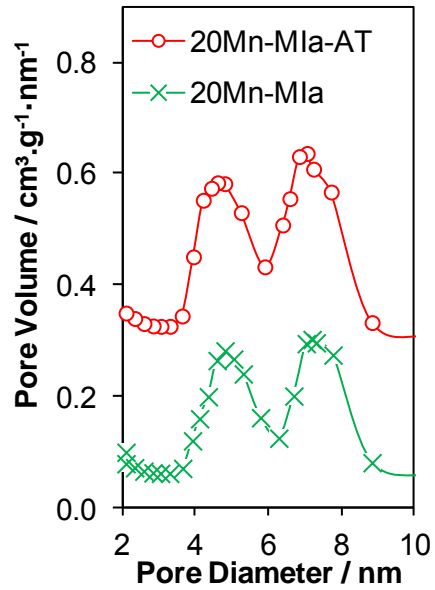


Figure V.7 : Pore size distribution (spread of  $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ ) of 20Mn-MIa before and after acid treatment

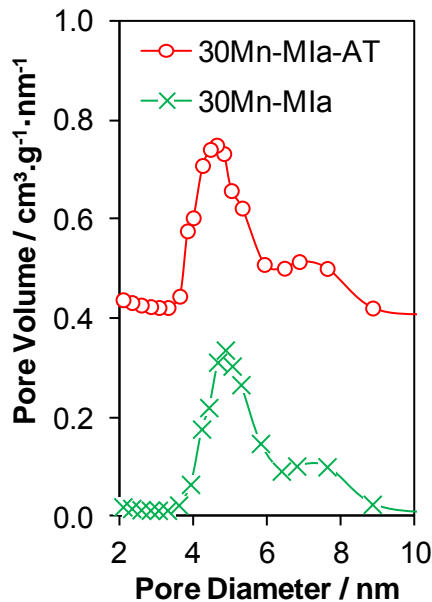


Figure V.8 : Pore size distribution (spread of  $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ ) of 30Mn-MIa before and after acid treatment

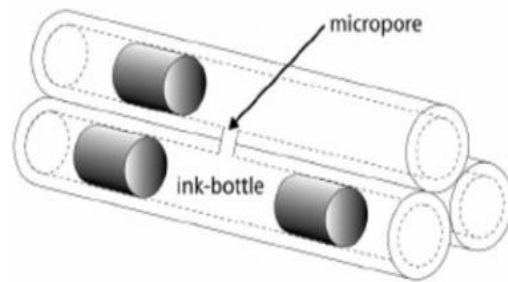


Figure V.9 : Schemas illustrating “pore network effect” and ink bottle pores [18]

#### IV. 4) Surface properties – X rays photoelectron spectroscopy

The surface state of the xMn-MIa and xMn-MIa-AT samples was investigated by XPS for  $x = 20$  and  $30$ . The XPS Si 2p spectra for the two fresh samples (**Figure V.S 3**) are dominated by a large symmetrical peak located at a BE of  $103.8 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ , characteristic of  $\text{Si}^{4+}$  in  $\text{SiO}_2$ . It is found no peak at a BE of  $105.2 \text{ eV}$  generally attributed to Si-OH bonding [19] [20]. The XPS Mn/Si ratios extracted from the Mn 2p and Mn 3s core-levels and Si 2p to be compared with those given by ICP are reported in **Table V.2**. These Mn/Si ratios are globally

similar except for the 20 Mn-MIa sample; these discrepancies may evidence a heterogeneous Mn distribution in silica. Anyhow, the Mn/Si XPS ratios are significantly lower than those given by ICP in line with infiltrated  $\text{MnO}_x$  particles inside the SBA-15 porosity [21].

The XPS Mn AOS were deduced from the gap between the two Mn 3s peaks, caused by coupling of non-ionized 3s electron with 3d valence-band electrons, as shown in **Figure V.10**. [22]. The Mn AOS of 2.3 - 2.4 for the MIa samples attest of the presence of reduced Mn states in the depth of XPS detection. The high content of Mn (II) can be explained by the presence of gaseous organic reductants in the course of the calcination as already discussed. These XPS Mn AOS values are slightly less than the one of 2.67 ascribed to  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , the only Mn oxide related phase detected by XRD. The Mn  $2p_{3/2}$  core-level was also investigated. The Mn  $2p_{3/2}$  spectra of the MIa samples are decomposed considering a probed surface resulting from a mixture of Mn(II) and Mn(III) components which can be the reflect of the presence of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [23] using simulation parameters reported by M. Biesinger *et al.* [24], except for the FWHM adapted for the passing energy used herein, for MnO (Mn(II)) and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Mn(III)) and compiled in **Table V.3**. Consequently, the two XPS Mn  $2p_{3/2}$  spectra are simulated with two sets of multiplet peaks having fixed relative intensity, FWHM and differing in BE each other by a fixed difference. For the Mn(II) component, besides the set of 5 peaks, it must be mentioned that the additional sixth component is ascribed to the presence of the characteristic MnO satellite which is not present for either  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  or  $\text{MnO}_2$  whose FWHM is allowed to vary. Except this parameter, it turns out that the only parameters allowed to vary consist, for the two sets of multiplet, in the value in BE of the peak located at the lowest BE given in **Table V.2**. Such an approach allows to get reasonable simulations where comparing the global experimental envelope to the simulated one as observed in **Figure V.12** for the fresh 20Mn-MIa sample. The fitting BEs of the first peak of each set are reported in **Table V.2**. Based on the obtained  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{3+}$  relative amounts (**Table V.2**) a derived XPS Mn AOS of 2.3 and 2.2 can be obtained for 20Mn-MIa and 30Mn-MIa, respectively. These values are in accordance with those extracted from the Mn 3s core-level within the margin of uncertainty. The O 1s XPS envelopes are represented in **Figure V.11**. For both samples, it is found a symmetric (O-I) peak located at ~533 eV ascribed to O-Si-O environment accompanied with a shoulder (O-II) located at lower BE (~532 eV) ascribed to O-Mn-O environment whose relative abundance expand by 4 to 8% when doubling the Mn content.

The XPS results are now considered after acidic treatment. The Mn/Si XPS ratios are again significantly lower than those obtained by ICP attesting of the presence of  $\text{MnO}_x$  particles incorporated in the channels of the silica. The Mn AOS, estimated from the Mn 3s core level, rises up to 3.2 and 3.3 for the acid-treated 20Mn-MIa and 30Mn-MIa samples, respectively. These values are however less than an expected Mn AOS close to 4.0 owing to **Equation**

**V.1** given above. It is suggested that although the disproportionation of Mn(III) into Mn(II) and Mn(IV) occurs quantitatively some Mn(II) remains at the surface of the material. This can be explained by the presence of Mn(II) related species in strong interaction with the support or/and of Mn(II) stabilized in an amorphous MnOx matrix such as  $Mn_5O_8$  ( $Mn_3^{4+}Mn_2^{2+}O_8$ ). Consequently, the Mn  $2p_{3/2}$  envelope has been simulated this time considering a mixture of Mn(II) and Mn(IV) using again the given parameters of Biesinger for MnO and  $MnO_2$  as benchmarks for Mn(II) and Mn(IV) (**Table V.4**). The procedure of simulation based on two sets of multiplet (6 peaks for Mn(II) incorporating the MnO satellite; 6 peaks for Mn(IV)) has been therefore performed adopting the same type of constraints as exposed above for the simulated Mn  $2p_{3/2}$  of 20Mn-MIa. Here the Mn 2p envelopes can be successfully simulated considering the overlapping of Mn(II) and Mn(IV) components as shown for 20Mn-MIa-AT (**Figure V.13**). The resulting Mn AOS are 3.5 and 3.3 for 20Mn-MIa-AT and 30Mn-MIa-AT samples, respectively. The values are in the same order of magnitude than those issued from the Mn 3s core-level, the obtained value associated for 20Mn-MIa-AT being slightly higher than the one obtained for the fresh sample.



Table V.2 : XPS data of XMn-MIa and AT sample

Samples	Si 2p / eV	Mn 2p / eV	Mn AOS*	Mn 3s $\Delta E$ / eV	Mn AOS**	O 1s / eV	Mn / Si* (Mn / Si***)	Mn / Si**	O <sub>II</sub> /O <sub>I</sub>
20Mn- MIa	103.6	Mn <sup>3+</sup> : 641.7 Mn <sup>2+</sup> : 641.4	2.3	5.93	2.3	O <sub>I</sub> – 533.2 O <sub>II</sub> – 530.9	0.118 (0.27)	0.090	0.04
30Mn- MIa	103.8	Mn <sup>3+</sup> : 641.8 Mn <sup>2+</sup> : 641.4	2.2	5.79	2.4	O <sub>I</sub> – 533.2 O <sub>II</sub> – 531.0	0.187 (0.47)	0.144	0.09
20Mn- MIa-AT	103.9	Mn <sup>4+</sup> : 641.8 Mn <sup>2+</sup> : 640.6	3.5	5.12	3.2	O <sub>I</sub> – 533.1 O <sub>II</sub> – 530.0	0.013 (0.10)	0.018	0.01
30Mn- MIa-AT	103.9	Mn <sup>4+</sup> : 641.8 Mn <sup>2+</sup> : 640.6	3.3	5.05	3.3	O <sub>I</sub> – 533.2 O <sub>II</sub> – 530.0	0.069 (0.13)	0.053	0.03

O<sub>I</sub> : component attributed to oxygen from SiO<sub>2</sub>

O<sub>II</sub> : component attributed to oxygen from MnO<sub>x</sub>

\* : based on Mn 2p result

\*\* : based on Mn 3s result

\*\*\* : based on ICP result

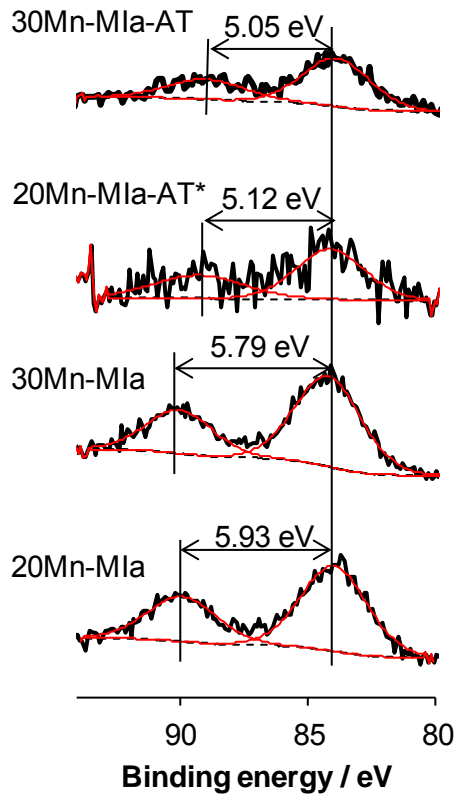


Figure V.10 : XPS spectra of Mn 3s for 20 and 30 Mn-MIa before and after acid treatment (\* : gain x3)

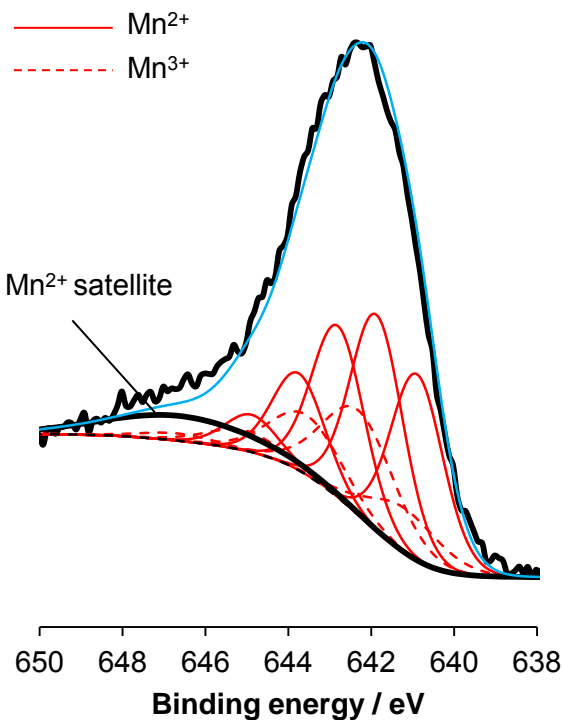


Figure V.12 : Example of the decomposition of Mn2p spectra for untreated sample (20Mn-MIa) based on Biesinger work

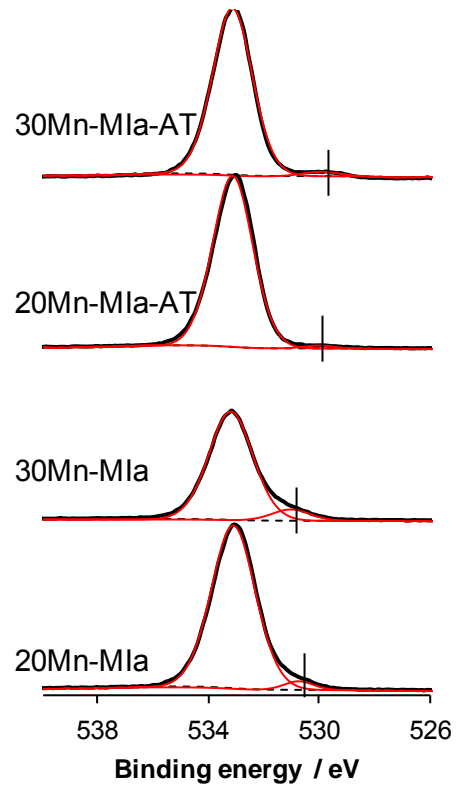


Figure V.11 : XPS spectra of O 1s for 20 and 30 Mn-MIa before and after acid treatment

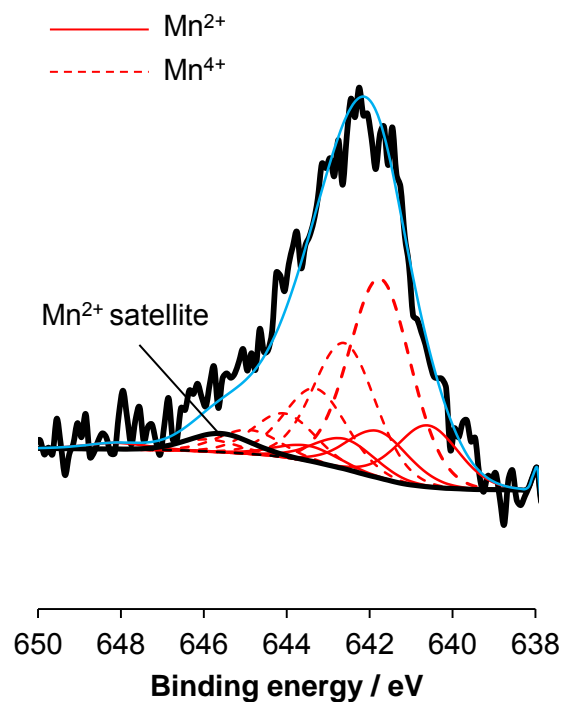


Figure V.13 : Example of the decomposition of Mn2p spectra for acid treated sample (20Mn-MIa-AT) based on Biesinger work

**Table V.3 : Table decomposition of xMn-MIa sample based on M. Biesinger [24]**

Compound	Peak 1			Peak 2			Peak 3			Peak 4			Peak 5			Peak 6*		
	eV	%	FWHM	eV	%	FWHM	eV	%	FWHM	eV	%	FWHM	eV	%	FWHM	eV	%	FWHM
Mn(II), MnO	641.4	23.9	1.5	Peak 1 + 0.97	27.8	1.5	Peak 1 + 1.9	22.0	1.5	Peak 1 + 2.85	12.4	1.5	Peak 1 + 3.99	5.8	1.5	Peak 1 + 5.74	9.1	4.3
Mn(III), Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	641.8	18.9	2.05	Peak 1 + 1.1	44.5	2.05	Peak 1 + 2.37	25.3	2.05	Peak 1 + 3.87	8.5	2.05	Peak 1 + 5.49	3.1	2.05			

\* : Satellite peak for MnO

**Table V.4 : Table decomposition of xMn-MIa-AT sample based on M. Biesinger [24]**

Compound	Peak 1			Peak 2			Peak 3			Peak 4			Peak 5			Peak 6*		
	eV	%	FWHM	eV	%	FWHM	eV	%	FWHM	eV	%	FWHM	eV	%	FWHM	eV	%	FWHM
Mn(II), MnO	640.6	33.2	1.6	Peak 1 + 1.2	25.3	1.6	Peak 1 + 2	16.3	1.6	Peak 1 + 2.9	8.3	1.6	Peak 1 + 7.5	3.4	1.6	Peak 1 + 5	10.1	1.6
Mn(IV), MnO <sub>2</sub>	641.8	41.7	1.75	Peak 1 + 0.86	26.3	1.75	Peak 1 + 1.56	15.4	1.75	Peak 1 + 2.31	9.2	1.75	Peak 1 + 3.16	0.5	1.75	Peak 1 + 4.16	2.5	1.75

\* : Satellite peak for MnO.

#### IV. 5) Redox properties - Temperature programmed reduction under H<sub>2</sub>

The H<sub>2</sub>-TPR reduction profiles for the fresh and acid-treated samples obtained after a pre-treatment in flowing dry air at 150°C for 2h are showed in **Figure V.14 - 16** whereas the resulting H<sub>2</sub> consumptions and derived Mn AOS are compiled in **Table V.5**. The H<sub>2</sub> consumption trace for all the fresh catalysts shows 2 overlapping peaks centred at 330 °C ( $\pm 17$  °C) and 472 °C ( $\pm 5$  °C). For the 10Mn-MIa sample, on contrary to the other ones, the peaks are broad with low intensity in line with the very poor associated H<sub>2</sub> consumption. Attempt to quantify the amount of consumed H<sub>2</sub> allows to get a Mn AOS of 2.1. This low Mn mean valence is likely the consequence of the high initial P123/Mn weight ratio induced by the experimental procedure. Hence, during the calcination the P123 degradation products act as reductants, precluding the oxidation of manganese to MnO<sub>2</sub> as expected for a calcination at 300°C. Such a Mn AOS value stresses the possibility of the existence of manganese as MnO particles more or less in interaction with the support and/or as partly incorporated into silica framework. Few studies reported on Mn<sup>2+</sup> to be substituted for Si<sup>4+</sup> in the framework position of SBA-15 [25] [26]. However, the use of high pH seems to be a prerequisite for such incorporation [25] which is not our case. By opposition, it is found an increase of the global H<sub>2</sub> uptake with Mn content for the two other samples consistent with the decrease of the initial P123/Mn weight ratio. The estimated Mn AOS for 30 and 20Mn-MIa are of 2.7 and 2.6, respectively. These values agree well with the one of 2.7 expected for the presence of the sole Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase. This result is supported by the XRD data but is in contradiction with the presence of two H<sub>2</sub> consumption peaks as the transformation of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> into MnO occurs in one step [27] [28]. These conflicting results have been tentatively rationalized considering different locations of the Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles: in the channels and at the external surface of the silica [29]. Anyhow, the H<sub>2</sub> consumption at high temperature increases when increasing manganese loading from to 30 wt%.

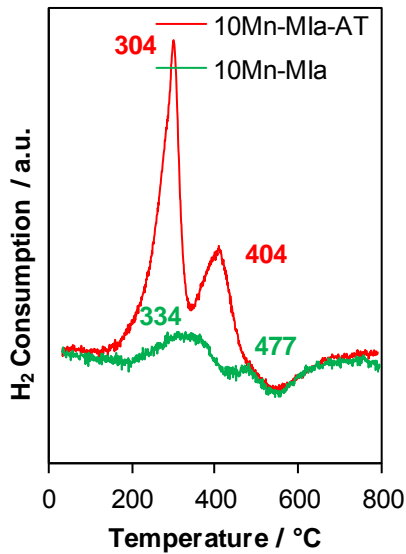


Figure V.14 : Reduction profiles under H<sub>2</sub> for 10Mn-MIa before and after acid treatment

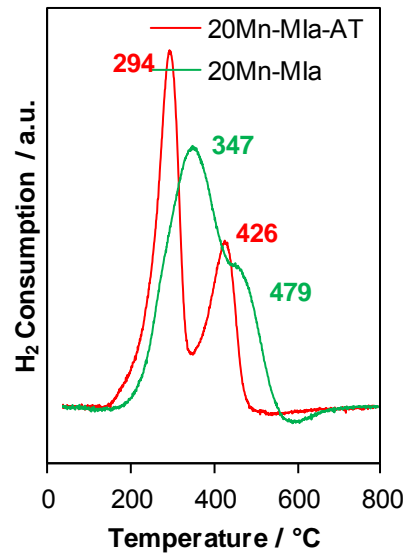


Figure V.15 : Reduction profiles under H<sub>2</sub> for 20Mn-MIa before and after acid treatment

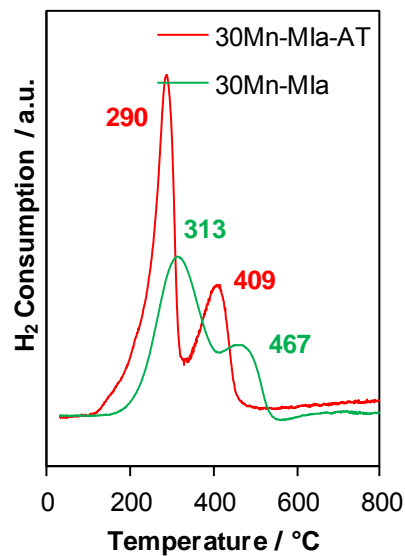
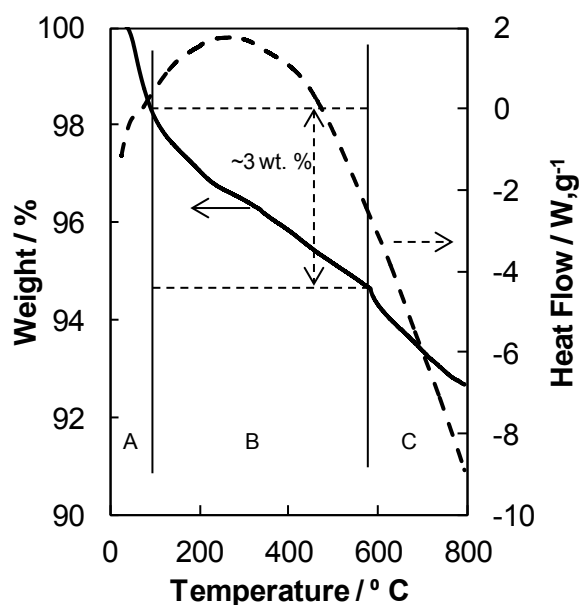


Figure V.16 : Reduction profiles under H<sub>2</sub> for 30Mn-MIa before and after acid treatment

By opposition, the H<sub>2</sub>-TPR profiles are very similar for both samples after acidic treatment followed by calcination at 300 °C. Two reduction peaks are observed at 300 °C in the 290-305 °C (H1) and 405-425 °C (H2) temperature range which can be attributed to the reduction of MnO<sub>2</sub> into Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to MnO [30] [31] [32]. This assumption is supported by the estimated Mn AOS value of 3.8 (± 0.2) for 30Mn-MIa. By opposition such profiles with 2 overlapping peaks having a relative H1/H2 consumption of about 1.2-1.4 cannot be explained by the sole presence of MnO<sub>2</sub> as shown by XRD as the Mn AOS are significantly lower, namely 3.5 and 3.2 for 10Mn-MIa and 20Mn-MIa samples, respectively. As mentioned before, the presence of some metastable amorphous Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> could account for such

discrepancies due to the concomitant presence of Mn(II) and Mn(IV). Additionally some remaining carbon in the xMn-MIa may contribute to some extent to these lower Mn AOS in a same way as explained before. To check this hypothesis a TGA/DTA experiment has been performed on the 20Mn-MIa sample and the resulted curves are displayed in **Figure V.17**. The estimated carbon content is of about 3 wt% based on the weight loss between in the temperature range of 100 and 600 °C (B regions on **Figure V.17**). This carbon amount is higher than that of Mn (2.4 wt%) for 10Mn-MIa. However, it is strongly suggested that such amorphous carbonaceous residues have been removed in the course of acid treatment [33] .



**Figure V.17 : TGA-DTA of 20Mn-MIa sample**

For 10Mn-MIa, as 90% of Mn is considered as Mn(II), the role of the acid treatment is mainly to solubilize the manganese species as  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ . As the remaining carbon content in the 20 Mn-MIa sample is rather low (3 wt%) compared to 30 wt% in SBAa from which the Mn precursor has been added, it is speculated that the Mn oxidation of Mn is not impeded by the presence of substantial amount of carbon. In this case, the calcination of MnOx can result to the formation of  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  particles in the channels of ceria. For the 20Mn-MIa and 30Mn-MIa samples the role of acid treatment is to induce the dismutation of Mn(III) in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  to  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ . The relative weight losses are in accordance with the stoichiometry of such reaction. However from solubilisation/precipitation processes some Mn(II) entities can be stabilized leading to the formation after calcination of the sole metastable  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  (20Mn-MIa ) or in co-existence with  $\text{MnO}_2$  as low amount for the 30Mn-MIa sample.

**Table V.5 : Resume of data extract of H<sub>2</sub>-TPR analysis for xMn-MIa samples before and after acid treatment (x = 10, 20, 30)**

Samples	% Mn (ICP) (% pds)	1st peak Area% (%)	H <sub>2</sub> -consumption (mmol/g)	n <sub>H<sub>2</sub></sub> / n <sub>Mn</sub>	AOS
10Mn-MIa	9.41	85	0.071	0.04	2.1
20Mn-MIa	19.18	85	1.223	0.35	2.7
30Mn-MIa	26.64	60	1.471	0.3	2.6
10Mn-MIa-AT	2.38	55	0.334	0.77	3.5
20Mn-MIa-AT	8.61	59	0.943	0.60	3.2
30Mn-MIa-AT	10.93	58	1.738	0.87	3.8

#### IV. 6) Morphology properties – High resolution transmission electron microscopy

TEM and HR-TEM have been used in order to have a comprehensive view of the micro and nanostructure of the samples. Typical images for the fresh and acid treated 10-MIa and 20MIa samples are displayed in **Figures V.18 - 19**. The first issue to address is the location of MnO<sub>x</sub> particles for the fresh catalysts. The TEM images along to pore axis clearly show that the MnO<sub>x</sub> particles are in the channels of the silica and not at the external surface of silica. Consequently it was concluded that the particles have been successfully entrapped inside the silica channels. Additionally the TEM images normal to pore axis for 10Mn-MIa sample shows few channels covered by MnO<sub>x</sub> hollow cylinders shaped particles with a mean thickness of  $2.5 \pm 0.5$  nm. The MnO<sub>x</sub> particle length distribution shows a maximum for length in the range 5-7 nm (see **Figure V.18**). For 20Mn-MIa, the typical TEM image along to pore axis shows a uniform distribution of the particles. The TEM images normal to pore axis reveals contrarily to the previous sample some occluded channels and a higher density of hollow cylinders shaped particles. The more common associated lengths shift to higher values: 7-9 nm compared to 5-7 nm observed in the previous sample.

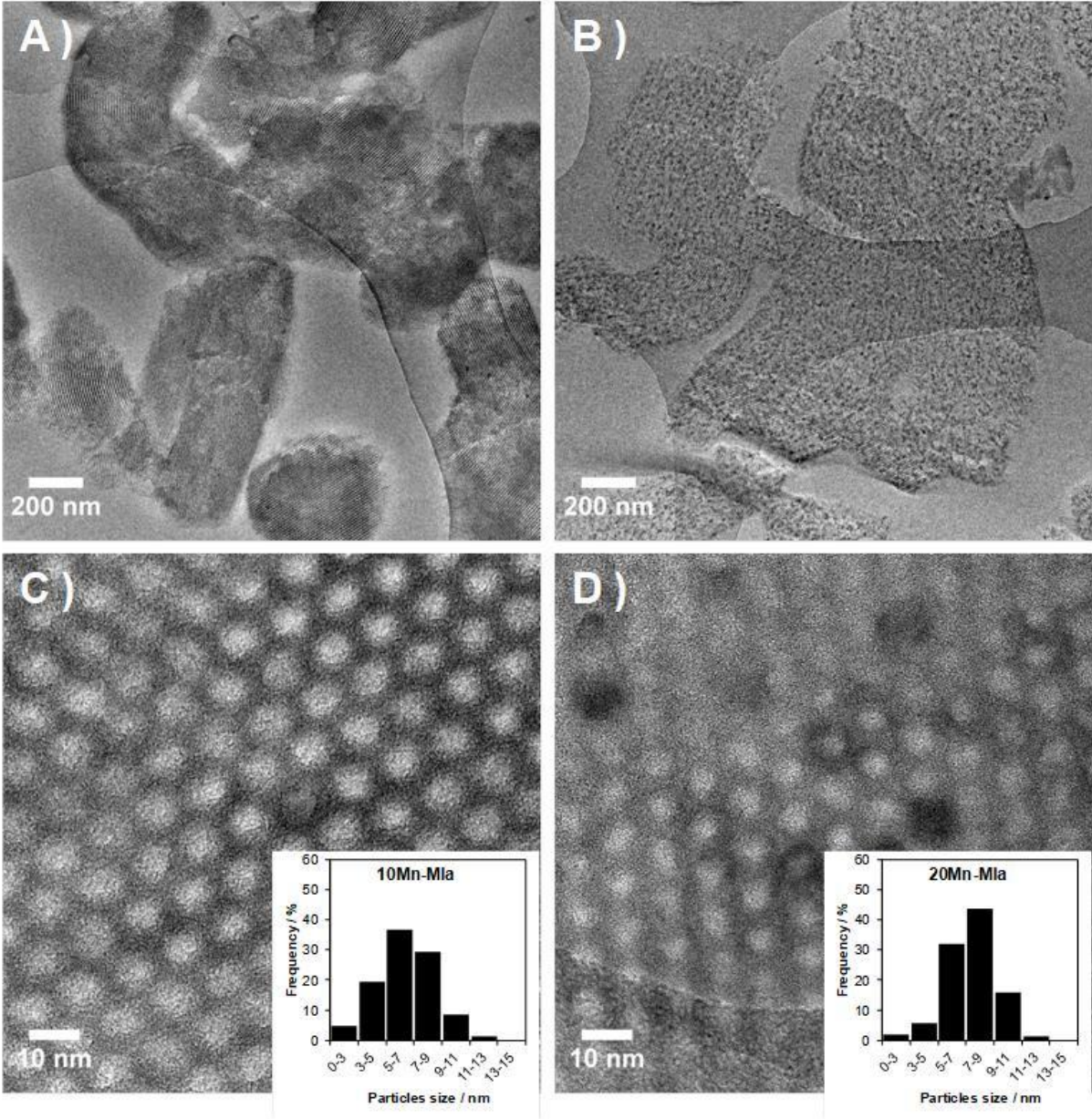


Figure V.18: HR-TEM of 10Mn-Mla (A and C) and 20Mn-Mla (B and D)



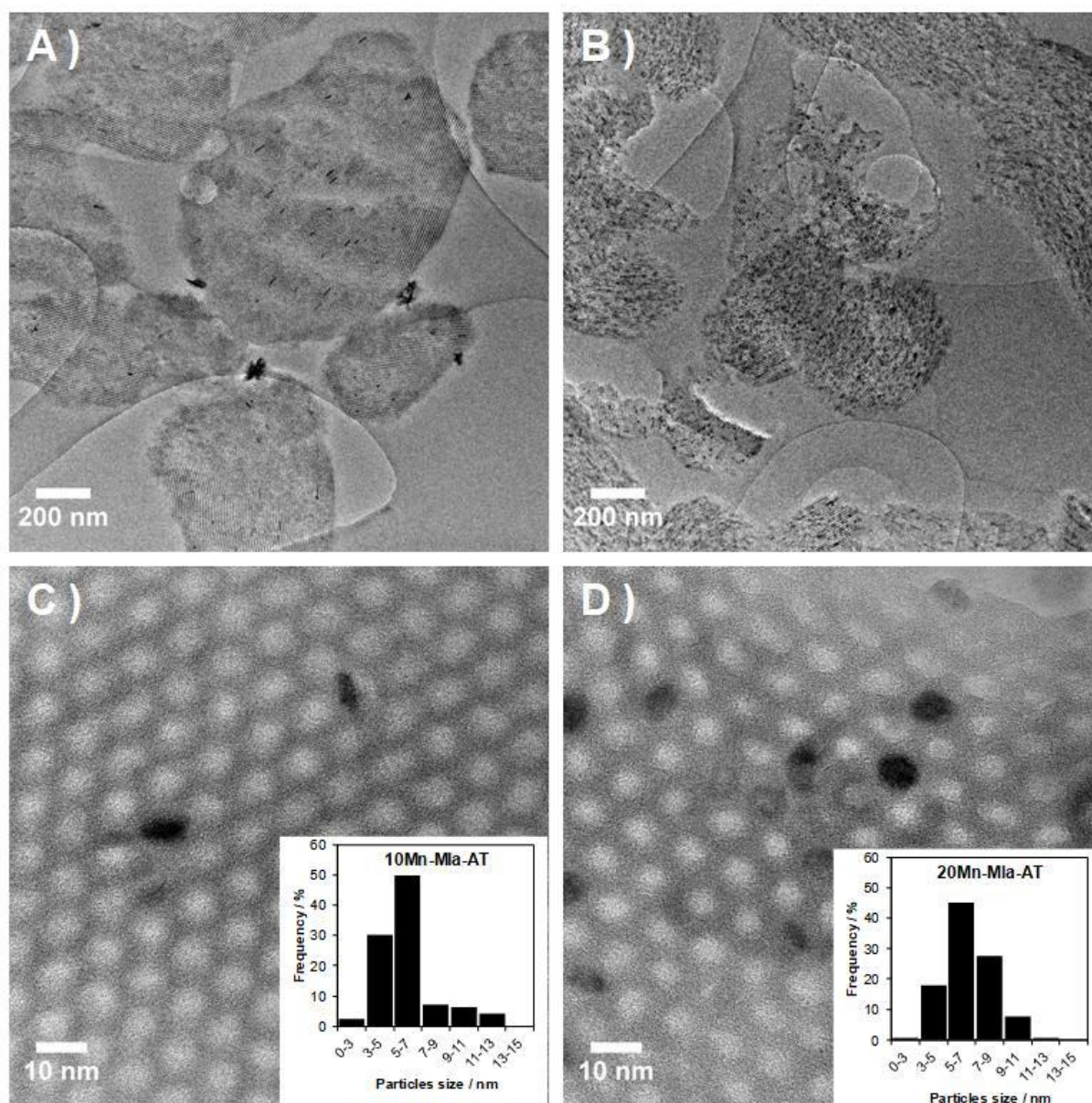


Figure V.19 :HR-TEM of 10-Mla-AT (A and C) and 20Mla-AT (B and D)

On contrary to the previous images, the TEM image of the acid treated 10Mn-Mla sample reveals agglomerated nanotube shaped  $\text{MnO}_x$  (5-30 nm length and less than 10 nm diameter) particles at the external surface of silica along with those always entrapped in the silica channels having a narrower cylinder length distribution in the 3-7 nm range (**Figure V.19**). By opposition, no such observation can be made for the 20Mn-Mla sample. The homogeneous distribution of the hollow cylinder shaped particles is preserved. Furthermore the most common particle lengths shift to lower value indicating that the acid treatment induces a change in the size of the  $\text{MnO}_x$  particles.

#### IV. 7) Catalytic properties – HCHO oxidation

Light-off curves performed on the different catalysts are reported in **Figure V.20** and the resulting catalytic performances are exhibited in **Table V.6**. Based on the  $T_{50}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) value, the fresh catalysts can be ranged by decreasing activity as follows: 30Mn-MIa (141)  $\approx$  20Mn-MI-a (144) > 10Mn-MIa (183). These results show that the further increase of Mn metal loading from Mn 20 wt% does not afford a better catalytic activity. After acidic treatment and calcination at  $300^{\circ}\text{C}$ , the light-off curves for 20Mn-MIa and 30Mn-MIa are shifted to lower temperatures compared to those for the fresh catalysts whereas the resulting light-off curve for 10Mn-MIa-AT is shifted to higher temperature ( $T_{50}$  increase by about  $30^{\circ}\text{C}$ ). Consequently, it is found a beneficial effect of the acid treatment on the catalytic specific activities excepted for the least Mn loaded catalyst. The  $T_{50}$  values drop to  $125^{\circ}\text{C}$  and  $122^{\circ}\text{C}$  for 20Mn-MIa-AT and 30Mn-MIa-AT, respectively. It is found a decrease of about  $20^{\circ}\text{C}$  in terms of  $T_{50}$  but also in terms of  $T_{90}$  (see **Table V.6**) for these two catalysts. At that stage, to get a more accurate comparison in terms of activity for the different catalyst, the rates of transformation ( $r_s$ : standardized rate) of HCHO into  $\text{CO}_2$  have been expressed per mole of manganese at a temperature of  $130^{\circ}\text{C}$  (Mn wt%: 20-30) and  $170^{\circ}\text{C}$  (Mn wt%: 10) and are reported in **Table V.6**. Indeed during the acid treatment the relative loss of manganese is important and amounts to 68-75 wt%. Hence after AT a five-fold and a four-fold increase is observed, in terms of standardized rate, for 20Mn-MIa-AT and 30Mn-MIa-AT, respectively. Furthermore a two-fold increase of the standardized rate measured at  $170^{\circ}\text{C}$  is observed for the 10Mn-MIa-AT sample. It is noticeable that the best standardized rate is observed for the acid-treated 20Mn-MIa catalyst whose value is 51 mmoles of HCHO converted into  $\text{CO}_2$  per mole of Mn and per hour.

The positive impact of the acid treatment observed for both catalysts can be attributed to improved redox properties. Indeed, the increase of Mn AOS, the easy cycling between  $\text{Mn}^{3+/2+}$  and  $\text{Mn}^{4+/3+}$  mixed valences due to the implement of stabilized  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  as a direct consequence of the acid treatment contribute to such enhancement. Furthermore improvement of the textural properties such as increase of the specific surface area increase, pore volume (meso and micro) may facilitate oxygen mobility and better diffusion of the reactants.

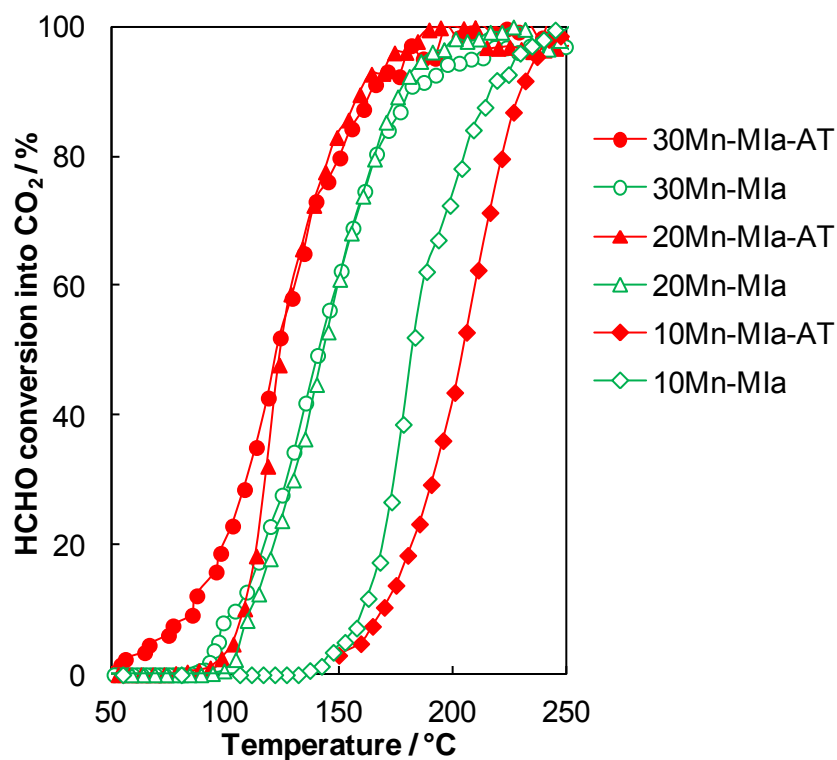


Figure V.20 : Light-off curve of xMn-Mla sample before and after acid treatment (x = 10, 20, 30)

Table V.6 : Catalytic properties of fresh and acid-treated xMn-Mla samples

Samples	T <sub>90</sub> / °C	T <sub>50</sub> / °C	mmol HCHO conv into CO <sub>2</sub> mol <sub>Mn</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>
10Mn-Mla	218	183	17*
20Mn-Mla	176	144	11.5**
30Mn-Mla	182	141	9.5**
10Mn-Mla-AT	230	205	30*
20Mn-Mla-AT	160	125	51.2**
30Mn-Mla-AT	165	122	39.7**

\* : obtained at 170°C for 10 wt % samples

\* : obtained at 130°C for 20 and 30 wt % samples

#### IV. 8) Stability properties – HCHO oxidation under dry and humid air

The effect of humidity (Relative Humidity RH = 0%, 50 %) has been investigated on the stability of the 20Mn-MIa-AT catalyst at 130 °C in dry and humid air for 70 h. The resulting conversion as a function of time profiles are exhibited in (**Figure V.21**) while the initial and final HCHO conversion and the corresponding deactivation parameter (C.D.) are reported in **Table V.7**. The profile of deactivation as a function of time shows two regimes: a huge deactivation in the first twenty hours followed by a slight linear deactivation. Whatever the nature of the initial gaseous effluent, after 70 h, it is found that the global extent of deactivation is similar as evidenced by the close value of (C.D.). At the end of the experiment the HCHO conversion is nevertheless slightly higher in moist air.

Anyhow, the salient observation is herein the strong deactivation which operates in the course of the experiment. In order to propose some explanations to rationalize such an observation different physico-characterizations have been performed on the used catalysts.

The XRD patterns of the used catalysts are shown in **Figure V.S4** to be compared with that of the fresh 20Mn-MIa-AT solid (**Table V.7**). First of all, the peak of low intensity located at 67.1° totally disappears after test. Similarly, the peak located at 42.7 ° is no longer observed after duration tests. By opposition a broad peak located at  $2\theta = 40.7^\circ$  emerges which can be assigned to the most intense peak of the cubic MnO phase (JCPDS 72–1533) whose relative intensity is more pronounced for the 20Mn-MIa-AT-50 sample. When regarding the  $2\theta$  region centered at about  $2\theta \approx 37^\circ$  it is found a significant increase of the intensity of the peak whose maximum located at  $2\theta \approx 36.8^\circ$  for 20Mn-MIa-AT-50 could be consistent with the appearance of  $\gamma$ -Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 80-0382). Hence low valence MnO<sub>x</sub> phases can be detected after the tests of stability. The N<sub>2</sub>-isotherms keep their type IV character and the associated hysteresis loops exhibit the same characteristics of “pore network effect” in accordance with the pore size distributions (**Figure V.S5 – S6**). However, the resulting textural properties after test such as the surface and pore volumes in the meso and micro ranges are badly affected all the more important that the carrier is dry air (Specific surface loss of 37% in dry air against 23% global loss in humid air and pore volume loss of 28% in dry air against 18% in humid air) (**Table V.7**).

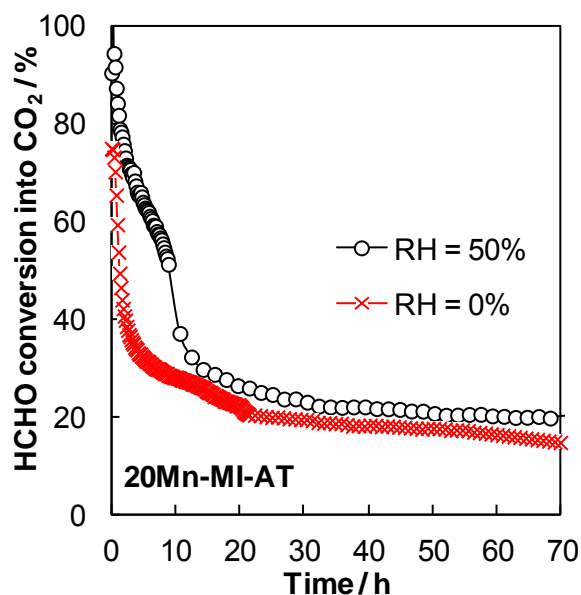


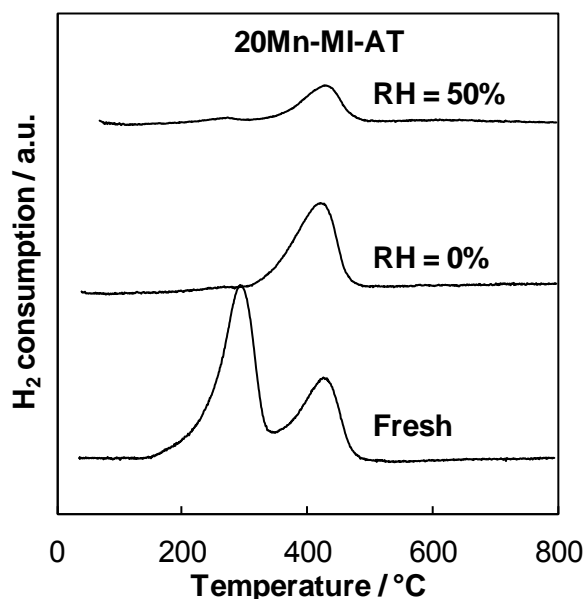
Figure V.21 : Light-off curve of xMn-MIa sample before and after acid treatment (x = 10, 20, 30)

Table V.7 : Summarize of properties of fresh and used 20Mn-MIa-AT under dry or moisture condition

Properties	20Mn-MIa-AT		
	Fresh	Used, dry condition	Used, moisture condition
Initial conversion of HCHO into CO <sub>2</sub> (%)	-	78	100
Final conversion of HCHO into CO <sub>2</sub> (%)	-	14	20
Coefficient of deactivation (C.D.)	-	0.19	0.20
Crystal size (nm)	9	7	10
Specific surface (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	772	486	593
Pores volume (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	1.09	0.79	0.89
Microporous surface (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	219	136	171
Microporous volume (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0.025	0.010	0.018
Mn AOS	3.2	2.4	2.2

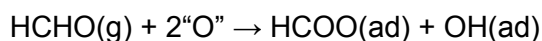
Additionally, the redox properties of the used catalysts have been investigated by H<sub>2</sub>-TPR experiments and the H<sub>2</sub> consumption profiles are reported in **(Figure V.22)**. On contrary to the H<sub>2</sub>-TPR profile of 20Mn-MIa-AT showing two peaks, those of the used catalysts exhibit one peak attributed to the reduction of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> into MnO. All things being equal otherwise, the

relative lower peak intensity observed for 20Mn-MIa-AT-0 attests of the presence of more reduced MnOx species. This is consistent with the estimated Mn AOS of 2.2 and 2.4 for 20Mn-MIa-AT-50 and 20Mn-MIa-AT-0, respectively (**Table V.7**).



**Figure V.22 : Reduction profiles of fresh and used 20Mn-MIa-AT under dry or moisture condition**

As reported previously, the catalyst deactivation in dry air condition can be attributed to a poisoning effect due formate species strongly bonded to the manganese active sites [34] [35] [36]. Such formate species are observed on used sample as reported on **Figure V.S 7**. The formation of such formate species from formaldehyde implies the consumption of active oxygen according to the following equation:



This oxidation is accompanied with the concomitant reduction of manganese. Hence the most active sites can be readily poisoned in the first stages of the reaction. Consequently, it is suggested that the re-oxidation of manganese species might be impeded by the formate at this temperature of 130 °C. Low valence MnOx species might be able to catalyze the reaction. In humid air, the water can compete with formaldehyde for the active sites. However the presence of such amount of water does not change the performances of the catalyst so much.

## **V) Conclusion**

The dismutation of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  into  $\text{MnO}_2$  and soluble  $\text{Mn}^{2+}$  is validated by a decrease of manganese content in accordance with the related equation of dismutation and the presence of  $\epsilon\text{-MnO}_2$  crystalline phase. However the surface of the catalysts probed by XPS is more reduced and this can be ascribed to the presence of possible  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  entities. For 10Mn-MIa, the acid treatment leads to an important removal of Mn as  $\text{Mn}^{2+}$ . The calcination at  $300^\circ\text{C}$  without surfactant, this time, affords a high Mn AOS as expected. Furthermore, the acid-treatment allows to better textural properties for both samples.

The catalytic properties are greatly improved after acid treatment. The standardized rates was multiplied by 2, 5 or 4 for 10Mn-MIa, 20Mn-MIa and 30Mn-MIa respectively. The great improvement of these performances can be attributed to improvement of (i) manganese average oxidation state, (ii) textural properties what allow better diffusion of the reactants. However, a strong deactivation is observed as a function of time at  $130^\circ\text{C}$  under dry or humid air. This deactivation can be attributed to poisoning of some active sites by formate species.

## VI) Supporting information

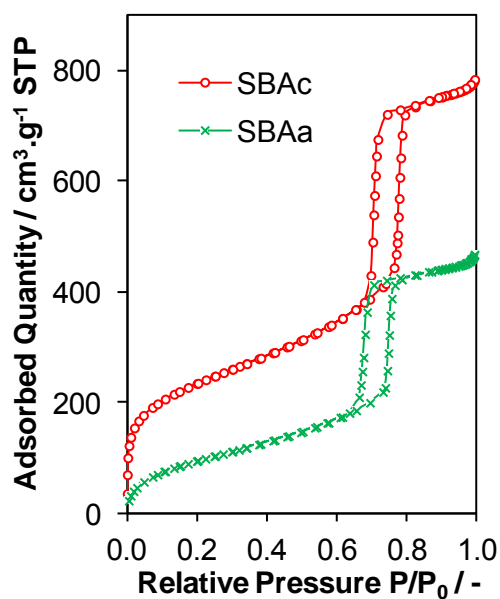


Figure V.S 1: Adsorption / desorption isotherms of calcined (SBAc) and uncalcined (SBAa) SBA-15

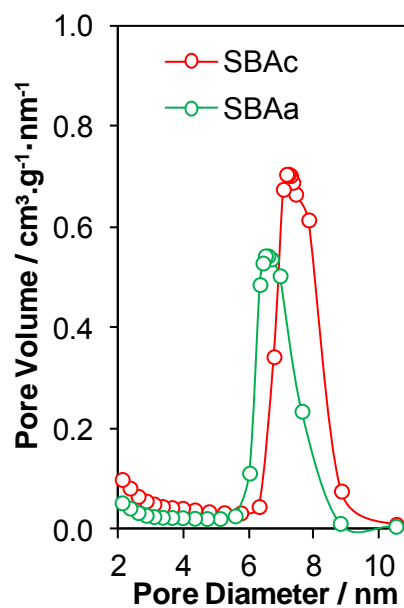


Figure V.S 2: Pore size distribution of calcined (SBAc) and uncalcined (SBAa) SBA-15

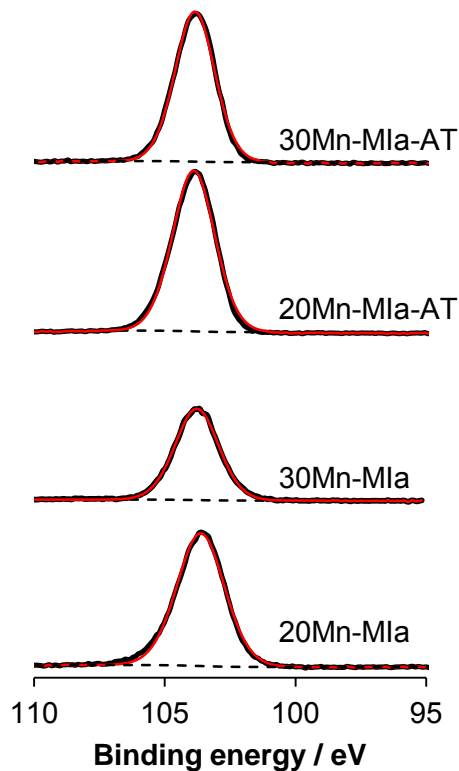


Figure V.S 3: XPS spectra of Si 2p for 20 and 30 Mn-MIa before and after acid treatment



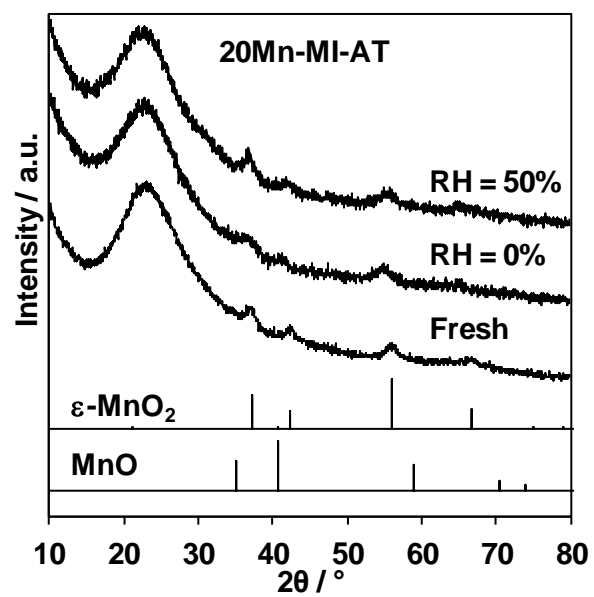


Figure V.S 4: Wide-angle XRD patterns of fresh and used 20Mn-MIa-AT under dry or moisture condition

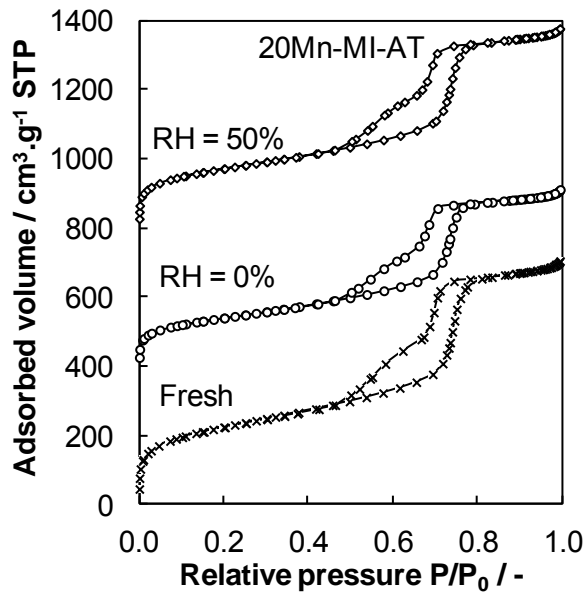


Figure V.S 5: Adsorption / desorption isotherms (spread of  $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) of fresh and used 20Mn-MIa-AT under dry or moisture condition

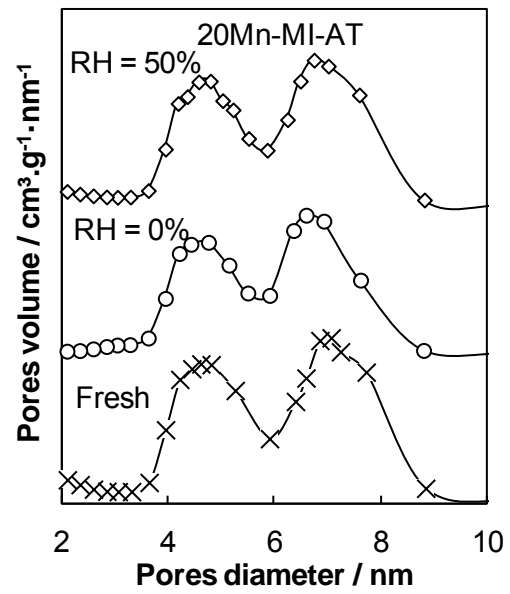


Figure V.S 6: Pore size distribution (spread of  $0.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ ) of fresh and used 20Mn-MIa-AT under dry or moisture condition

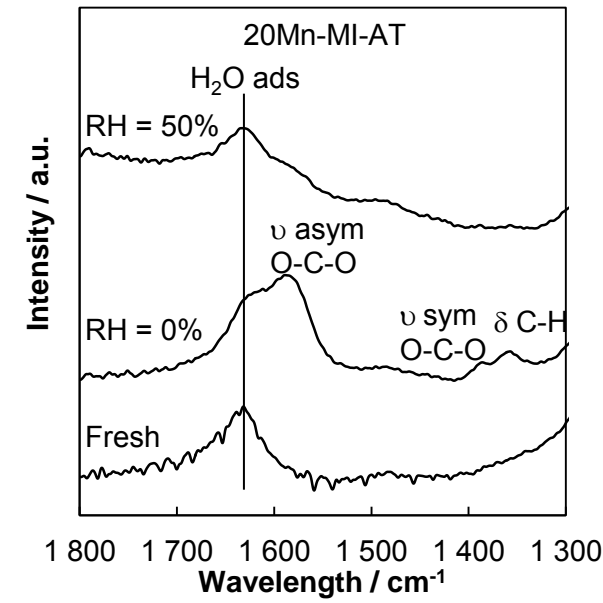


Figure V.S 7: Evolution of infra-red spectra of fresh and used 20Mn-MIa-AT under dry or moisture condition

## VII) References

- [1] T.I. Ohzuku, H. Higashimura, T. Hirai, XRD STUDIES ON THE CONVERSION FROM SEVERAL MANGANESE OXIDES TO beta-MANGANESE DIOXIDE DURING ACID DIGESTION IN MnSO<sub>4</sub> -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> SYSTEM, *Electrochim. Acta.* 29 (1984) 779.
- [2] A.K. Sinha, K. Suzuki, M. Takahara, H. Azuma, T. Nonaka, N. Suzuki, N. Takahashi, Preparation and characterization of mesostructured  $\gamma$ -manganese oxide and its application to VOCs elimination, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 16028–16035. doi:10.1021/jp805211z.
- [3] J.Q. Torres, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, Formaldehyde total oxidation over mesoporous MnOx catalysts, *Catal. Today.* 176 (2011) 277–280. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.089.
- [4] D. Zhao, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science* (80-. ). 279 (1998) 548–552. doi:10.1126/science.279.5350.548.
- [5] S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Evidence for general nature of pore interconnectivity in 2-dimensional hexagonal mesoporous silicas prepared using block copolymer templates, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 4640–4646. doi:10.1021/jp013583n.
- [6] P.E. De Jongh, T.M. Eggenhuisen, Melt infiltration: An emerging technique for the preparation of novel functional nanostructured materials, *Adv. Mater.* 25 (2013) 6672–6690. doi:10.1002/adma.201301912.
- [7] Y. Yin, Z.-F. Yang, Z.-H. Wen, A.-H. Yuan, X.-Q. Liu, Z.-Z. Zhang, H. Zhou, Modification of as Synthesized SBA-15 with Pt nanoparticles: Nanoconfinement Effects Give a Boost for Hydrogen Storage at Room Temperature, *Sci. Rep.* 7 (2017) 4509. doi:10.1038/s41598-017-04346-9.
- [8] C. Ciotonea, I. Mazilu, B. Dragoi, C. Catrinescu, E. Dumitriu, A. Ungureanu, H. Alamdari, S. Petit, S. Royer, Confining for stability: potential for heterogeneous catalysis of transition metal (oxide) NPs confined in the secondary pore network of mesoporous scaffolds, *ChemNanoMat.* (2017) 233–237. doi:10.1002/cnma.201700014.
- [9] B. Dragoi, I. Mazilu, A. Chiriac, C. Ciotonea, A. Ungureanu, E. Marceau, E. Dumitriu, S. Royer, Highly dispersed copper (oxide) nanoparticles prepared on SBA-15 partially occluded with the P123 surfactant: Toward the design of active hydrogenation catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 5376–5385. doi:10.1039/c7cy01015j.
- [10] B. Lesley, S.D. Glasser, I.A.N.B. Smittt, Oriented transformations in the system MnO-O-H~O, (1968) 976–987.
- [11] R. López-Fonseca, U. Elizundia, I. Landa, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, Kinetic analysis of non-catalytic and Mn-catalysed combustion of diesel soot surrogates, *Appl. Catal. B Environ.* 61 (2005) 150–158. doi:10.1016/j.apcatb.2005.04.016.
- [12] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, P. Navarro, D. Frías, M. Montes, Catalytic activity for soot combustion of birnessite and cryptomelane, *Appl. Catal. B Environ.* 93 (2010) 267–273. doi:10.1016/j.apcatb.2009.09.038.
- [13] R. Averlant, S. Royer, J.M. Giraudon, J.P. Bellat, I. Bezverkhyy, G. Weber, J.F. Lamonier, Mesoporous silica-confined manganese oxide nanoparticles as highly efficient catalysts for the low-temperature elimination of formaldehyde, *ChemCatChem.* 6 (2014) 152–161. doi:10.1002/cctc.201300544.
- [14] D.E.S. Mecanismos, Etude des mecanismes de formation de variétés de bioxydes de manganèse a haute réactivité electrochimique, electrocatalytiques et catalytiques et comparaison des propriétés electrochimiques avec les variétés b et g MnO<sub>2</sub>, (n.d.).
- [15] M. Das, K.G. Bhattacharyya, Use of Raw and Acid-Treated MnO<sub>2</sub> as Catalysts for Oxidation of Dyes in Water: A Case Study with Aqueous Methylene Blue, *Chem. Eng. Commun.* 202 (2014) 1657–1667. doi:10.1080/00986445.2014.968715.

- [16] J. Quiroz, J.-M. Giraudon, A. Gervasini, C. Dujardin, C. Lancelot, M. Trentesaux, J.-F. Lamonier, Total Oxidation of Formaldehyde over  $\text{MnO}_x$ - $\text{CeO}_2$  Catalysts: The Effect of Acid Treatment, *ACS Catal.* 5 (2015) 2260–2269. doi:10.1021/cs501879j.
- [17] P.I. Ravikovitch, A. V. Neimark, Experimental confirmation of different mechanisms of evaporation from ink-bottle type pores: Equilibrium, pore blocking, and cavitation, *Langmuir.* 18 (2002) 9830–9837. doi:10.1021/la026140z.
- [18] J.R.A. Sietsma, J.D. Meeldijk, M. Versluijs-Helder, A. Broersma, A. Jos Van Dillen, P.E. De Jongh, K.P. De Jong, Ordered mesoporous silica to study the preparation of Ni/SiO<sub>2</sub> ex nitrate catalysts: Impregnation, drying, and thermal treatments, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2921–2931. doi:10.1021/cm702610h.
- [19] E. Paparazzo, Synchrotron radiation photoemission and scanning Auger microprobe study of hydrated silica \*, 72 (1993) 313–319.
- [20] E. Paparazzo, On the XPS analysis of Si-OH groups at the surface of silica, *Surf. Interface Anal.* 24 (1996) 729–730. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(19960930)24:10<729::AID-SIA183>3.0.CO;2-P.
- [21] A. Ungureanu, B. Dragoi, A. Chirieac, C. Ciotonea, S. Royer, D. Duprez, A.S. Mamede, E. Dumitriu, Composition-Dependent Morphostructural Properties of Ni-Cu Oxide Nanoparticles Confined within the Channels of Ordered Mesoporous SBA-15 Silica, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 3010–3025. doi:10.1021/am302733m.
- [22] V.R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N.A. Ovechkina, E.Z. Kurmaev, N.I. Lobachevskaya, Y.M. Mukovskii, J. Mitchell, D.L. Ederer, Mn (formula presented) exchange splitting in mixed-valence manganites, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 65 (2002) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.65.113102.
- [23] E.S. Ilton, J.E. Post, P.J. Heaney, F.T. Ling, S.N. Kerisit, XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides, *Appl. Surf. Sci.* 366 (2016) 475–485. doi:10.1016/j.apsusc.2015.12.159.
- [24] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730. doi:10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- [25] G.S. Kumar, M. Palanichamy, M. Hartmann, V. Murugesan, A new route for the synthesis of manganese incorporated SBA-15, *Microporous Mesoporous Mater.* 112 (2008) 53–60. doi:10.1016/j.micromeso.2007.09.012.
- [26] M. Selvaraj, P.K. Sinha, K. Lee, I. Ahn, A. Pandurangan, T.G. Lee, Synthesis and characterization of Mn-MCM-41 and Zr-Mn-MCM-41, *Microporous Mesoporous Mater.* 78 (2005) 139–149. doi:10.1016/j.micromeso.2004.10.004.
- [27] O.A. Bulavchenko, O.S. Venediktova, T.N. Afonassenko, P.G. Tsyru'nikov, A.A. Saraev, V. V. Kaichev, S. V. Tsybulya, Nonstoichiometric oxygen in Mn–Ga–O spinels: reduction features of the oxides and their catalytic activity, *RSC Adv.* 8 (2018) 11598–11607. doi:10.1039/C7RA11557A.
- [28] Z. Zengjian, W. Hui, G. Guofeng, Catalytic Combustion of Methyl Acetate over Cu-Mn Mixed Oxide Catalyst, 2011 Int. Conf. Comput. Distrib. Control Intell. Environ. Monit. (2011) 1994–1997. doi:10.1109/CDCIEM.2011.107.
- [29] Y. Han, F. Chen, Z. Zhong, K. Ramesh, L. Chen, Controlled Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica SBA-15, (2006) 24450–24456.
- [30] H. Tian, J. He, L. Liu, D. Wang, Z. Hao, C. Ma, Highly active manganese oxide catalysts for low-temperature oxidation of formaldehyde, *Microporous Mesoporous Mater.* 151 (2012) 397–402. doi:10.1016/j.micromeso.2011.10.003.
- [31] J. Wang, D. Li, P. Li, P. Zhang, Q. Xu, J. Yu, Layered manganese oxides for formaldehyde-oxidation at

- room temperature: the effect of interlayer cations, *RSC Adv.* 5 (2015) 100434–100442. doi:10.1039/C5RA17018D.
- [32] J. Zhang, Y. Li, L. Wang, C. Zhang, H. He, Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2305–2313. doi:10.1039/C4CY01461H.
- [33] S. Hitz, R. Prins, Influence of Template Extraction on Structure, Activity, and Stability of MCM-41 Catalysts, *J. Catal.* 168 (1997) 194–206. doi:10.1006/jcat.1997.1659.
- [34] D.Z. Zhao, C. Shi, X.S. Li, A.M. Zhu, B.W.L. Jang, Enhanced effect of water vapor on complete oxidation of formaldehyde in air with ozone over MnOx catalysts at room temperature, *J. Hazard. Mater.* 239–240 (2012) 362–369. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.09.009.
- [35] Z. Fan, Z. Zhang, W. Fang, X. Yao, G. Zou, W. Shangguan, Low - temperature catalytic oxidation of formaldehyde over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts prepared using various precipitants, *Chinese J. Catal.* 37 (2016) 947–954. doi:10.1016/S1872-2067(15)61086-5.
- [36] L. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, High-surface area mesoporous Pt/TiO<sub>2</sub> hollow chains for efficient formaldehyde decomposition at ambient temperature, *J. Hazard. Mater.* 301 (2016) 522–530. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.026.



## **Chapitre VI :**

---

**Au/Co-doped CeO<sub>2</sub> catalysts for formaldehyde total  
oxidation at ambient temperature: role of oxygen  
vacancies**

---





## ***1) Contexte de l'étude***

Ce chapitre s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'université de Lille et le « Consiglio Nazionale delle Ricerche » (CNR / Conseil National de la Recherche) de Palerme en Italie. L'équipe du professeur Leonarda LIOTTA possède l'expertise de la synthèse de nanoparticules (NPs) d'Or supportées pour la réaction d'oxydation préférentielle du monoxyde de carbone. Ces catalyseurs ont démontré de grandes performances catalytiques pour cette réaction. Cette collaboration a pour objectif de tester les performances de ces mêmes catalyseurs dans l'oxydation catalytique du HCHO. Pour cela j'ai effectué une mission à Palerme de deux semaines. Le professeur Liotta m'a transmis son savoir sur ces matériaux et j'ai pu y synthétiser les matériaux présents dans ce chapitre.

La littérature montre que la catalyse du HCHO par des composites Au/CeO<sub>2</sub> s'articule autour des lacunes en oxygène. Celles-ci sont générées par interaction entre les nanoparticules d'Or et le support. Afin d'obtenir une grande quantité de lacunes en oxygène, une très grande dispersion des nanoparticules d'or est donc nécessaire. Il a été montré qu'il est possible d'incorporer différents métaux de transitions (tels que le cobalt) au sein de la structure de la cérine. Cette insertion permet de déstabiliser la structure de la cérine et de créer de nouvelles lacunes en oxygène. D'autres études montrent un effet de synergie entre les nanoparticules d'or et celles de cobalt pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde. Cet effet de synergie s'appuie plus sur des propriétés redox des matériaux plutôt que sur les lacunes en oxygène.

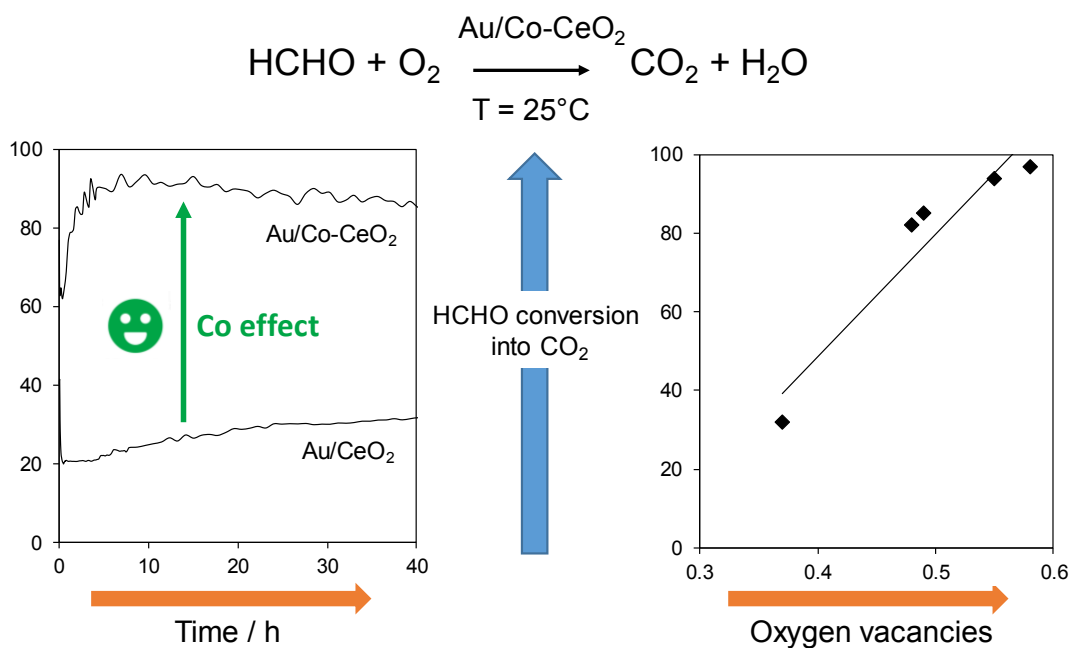
Nous proposons ici la synthèse de matériaux de type cérium dopé au cobalt par voie hydrothermal. Ces matériaux seront utilisés comme support pour y déposer des nanoparticules d'Or par la méthode de déposition précipitation.

La synthèse des matériaux de type Au/CeO<sub>2</sub>-Co ainsi que les analyses de diffraction des rayons X, de réduction en température programmée et la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X des catalyseurs frais ont été réalisés au sein du CNR de Palerme. Les tests catalytiques, l'analyse par physisorption de diazote, les analyses Raman et les analyses après test ont été réalisés à l'université de Lille.

Ces résultats sont en cour de soumission pour un article scientifique. Ce chapitre regroupe l'ensemble de l'article proposé en anglais.

## II) Abstract

Au catalysts with loading 1.5 and 3 wt% were dispersed over CeO<sub>2</sub> and Co (9; 12 mol%) doped CeO<sub>2</sub>, by deposition-precipitation method, followed by calcination at 350°C. The fresh supported Au catalysts were characterized by several techniques in order to investigate their morphological, structural as well as redox properties before to be tested in formaldehyde (HCHO) total oxidation. All the supported Au catalysts exhibit at 25°C HCHO oxidation into CO<sub>2</sub> and have a great stability upon time on stream (40 h). While the 3 wt% Au catalysts demonstrate higher HCHO conversion than their low-gold counterparts (1.5 wt% Au), a remarkable improvement of HCHO conversion was observed using Co-doped ceria (9 mol%) (**Figure VI.1**). Based on the HCHO amount (in μmol) converted into CO<sub>2</sub> per gram of gold per second after 40 h on stream, 1.5Au/CeCo showed the best activity (~ 3.9) as compared to the other catalysts (≤ 2.0). XPS characterization of the fresh catalysts indicates Au species mainly in slightly ionic δ<sup>+</sup> valence state without excluding the possibility of metallic gold. Furthermore, it is found no marked changes in gold dispersion when adding cobalt. Promotion of HCHO oxidation over gold supported on Co-doped ceria catalysts can be related to a higher oxygen vacancy concentration and an improvement of the redox properties which can contribute to a better activation of O<sub>2</sub> and an enhancement of the oxygen mobility.



**Figure VI.1** : Proposed graphical abstract

### **III) Introduction**

Formaldehyde (HCHO) is a dangerous volatile organic compound (VOC), mostly used in wood industry as a glue component. Degradation of this glue with time allows the release of HCHO in our indoor environment. It is well known that prolonged exposure to HCHO contributes to important health issues (burning sensation, breath problem, cancers) [1]. This pollutant can be removed from air by several methods such as adsorption and photocatalysis. However, total oxidation by heterogeneous catalysis into harmless species ( $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ) is the most promising alternative [2]. So far, supported noble metals catalysts such as Pt, Pd and Au have been successfully used for low/room temperature catalytic oxidation of formaldehyde [3-6]. The performance of supported metal catalysts relies on many factors, including metal particle size, dispersion and metal-support interactions, and differentiation of these effects is challenging in order to get an insight in the operating mode of the catalyst. As catalyst, gold was considered as inert until the works of Haruta *et al.* [7] showing highly dispersed gold nanoparticles (NPs) to be very active in CO oxidation. It is commonly reported that dispersion has significant importance for gold activity in VOC removal [8]. However the dispersion of gold NPs is mostly related to the mode of preparation [9-12], gold loading [13-15] and calcination temperature [14-18]. Among the different materials already used for gold deposition such as hydroxyapatite, fluoroapatite,  $\text{SiO}_2$ , HZSM-5,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}_x$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  [8,11,14,16,19]  $\text{CeO}_2$  appears as an attractive material due to its low-temperature redox activity, unusual oxygen storage capacity and the possibility of interacting strongly with gold [20]. It is well known that the electronic and redox properties of ceria are dominated by the presence of oxygen vacancies [21] which are thought to play a major role in catalysis [22]. On purpose T. Sayle *et al.* [23] highlighted the correlation between the low formation energies of surface oxygen vacancies (facilitated on the (110) and (310) planes) and CO oxidation reaction. Thus, the authors predict that any process which preferentially exposed (110) and (310) surfaces enhances activity for CO oxidation. Otherwise X. Liu *et al.* [24] obtained an interesting correlation between the size of oxygen vacancy clusters and the promotion of reducibility and activity of ceria nanorods in CO oxidation reaction.

The oxidation of low concentration formaldehyde in air over  $\text{Au/CeO}_2$  in HCHO oxidation is well reported [15,25-27]. It turns out that oxygen vacancies play a critical role in HCHO oxidation reaction. With that respect, M. Jing *et al.* [20] found that the oxidation of HCHO is more favourable on  $\text{Au/Ce}_{1-x}\text{O}_{2-2y}$  than on  $\text{Au/CeO}_2$  consistent with a co-adsorption of HCHO and  $\text{O}_2$  on the defective  $\text{CeO}_2$  surface. The presence of adsorbed active oxygen species contributed to C-H cleavage and reduce the energetically cost of HCHO oxidation reaction.

Q. Xu *et al.* [28] reported on the importance of shape and size control of ceria to get nanorods with {110} and {100} facets which present a relatively low energy for oxygen vacancy formation. Furthermore, Li H. *et al.* [29] reported on the beneficial role of high surface area of ceria allowing to provide a high density of oxygen vacancies and on the presence of high oxidation states of gold through the formation of a  $\text{Au}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  solid solution as potential centres for HCHO adsorption.

In order to get more efficient catalysts in HCHO oxidation one possible strategy can be to dope ceria with another transition metal (TM) through the research of a synergetic effect between the two TM oxides allowing a better activation of the Au species and a better mobility of the active oxygen species on the catalyst surface.

In that way, the performances of Au-CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based catalysts were investigated in HCHO oxidation [30,31]. B. Liu *et al.* [31] reported 100 % HCHO conversion into CO<sub>2</sub> at a temperature of about 39 °C over a three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) Au/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> more performant than a 3DOM Au/CeO<sub>2</sub>. A synergetic effect between Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CeO<sub>2</sub> through the participation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in the oxygen transfer during the HCHO catalytic oxidation process was proposed by the authors to account for such a behavior.

In this paper we present a novel approach for the synthesis of Au/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts based on the dispersion of gold (1.5 and 3 wt%) by deposition-precipitation (DP) over Co-doped ceria (Co : 9 and 12 mol%) and un-doped ceria synthesized by hydrothermal method. Both catalytic reactivity and stability of the as-prepared samples toward HCHO oxidation were examined. The fresh catalysts were characterized extensively by XRD, Raman, N<sub>2</sub>-physisorption, H<sub>2</sub>-TPR, IR, XPS, and ToF-SIMS and the catalytic performances were particularly discussed in terms of oxygen vacancies.

## ***IV) Experimental section***

Cerium based oxides were prepared *via* the hydrothermal method, adapted from [28]. Typically, for pure ceria preparation, 6 g of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99 %) were dissolved in 30 mL of  $\text{H}_2\text{O}$  and 40 mL of  $\text{NaOH}$  ( $2.5 \text{ mol.L}^{-1}$ ; Aldrich, > 98%) were added to the solution under vigorous stirring. The resulting suspension was rapidly transferred into a 100 mL Teflon autoclave and heated in an oven at  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  for 23 h. The aged precipitate was collected by filtration, washed with deionized water until neutrality and finally with ethanol. The resulting powder was dried overnight at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  and calcined at  $350^\circ\text{C}$  for 3 h (heating rate  $2^\circ\text{C.min}^{-1}$ ). This sample was denoted Ce.

For Co-doped ceria preparation, the same experimental procedure was used except that an appropriate amount of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99 %) was simultaneously added with the cerium(III) nitrate into 30 mL of  $\text{H}_2\text{O}$ . Those samples were denoted  $\text{CeCo}_x$  with  $x = 9$  or  $12$ ,  $x$  expressing the Co molar percentage.

For the synthesis of Au based catalysts, an appropriate volume of  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ ; Aldrich, 99.999 %) was added to an aqueous suspension of the ceria based support and kept under stirring for 1 h. At that stage, the pH of the solution was fixed at  $\sim 7.5$ - $8.0$  by adding  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ ; Aldrich > 99%) and the temperature was allowed to increase to  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . The suspension was kept under stirring overnight. After filtering and careful washing with hot ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) deionized water, the powder was dried overnight at  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  before to be calcined at  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h (heating rate  $2 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ ). Those samples were denoted  $y\text{Au/CeCo}_x$  with  $y = 1.5$  or  $3$ ,  $y$  expressing the Au weight percentage.

$\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms were measured at liquid nitrogen temperature, using a gas adsorption analyser (TriStar II 3020). The sample was heated at  $100^\circ\text{C}$  for 3 hours under vacuum before measurement. Pore volume was determinate at  $P/P^0 = 0.99$ . The BET method was used to calculate the specific surface areas. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model was used to estimate the pore size distributions.

XRD measurements were carried out with a Bruker D5000 vertical goniometer equipped with Cu anode ( $K\alpha$  radiation  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) and a graphite monochromator. A proportional counter and a  $0.05^\circ$  step size in  $2\theta$  were used. The integration time was 10 seconds per step and the scan range was from  $20$  to  $80^\circ$  in  $2\theta$ . The assignment of the various crystalline phases was based on the comparison with files in ICSD card (Inorganic Crystal structure data base). The mean crystallite size ( $d$ ) of  $\text{CeO}_2$  phase was calculated from the line broadening of the most intense reflection (111) using the Scherrer equation.

The Raman spectra were recorded with a XY800 Raman Dilor spectrometer equipped with an optical multichannel detector (liquid nitrogen-cooled charge coupled device). The 647.1 nm excitation line of a Spectra Physics ion laser with very low power (3 mW) was focused on the compounds using the macroscopic configuration. LABSPEC software allows us to realize acquisitions and data process. Micro-Raman spectroscopy measurements were also performed with a Horiba Jobin-Yvon Labram infinity instrument, equipped with liquid nitrogen cooled CCD detector. The Raman spectra were recorded at  $\lambda = 532$  nm with a laser power of 0.6 mW. Spectra were recorded in *ex-situ* mode at room temperature in ambient air.

Redox properties of the samples were evaluated using a conventional temperature-programmed reduction apparatus (Micromeritics model AutoChem II) which monitored the hydrogen consumption of the catalyst sample. 50 mg of the sample was placed in a quartz reactor and heated in flowing air ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) at  $150$  °C for 0.5 h and then cooled down to  $20$  °C. Then the reactor was heated from  $20$  °C to  $1000$  °C with a heating rate of  $10$  °C  $\text{min}^{-1}$  in a gas mixture (5 vol.%  $\text{H}_2$  + 95 vol.% Ar,  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were performed with a VG Microtech ESCA 3000Multilab, equipped with a dual Mg/Al anode. The unmonochromatized Al K $\alpha$  radiation (1486.6 eV) was used as excitation source. The sample powders were analyzed as pellets, mounted on a double-sided adhesive tape. The pressure in the analysis chamber was in the range of  $10^{-8}$  Torr during data collection. The binding energies (BE) of the different core levels were referred to the Ce  $u^{\text{III}}$  component associated to the Ce  $3d_{3/2}$  component set at 916.7 eV. Rapid scans of the Ce 3d region were performed before each analysis in order to evaluate the Ce $^{3+}$  percentage avoiding possible Ce $^{4+}$  reduction under the beam [32]. Analyses of the peaks were performed with the software CasaXPS. Atomic concentrations were calculated from peak intensity using the sensitivity factors provided with the software. The binding energy values are quoted with a precision of  $\pm 0.15$  eV and the atomic percentage with a precision of  $\pm 10\%$ .

ToF-SIMS data were acquired using a ToF-SIMS<sup>5</sup> spectrometer (ION-TOF GmbH Germany) equipped with bismuth liquid metal ion gun (LMIG). The samples were bombarded with pulsed  $\text{Bi}_3^+$  primary ion beam (25 keV, 0.25 pA) rastered over a  $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$  surface area. With a data acquisition of 100 s, the total fluence does not amount up to  $10^{12}$  ions/ $\text{cm}^2$  ensuring static conditions. Charge effects were compensated by means of a 20 eV pulsed electron flood gun. Data were collected over a mass range  $m/z = 0-1200$  for both positive and negative secondary ions. The fragments were identified by their exact mass, coupled with the appropriate intensities for the expected isotope pattern.

The catalytic oxidation of formaldehyde was performed in a fixed-bed reactor (internal diameter = 10 mm) loaded with the catalyst. Before each test, the catalyst was pre-treated 1 hour at  $300$  °C under  $\text{O}_2$  (20 vol.%)/ $\text{N}_2$  flow ( $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) to remove water and surface

impurities. Gaseous formaldehyde was generated from para-formaldehyde in a permeation tube placed in a permeation chamber (Dynacalibrator, VICI Metronics Inc.). By adjusting the gas carrier flow ( $O_2$  (20 vol. %)/ $N_2$ ) at  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  and the chamber temperature at  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , a stable formaldehyde concentration of 100 ppmv was generated. After pre-treatment, the reactive flow was flushed on the catalyst at  $300^\circ\text{C}$  for one hour and the temperature was then allowed to decrease from  $300^\circ\text{C}$  to  $40^\circ\text{C}$  ( $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  until  $100^\circ\text{C}$  and  $0.2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  until  $40^\circ\text{C}$ ) when using free-Au catalysts. Regarding Au based catalysts, the temperature was allowed to decrease from  $300^\circ\text{C}$  to  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  in air. At that stage the reactive mixture was introduced in the reactor and after 1 hour under that mixture, the temperature was allowed to decrease from  $100^\circ\text{C}$  to  $25^\circ\text{C}$  ( $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ ). The HCHO oxidation tests were performed over 200 mg (free-Au based catalysts) or 100 mg (Au based catalysts). The effluent gases were analyzed online with a Varian CP-4900 Micro-GC equipped with a thermal conductivity detector and COX type column (1m). The formaldehyde conversion ( $X_{\text{HCHO}}$ , %) was evaluated using the following equation :

$$X_{\text{HCHO}}(\%) = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCHO}]_{\text{ini}}} \times 100$$

$[\text{CO}_2]$  being the concentration of  $\text{CO}_2$  at time t and  $[\text{HCHO}]_{\text{ini}}$  being the initial concentration of formaldehyde. A test of durability at  $25^\circ\text{C}$  was performed for 40 h after the previous catalytic test. The catalysts were pre-treated 1 hour at  $25^\circ\text{C}$  in dry air keeping the same operating parameters ( $[\text{HCHO}]$  : 100 ppmv, total flow rate :  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

## V) Results and discussion

### V. 1) Textural properties – $N_2$ physisorption

$N_2$  adsorption-desorption isotherms of the supports are shown in **Figure VI.S1a**. The based ceria samples show isotherms of type IV with a narrow hysteresis loop for Co-doped ceria ( $P/P^0 = 0.85$  to 1 compared to  $P/P^0 = 0.9$  to 1 with Co-free ceria). After Co addition, it is found a decrease by about 25% of the SSA compared to pure ceria (**Table VI.1**) accompanied by a pore size distribution enlargements while the pore volumes keep unchanged. These results may suggest that cobalt addition affects the morphology of ceria. It is generally reported in the literature that when transition metals ions were doped in the ceria structure, the SSA increased because of the decrease in the crystallization of metal doped cerium based oxides [33,34]. Based on our results, it can be proposed that small particles of cobalt oxides are formed at the  $\text{CeO}_2$  external surface, contributing to the SSA decrease. Au introduction on the supports did not significantly change the isotherms shape (**Figure VI.S2a**). For same

support composition the porous volume and average pore size are slightly decreased without significant variation in SSA values (**Table VI.1**). This suggests that well dispersed gold nanoparticles are present at the support surface.

**Table VI.1** : Textural and structural properties of Ce, CeCox and yAu/CeCox samples

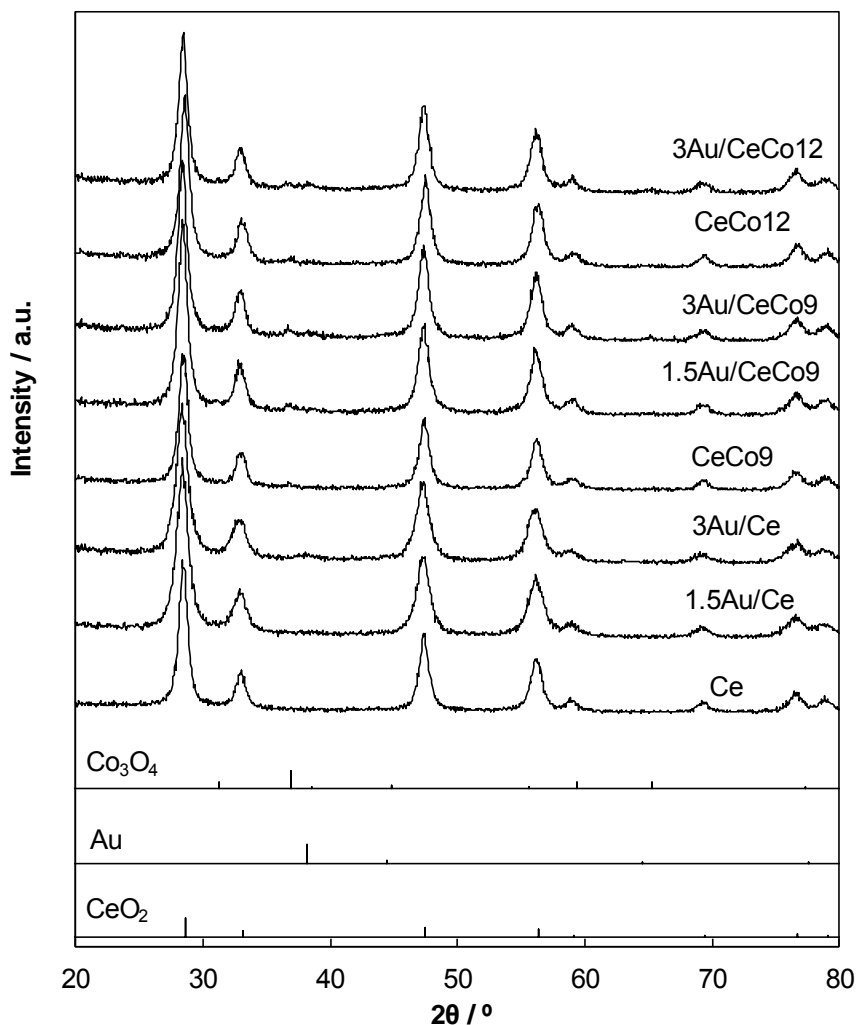
Sample	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Pore Volume /cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Average pore size /nm	d(CeO <sub>2</sub> ) / nm	I <sub>DEF</sub> /I <sub>F2g</sub> *
Ce	111	0.50	20	10	0.10
CeCo9	82	0.54	32	12	0.33
CeCo12	89	0.56	32	13	0.42
1.5Au/Ce	116	0.42	13	10	0.38
3Au/Ce	107	0.38	15	10	0.51
1.5Au/CeCo9	79	0.44	24	12	0.50
3Au/CeCo9	80	0.41	22	12	0.55
3Au/CeCo12	85	0.44	19	13	0.58

\* I<sub>DEF</sub> corresponds to the intensity of the Raman lines due to ceria defect (> 470 cm<sup>-1</sup>)



## V. 2) Structural properties – X rays diffraction – Raman spectroscopy

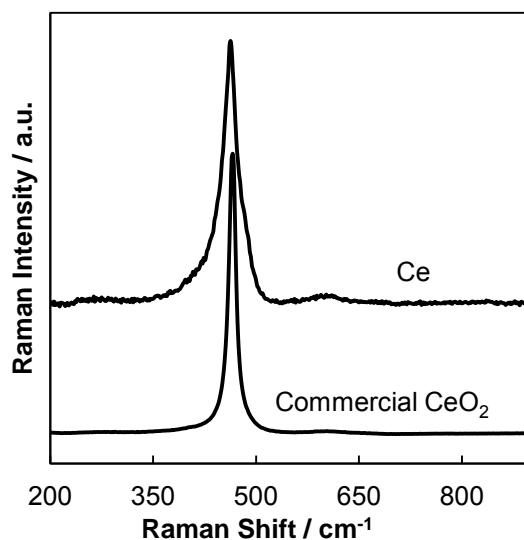
The XRD patterns of the different samples are shown in **Figure VI.2**. The peaks at  $2\theta = 28.5^\circ, 33.0^\circ, 47.4^\circ, 56.2^\circ, 59.0^\circ, 69.4^\circ, 76.6^\circ$  and  $79.0^\circ$  correspond to the diffraction from (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) and (420) planes of fluorite  $\text{CeO}_2$  structure, respectively (JCPDS PDF n° 34-0394). After doping with cobalt, the XRD patterns are quite similar to pure ceria. The  $\text{CeO}_2$  diffraction peaks are not shifted and the average crystallite size of ceria is unchanged (**Table VI.1**). It is generally observed that when Co is introduced in  $\text{CeO}_2$ , a gradual ceria peak shift towards higher angle side and decrease in ceria crystallite size occur with Co concentration increase [35,36,37]. This is explained by the incorporation of smaller  $\text{Co}^{2+}$  and/or  $\text{Co}^{3+}$  cations into the  $\text{Ce}^{4+}$  [38] ion sites, leading to a decrease in unit cell volume. However to accommodate the change in size, some authors proposed that up to 5 at%, the incorporation of  $\text{Co}^{2+}$  causes the reduction of  $\text{Ce}^{4+}$  into  $\text{Ce}^{3+}$  leading to the reverse observation, that means increase of crystallite size and lattice parameter [39,40] with shift to lower angles. The decrease in crystallite size is generally accompanied with the increase of specific surface area [37,41]. Conversely, the decrease in specific surface area observed for CeCo9 and CeCo12 samples supports the possible formation of Co containing phase separately to  $\text{CeO}_2$  crystalline phase. Besides a careful examination of the XRD patterns of the cobalt containing samples small features attributed to the (311) planes of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel (JCPDS PDF n° 43-1003) were observed in the  $2\theta$  range  $35\text{-}40^\circ$  (Figure S3). After deposition of 1.5 wt% of gold, no diffraction peak of metallic Au (JCPDS PDF n° 66-0091) at  $2\theta \sim 38.2^\circ$  (111) was detected, suggesting the presence of highly dispersed crystallites. In the case of Au 3wt% a broad feature in correspondence of the Au (111) peak can be noticed, likely due to the higher weight content and or to a slight size increase with respect to the 1.5 wt% (**Figure VI.S3**). Due to the low intensity and partial overlapping of the Au (111) and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (222) peaks, it is not straightforward to evaluate the Au crystallite size.



**Figure VI.2** : XRD patterns of Ce, CeCox and  $\gamma$ Au/CeCox samples

Raman spectroscopy was used first to characterize the nature of the ceria support. For sake of comparison along with the Micro Raman spectrum of the as-made ceria, that of a commercial CeO<sub>2</sub> (Aldrich) is also displayed in **Figure VI.3**. The two Raman spectra are dominated by a strong peak assigned to the vibrational mode of F<sub>2g</sub> symmetry in a cubic fluorite lattice. Interestingly, as compared to the Raman spectrum of the commercial CeO<sub>2</sub>, the line shifts downwards (465 cm<sup>-1</sup> to 462 cm<sup>-1</sup>), the line shape gets broader (FWMH  $\times \approx 3$ ) and asymmetric on the low-energy side appears clearly. These three features attest of the nanocrystallinity of the Ce support compared to the commercial CeO<sub>2</sub> sample [42]. Additionally it is found some broad and ill-defined peaks located at about 260, 420, 480 and 600 cm<sup>-1</sup> in accordance with the literature [43]. The lines in the 480 cm<sup>-1</sup> - 600 cm<sup>-1</sup> wavenumber range were previously correlated to the presence of oxygen vacancies in ceria that are accompanied by the formation of reduced Ce<sup>3+</sup> sites [44,45,46]. The presence of lines in this energy range for Ce as compared to the commercial ceria indicates that smaller

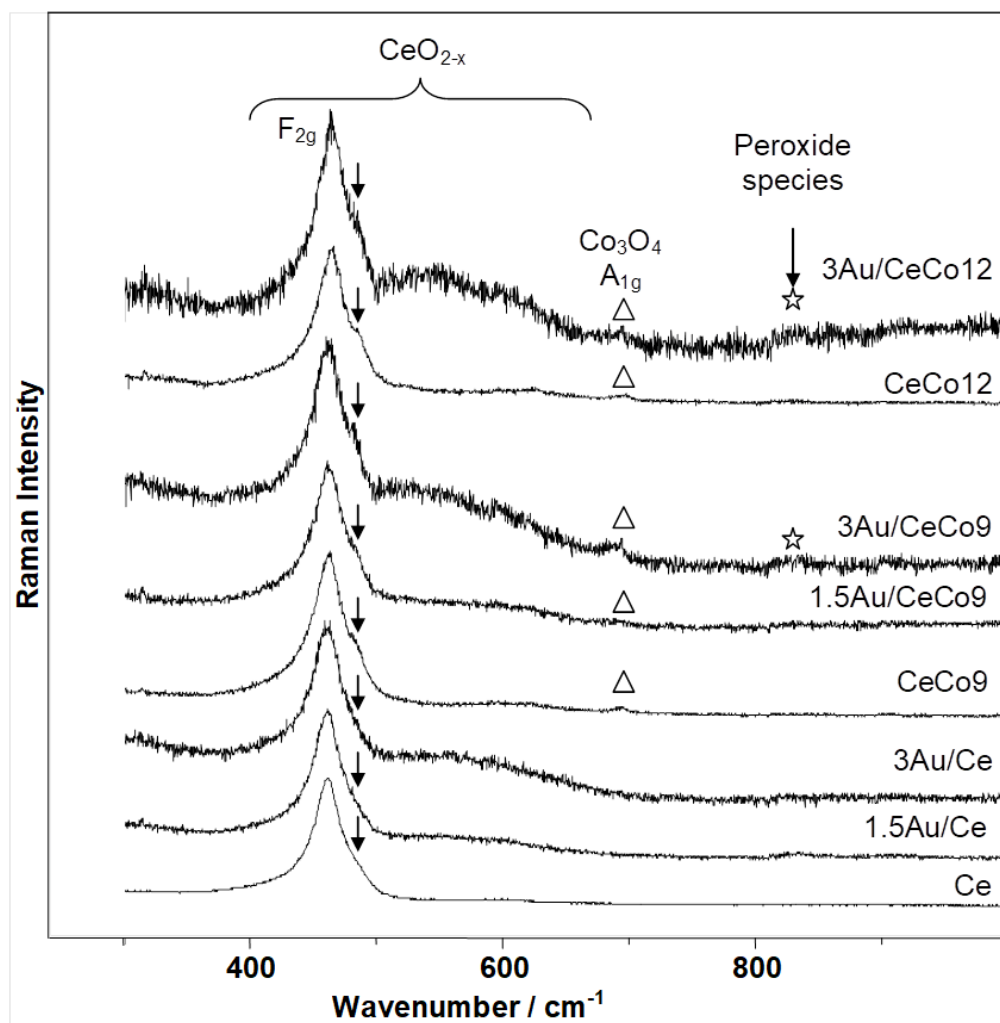
ceria particles possess an increased intrinsic capability towards oxygen vacancy formation. Recently an explanation for the origin of these experimentally observed lines within the 480–600  $\text{cm}^{-1}$  region has been reported based on calculated Raman spectra of reduced bulk ceria obtained from *ab initio* density functional theory (DFT) study of the vibrational properties of ceria [47]. The reduced model systems display signature vibrational lines in the 480–600  $\text{cm}^{-1}$  region associated with the presence of oxygen defects and reduced  $\text{Ce}^{3+}$  ions. This study highlights that the spectral properties were strongly influenced by the coordination cubes around  $\text{Ce}^{4+}/^{3+}$  ions in  $\text{CeO}_{2-x}$  [47]. A clear distinction was made between the Raman lines arising from  $\text{Ce}^{3+}$  in direct proximity to the oxygen defect to those originating from  $\text{Ce}^{3+}$  located in the second coordination sphere of the oxygen vacancy calculated at 500  $\text{cm}^{-1}$  and 480  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. Moreover, the 550  $\text{cm}^{-1}$  region can be also assigned to the  $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  coordination (*i.e.*,  $\text{Ce}^{3+}$  reduction close to a defect), whereas the 525  $\text{cm}^{-1}$  region is attributed to the  $\text{Ce}^{4+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  coordination cube. However, in the 550  $\text{cm}^{-1}$  region as well as at higher wavenumbers, additional peaks with low intensity are predicted for all the coordination cubes around  $\text{Ce}^{4+}/^{3+}$  ions, which cannot be explained on the basis of the simple coordination model presented above.



**Figure VI.3** : Micro Raman spectra of the as made ceria (Ce) and of a commercial  $\text{CeO}_2$

**Figure VI.4** exhibits the macro-Raman spectra of Ce,  $\text{CeCo}_x$  and  $\gamma\text{Au}/\text{CeCo}_x$  samples. To assess the influence of added Co ions on the structure of cerium oxide the Raman spectra of Ce and  $\text{CeCo}_9$  have been directly compared in **Figure VI.S4**. We observed an increase of the shoulder at 490  $\text{cm}^{-1}$  for the Co-containing ceria which can be related to a mode of vibration associated with a  $\text{Ce}^{3+}\text{O}_8$  cube. This observation can be related to an increase of oxygen vacancy density induced by partial incorporation of  $\text{Co}^{3+}$  in the ceria lattice. However,

the Raman spectra of all Co doped  $\text{CeO}_{2-x}$  exhibit an active Raman line at  $693\text{ cm}^{-1}$  which can be assigned to the presence of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . This is consistent with the micro Raman spectrum given in Figure S5. Thus, for some investigated grains, the characteristic Raman signature of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  can be clearly observed. The Raman spectrum exhibits five active Raman lines at 194, 480, 523, 618, and  $693\text{ cm}^{-1}$  in accordance with the literature [48]. The intensity ratio  $I_{\text{DEF}}/I_{\text{F}_{2g}}$  has been estimated,  $I_{\text{DEF}}$  being the contribution of the Raman lines to ceria defect lines  $> 470\text{ cm}^{-1}$  (**Table VI.1**). A direct comparison of the  $I_{\text{DEF}}/I_{\text{F}_{2g}}$  ratios shows that the density of  $\text{Ce}^{3+}\text{O}_8$  polyhedrons increases with Co content. Furthermore, for a given Co content, it is also found a gold promotion effect on defective entities. The Raman spectra for  $\gamma\text{Au}/\text{CeCo}_x$  samples indicate a more defective ceria consistent through the relative increase of intensity of the lines localized in the defect band regions  $480\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ . This indicates that gold promotes the density of  $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  and  $\text{Ce}^{4+}\text{O}_7\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  polyhedrons and even more when gold content increases (**Table VI.1**) [47]. It is worthy to note a line at  $831\text{ cm}^{-1}$  which may be attributed to nonplanar bridging peroxide species [49]. This result indicates that nanocrystalline  $\text{CeO}_2$  stabilizes  $\text{O}_2$  in part as peroxide species.



**Figure VI.4** : Raman spectra of Ce,  $\text{CeCo}_x$  and  $\gamma\text{Au}/\text{CeCo}_x$  samples

### V. 3) Redox properties – Temperature programmed reduction under H<sub>2</sub>

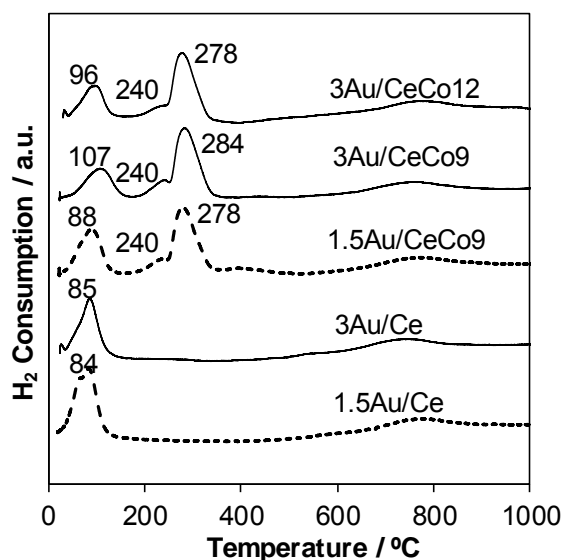
The H<sub>2</sub>-TPR profiles of the supports are depicted in Figure S6 and hydrogen consumption are listed in **Table VI.2**. Pure ceria sample exhibits two main reduction regions denoted as medium temperature (MT) (200<T<600 °C) and high temperature (T>600 °C). The H<sub>2</sub> consumption centered at around 450°C corresponds to the Ce<sup>4+</sup> reduction from the uppermost layers, while the second one at higher temperature (centered at around 900°C) originates from the reduction of the bulk CeO<sub>2</sub> [50]. Addition of cobalt to ceria modifies the H<sub>2</sub>-TPR profiles. The reduction peak of the bulk ceria shifted to lower temperature (~800°C). The low temperature envelope between 200 and 400°C is similar to that obtained for the reduction of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The small peak at around 250°C can be assigned to the reduction of Co<sup>3+</sup> to Co<sup>2+</sup>, while the second one (around 300°C) originates from Co<sup>2+</sup> reduction to Co<sup>0</sup> [51,52]. The shoulders of the peak at high temperature (320-400°C) could be assigned the reduction of the surface CeO<sub>2</sub>. Therefore, in the presence of cobalt, the ceria (surface and bulk) reduction takes place at much lower temperature. This could be explained by a hydrogen spillover effect on metallic cobalt particles, which facilitates the ceria reduction [26]. It is found a decrease in the hydrogen consumption for CeCo12 in comparison with CeCo9 (**Table VI.2**) consistent with the increase in Ce<sup>3+</sup> density in agreement with Raman results. It is worth noting that H<sub>2</sub>-TPR profiles obtained for CeCo9 and CeCo12 samples are similar to those obtained for Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by impregnation of Co species over ceria support [53,54], confirming that the cobalt is mostly as Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase.

**Table VI.2** : H<sub>2</sub> consumption values obtained for Ce, CeCox and yAu/CeCox samples.

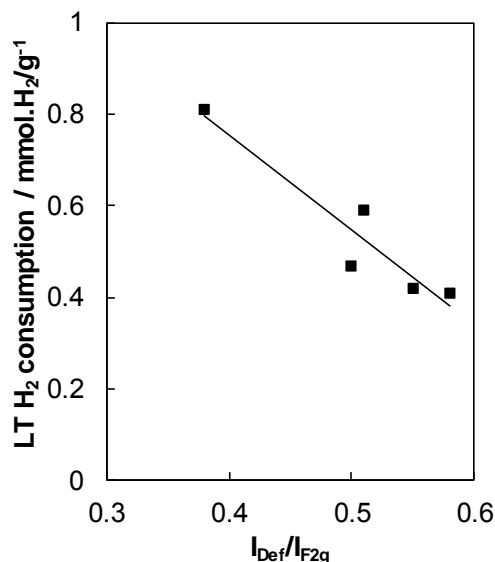
Sample	LT* peak / mmol.H <sub>2</sub> /g <sup>-1</sup>	MT** peak / mmol.H <sub>2</sub> /g <sup>-1</sup>
Ce	-	0.81
CeCo9	-	1.48
CeCo12	-	1.37
1.5Au/Ce	0.81	-
3Au/Ce	0.59	-
1.5Au/CeCo9	0.47	0.74
3Au/CeCo9	0.42	0.71
3Au/CeCo12	0.41	0.62

\* Low Temperature ; \*\* Medium Temperature

The H<sub>2</sub>-TPR profiles of the  $\gamma$ Au/CeCo<sub>x</sub> catalysts are depicted in **Figure VI.5**. For all samples an additional low temperature (LT) ( $T < 200$  °C) H<sub>2</sub> consumption at  $\sim 85$ °C is observed. This contribution comes from the surface ceria reduction, which can be largely facilitated by the presence of metallic Au sites at the interface with ceria through an hydrogen spillover effect [50]. The hydrogen consumption is similar for pure ceria and 1.5 Au/Ce (**Table VI.2**). If we take into account the increase of Ce<sup>3+</sup> amount through gold loading (Raman results), the expected H<sub>2</sub> consumption should be less than that of 0.81 mmol.H<sub>2</sub>/g<sup>-1</sup> registered for ceria alone. The observed value for 1.5Au/Ce can be explained by the presence of some additional reducible cationic gold species into the catalyst. For 3Au/Ce, the further decrease in H<sub>2</sub> consumption can be related to a more defective ceria structure as previously shown by Raman spectroscopy (**Table VI.1**). For Au/CeCo<sub>x</sub> catalysts, the low temperature (LT) H<sub>2</sub> consumption values decrease in comparison with those of Au/Ce samples for Au loading of 1.5 wt% loading (**Table VI.2**) confirming the beneficial role of cobalt in the formation of oxygen vacancies directly connected to the Ce<sup>3+</sup> amount. **Figure VI.6** shows the possible correlation between low temperature H<sub>2</sub> consumption and I<sub>DEF</sub>/I<sub>F2g</sub> Raman ratio for  $\gamma$ Au/CeCo<sub>x</sub> samples. The low temperature H<sub>2</sub> consumption values linearly decrease with I<sub>DEF</sub>/I<sub>F2g</sub> Raman ratio, confirming that the density increase of Ce<sup>3+</sup>O<sub>7</sub>V<sub>O</sub>'' · entities is responsible for the lower H<sub>2</sub> consumption at low temperature. Contrarily to Au/CeO<sub>2</sub>, the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reduction observed between 200°C and 350°C (Medium Temperature peak), seems not to be affected by the presence of metallic Au in terms of peak position. The non-observance of H<sub>2</sub> spillover effect can be explained by the absence of a close interaction between Au sites and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. This assumption can be related to Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> morphology effect in gold assisting Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reduction [55].



**Figure VI.5** : H<sub>2</sub>-TPR profiles of fresh yAu/CeCox samples



**Figure VI.6** : LT H<sub>2</sub> consumption as a function of I<sub>Def</sub>/I<sub>F2g</sub> Raman ratio for yAu/CeCox samples

#### V 4) Surface chemical properties – XPS and ToF SIMS

The detailed XPS results obtained for the different samples are summarized in **Table VI.3**. The Ce 3d signal has a complex satellite structure due to hybridization between the Ce 4f and O 2p states. To estimate the surface ratios of Ce<sup>3+</sup> to the total amount of Ce species, the Ce 3d region has been fitted according to Burroghs *et al.* [56], with ten components that take into account the spin orbit splitting Ce3d<sub>5/2</sub> - Ce 3d<sub>3/2</sub> and others splitting caused by a redistribution of the entire energy spectrum after a core hole is created (**Figure VI.S7**). There are four peaks (labelled as v<sub>0</sub> u<sub>0</sub>, v<sup>i</sup>, u<sup>i</sup>) attributed to Ce<sup>3+</sup> and six peaks (labelled as v, u, v<sup>ii</sup>, u<sup>ii</sup>, v<sup>iii</sup>, u<sup>iii</sup>) attributed to Ce<sup>4+</sup>. The data were fitted using the constrains between the corresponding components 3d<sub>5/2</sub>- 3d<sub>3/2</sub> given by Preisler *et al.* [57] All the supports showed analogous surface concentration of Ce<sup>3+</sup> species which increased in the corresponding Au catalysts (**Table VI.3**).

Au 4f region shows the two spin-orbit components Au 4f<sub>7/2</sub> and Au 4f<sub>5/2</sub> (**Figure VI.7**). The Au 4f<sub>7/2</sub> BE are listed in **Table VI.3**. The maximum of the Au 4f<sub>7/2</sub> photopeak is located at 85.3 eV for Au/Ce samples, while it is located at lower BE (84.9 eV) for Au/CeCox samples. These BE values correspond to the presence of Au<sup>+</sup> species, without excluding the possibility of metallic gold to some extent. The observed decrease of BE values in the presence of Co is indicative of the presence of less oxidized gold and can be explained by a lowering of Au-CeO<sub>2</sub> interface.

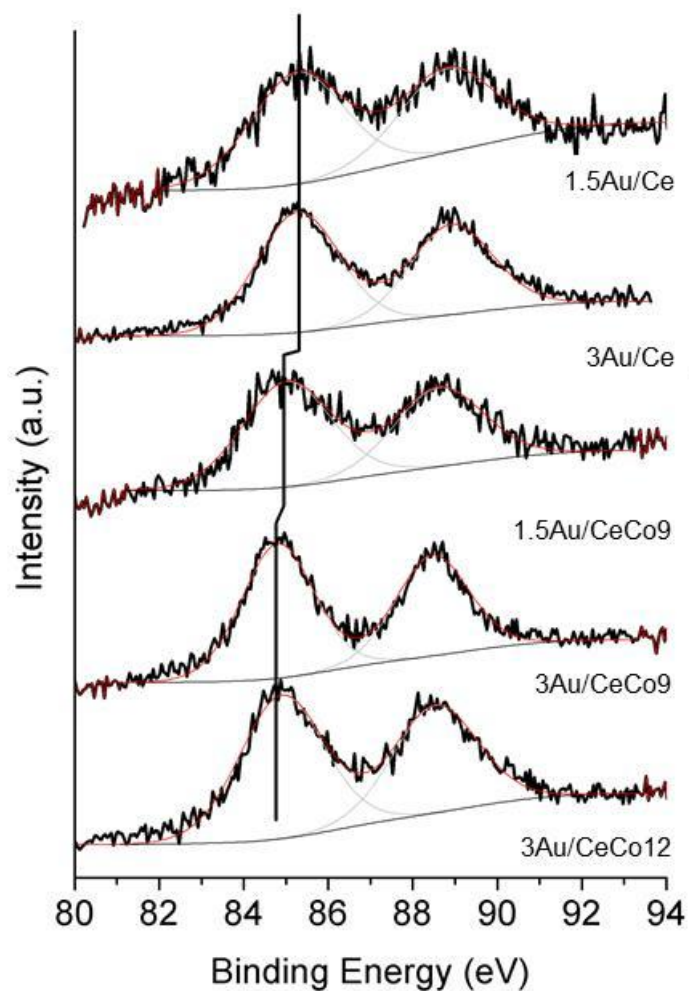
The variations of the XPS Au/Ce atomic ratio are consistent with the increase of gold content in the sample. The larger XPS experimental values with respect to the bulk ones (**Table VI.3**) suggest that gold species are located on top the ceria nanoparticles.

**Table VI.3 : Summarized XPS results from Ce 3d and Au 4f**

Sample	Ce <sup>3+</sup> (%)	Ce <sup>4+</sup> (%)	Au 4f <sub>7/2</sub> / eV	Au/Ce
Ce	16	84		
1.5Au/Ce	21	79	85.3	0.05 (0.013)
3Au/Ce	19	81	85.3	0.09 (0.027)
CeCo9	15	85		
1.5Au/CeCo9	15	85	85.0	0.05 (0.013)
3Au/CeCo9	18	82	84.9	0.09 (0.027)
CeCo12	15	85		
3Au/CeCo12	17	83	84.8	0.10 (0.027)

The Au/Ce values in the brackets correspond to the theoretical ones.





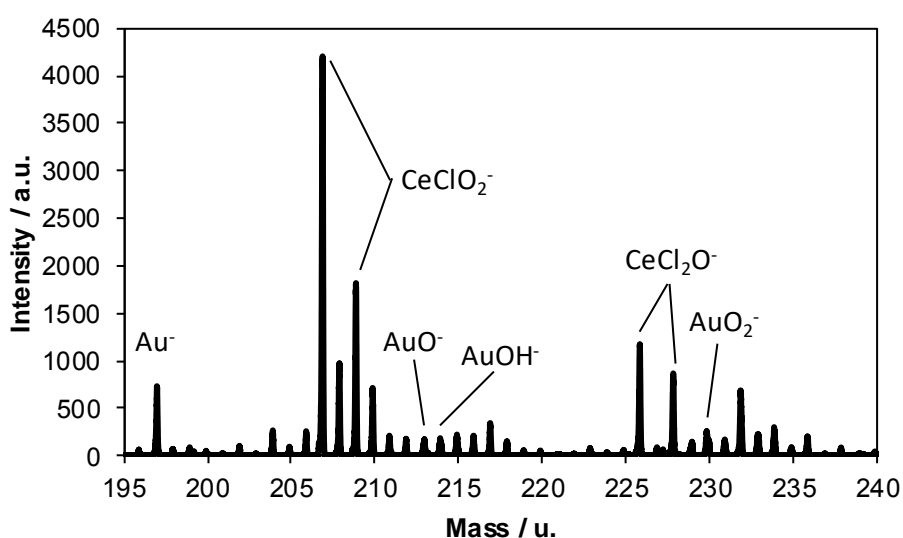
**Figure VI.7** : XPS Au 4f signal obtained for  $\gamma$ Au/CeCox

Static ToF-SIMS has been used to probe the 3-4 outermost layers of the samples. Indeed, Static ToF-SIMS allows to get salient atomic and molecular information from the catalysts [58].

**Table VI.4** : Normalized intensities ( $\text{Co}^- / \text{Au}^-$ ),  $\text{AuO}_2^-/\text{Au}^-$  and  $\text{CeO}_2^+/\text{CeO}^+$  ratio extract from ToF-SIMS data

Sample	Ce	CeCo9	CeCo12	1.5Au/Ce	3Au/Ce	1.5Au/CeCo9	3Au/CeCo12
$\text{Co}^-$	-	22299	23941	-	-	18024	13340
$\text{Au}^-$	-	-	-	31793	19568	21222	51062
$\text{AuO}_2^-/\text{Au}^-$	-	-	-	-	-	1.17	0.26
$\text{CeO}_2^+/\text{CeO}^+$	0.014	0.014	0.011	0.013	0.011	0.015	0.011

**Figure VI.8** shows the ToF-SIMS spectrum in the  $m/z$  (195-240) range obtained from the 1.5Au/CeCo9 sample. Along with the peak located at  $m/z = 197$  assigned to  $\text{Au}^-$  it is found secondary ions located at  $m/z = 213, 214, 229$  and  $230$  assigned to  $\text{AuO}^-$ ,  $\text{AuOH}^-$ ,  $\text{AuO}_2^-$  and  $\text{AuO}_2\text{H}^-$ , respectively. The detection of such entities evidences the presence of some oxidized gold in line with previous work [59]. Noteworthy, a decrease of the  $\text{AuO}_2^-/\text{Au}^-$  ratio by a factor of about 2 both for ceria and Co doped ceria supported gold catalysts is consistent with a decrease of the rate of oxidized gold with Au loading.

**Figure VI.8** : ToF-SIMS spectrum in  $m/z$  (195-240) from 1.5Au/CeCo9 sample

In order to investigate the role of cobalt and gold on oxygen defective  $\text{CeO}_{2-x}$ , the evolution of the  $\text{CeO}_2^+/\text{CeO}^+$  ratio has been investigated as a function of the nature of the samples (**Table VI.4**). It is found a slight decrease of that ratio, indicative of a more defective ceria surface, with Co or/and Au addition and this decrease is all the more important than the Au(Co) content increases. Furthermore ToF-SIMS studies reveal gold-ceria and cobalt-ceria

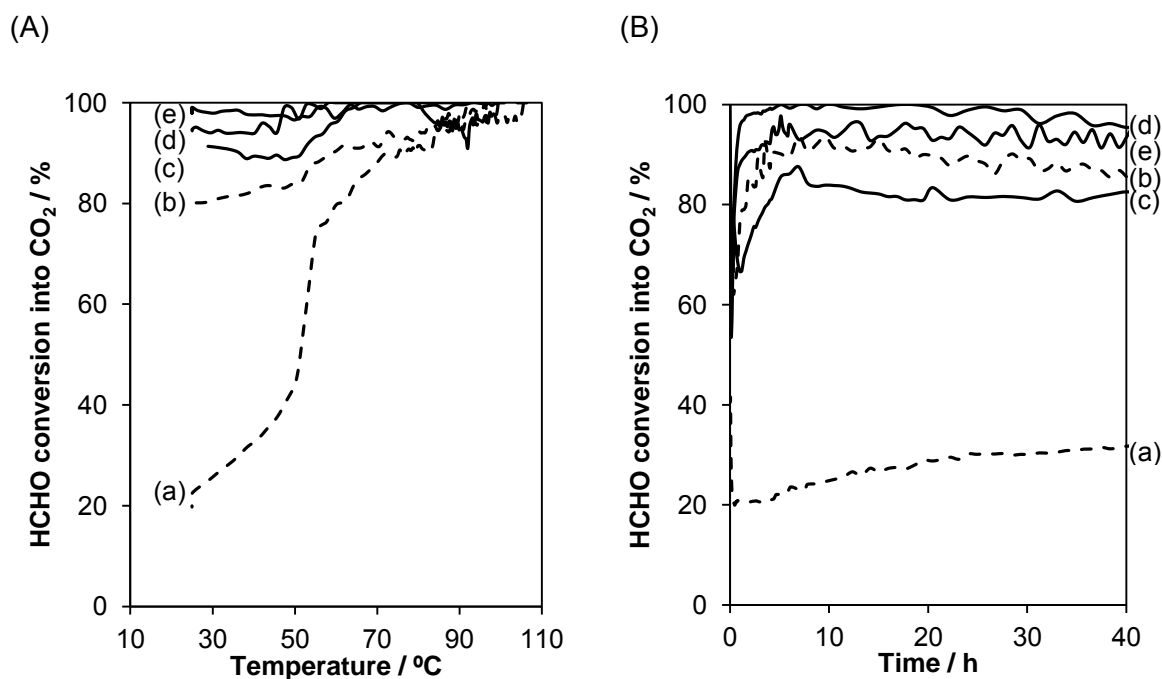
interactions through the formation of secondary ions such as  $\text{CeAuO}_2\text{H}^-$  and of  $\text{CoCeO}_2^+$ ,  $\text{Ce}_2\text{CoO}_4^+$ ,  $\text{Ce}_3\text{CoO}_5^+$  and  $\text{Ce}_4\text{CoO}_7^+$ , respectively. Noteworthy no detection of  $\text{Au}_x\text{O}_y\text{Co}_z^\pm$  ions is observed ruling out some possible interactions between Au and Co. This result is consistent with  $\text{H}_2$ -TPR results, suggesting the absence of interaction between Au and Co. Interestingly it is found the presence of the secondary ion  $\text{Co}_3\text{O}_4^-$  ( $m/z = 240$ ) in connection with the presence of the cobalt spinel oxide on both Co containing samples, in agreement with XRD and Raman results. It should be noted that the  $\text{CeAuO}_2^-/\text{Au}^-$  intensity ratio significantly decreases with Au content as shown in **Figure VI.S8** suggesting a decrease of gold-ceria interface related to the relative decrease of oxidized gold content.

The presence of chloride ions  $\text{Cl}^-$  is also observed linked to the nature of the gold precursor which is  $\text{HAuCl}_4$ . Such observation using ToF-SIMS [60] is important knowing that chloride may have a great impact on the catalytic performances. The intensity ratio  $\text{Cl}^-/\text{total}$  allows to get information about the extent of chlorine contamination (**Table VI.S1**). This ratio increases in the presence of gold content. The intensity ratio is about one order of magnitude higher for 1.5AuCe than for 3AuCe and rather similar features are observed for the Co-Au samples. As the magnitude but also the location of  $\text{Cl}^-$  are of importance, possible direct interactions between  $\text{Cl}^-$  and Ce, Co and Au have been investigated. It is worth to mention that the  $\text{CoCl}^\pm$  secondary ions, contrarily to  $\text{AuCl}^-$ , are not observed. This clearly indicates the presence of chloride ions in the surrounding of gold centers. Decrease of  $\text{AuCl}_2^-/\text{Au}^-$  intensity ratios from 1.5AuCe(Co) to 3.0AuCe(Co) indicates that the amount of gold bonded to  $\text{Cl}^-$  increases with decreasing Au content. This is not accompanied with some agglomeration of gold as the  $\text{Au}_4^-/\text{Au}^-$  intensity ratios keep lower for 1.5 Au wt% samples. No  $\text{Au}_x\text{Cl}_y\text{O}_z^\pm$  ions are detected suggesting that the presence of  $\text{Cl}^-$  induces the formation of  $\text{AuCl}_3$  entities, in line with the observation of  $\text{AuCl}^-$ ,  $\text{AuCl}_2^-$  and  $\text{AuCl}_3^-$  ions (in  $m/z$ ) at 232, 267 and 302, respectively. The reverse correlation has to be made when considering the  $\text{CeCl}_2^+/\text{Ce}^+$  intensity ratios. Regarding Co, formation of oxichlorocobalt species may be expected consistent with the detection of  $\text{CoOCl}$  ions.

## V. 5) Catalytic properties – Formaldehyde oxidation

The HCHO light-off curves for the prepared supports are shown in **Figure VI.S9**. The pure ceria support is poorly active, reaching 40% HCHO conversion into  $\text{CO}_2$  at  $300^\circ\text{C}$ . However, doping  $\text{CeO}_2$  with Co enhances significantly the catalytic activity and whatever the cobalt content the total conversion of formaldehyde is obtained at  $250^\circ\text{C}$ . The higher activity in

HCHO oxidation of CoCe oxides in comparison with that of pure CeO<sub>2</sub> could be explained by the higher redox properties of the composite due to the combination of the redox properties of both oxides, *i.e.* the reduction of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the assisted reduction of CeO<sub>2</sub> at the vicinity of cobalt species, as suggested by H<sub>2</sub>-TPR analysis. Indeed, studying pure Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Z. Fan *et al.* proposed that Co<sup>3+</sup> ions are active sites for total formaldehyde oxidation [61]. Dioxygen can be activated over ceria oxygen vacancies [62]. Therefore, it can be proposed that Co<sup>3+</sup> may be reduced by HCHO into Co<sup>2+</sup>, while activated oxygen transforms Ce<sup>3+</sup> into Ce<sup>4+</sup>. A continuous oxygen transfer from CeO<sub>2</sub> to CoO could occur through the synergistic effect between CeO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> illustrated in **Scheme VI.S1**. The HCHO light-off curves for the Au/Ce and Au/CeCo catalysts are shown in **Figure VI.9A**. A remarkable HCHO oxidation activity improvement is observed when Au is added to the supports, full conversion being achieved at around 100 °C for all catalysts. For Au/CeO<sub>2</sub> samples, the two-fold gold content increase allows to raise the HCHO conversion into CO<sub>2</sub> from 20% to 90% at 25°C, respectively. Starting from 60°C, the difference in conversion is much less pronounced owing to the significant increase of HCHO oxidation in the temperature range 20-60°C in the presence of Au1.5/Ce catalyst (**Figure VI.9A**). The effect of gold loading in formaldehyde oxidation has already been addressed by several authors. Regardless of the support used, ZrO<sub>2</sub> [14], FeOx [13], CeO<sub>2</sub> [27], it is generally pointed out that increasing gold content results in catalytic performance enhancement in formaldehyde oxidation. The addition of slight amounts of Co (9 or 12 mol %) notably boosts the formaldehyde conversion of the Au/CeO<sub>2</sub> materials. The results are especially impressive using lower gold content (1.5 wt%) since 80% of HCHO conversion at 25°C is obtained for 1.5Au/CeCo9, while the unmodified 1.5Au/Ce catalyst achieved the same conversion at around 60°C. Lakshmanan *et al.* [62] shown that gold nanoparticles enhanced the oxygen storage capacity and the rate of oxygen exchange and promoted the activation of dioxygen by generating O<sub>2</sub><sup>2-</sup> species at the gold/ceria interface perimeter. This result is consistent with the observance of peroxy species (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) by Raman spectroscopy for 3Au/CeCox samples.



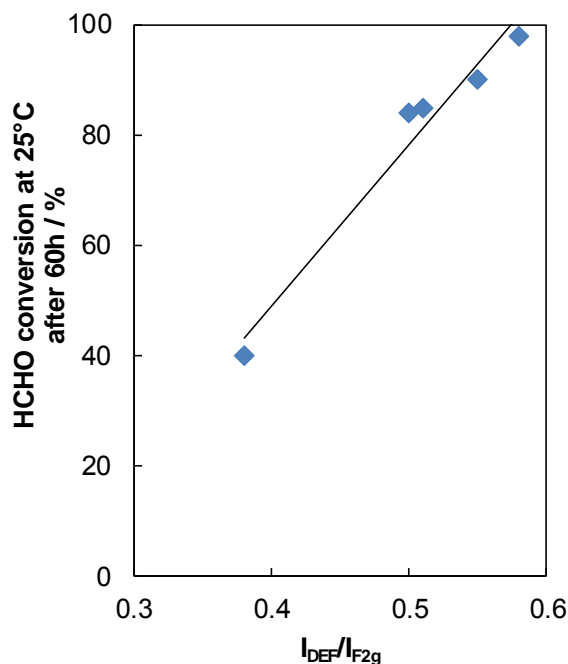
**Figure VI.9** HCHO conversion into CO<sub>2</sub> for the (a) 1.5Au/Ce ; (b) 1.5Au/CeCo9 ; (c) 3Au/Ce ; (d) 3Au/CeCo12 and (e) 3Au/CeCo9 catalysts  
(A) in function of the temperature (decreasing temperature) (B) at 25°C for 40h

The durability tests over Au related catalysts are shown in **Figure VI.9B**. It is observed an increase of the HCHO conversion in the first hours of the test, except for the 1.5Au/Ce catalyst, for which the conversion always increases with time but at a lower rate. This induction period can be related to the reactive desorption of chemically intermediate species resulting from the partial oxidation of HCHO such as formates. After that induction period, the HCHO conversion into CO<sub>2</sub> with time keeps rather stable or decreases to a less extent with time.

The HCHO conversion obtained at 40 h as a function of the Raman ratio  $I_{\text{DEF}}/I_{\text{F2g}}$  is displayed in **Figure VI.10**. It is found a linear increase of HCHO conversion as a function of  $I_{\text{DEF}}/I_{\text{F2g}}$  ratio. This clearly shows the beneficial role of oxygen vacancies in HCHO total oxidation. The beneficial role of cobalt in the formation of oxygen vacancies can be the cause of better activity. The increase of defects in ceria is highlighted by the increase of  $\text{Ce}^{3+}\text{O}_7\text{Vo}^{\circ\circ}$  entities (Raman analysis) and by the increasing amount of  $\text{Ce}^{3+}$  species in line with lower H<sub>2</sub> consumption amounts observed on H<sub>2</sub>-TPR by adding Co. It is well known that oxygen vacancies allow higher oxygen mobility and formation of oxygen active species that can improve oxidation of reaction intermediates. The direct correlation between HCHO

conversion into  $\text{CO}_2$  and the  $I_{\text{DEF}}/I_{\text{F2g}}$  Raman ratio clearly supports the fact that the amount of oxygen vacancy plays a critical role HCHO total oxidation.

The catalyst activity was compared in terms of activity expressed as  $\mu\text{mole}$  of HCHO converted into  $\text{CO}_2$  per second and per gram of Au, after 40h of testing. The data are compared to those obtained at  $t = 0$  h and are also listed in **Table VI.5**.



**Figure VI.10.** Variation of the HCHO conversion into  $\text{CO}_2$  at 25°C at  $t = 60\text{h}$  as a function of  $I_{\text{DEF}}/I_{\text{F2g}}$  Raman ratio

**Table VI.5** Catalytic results of HCHO oxidized at 25 °C

Catalysts	Activity* ( $\times 10^5 \text{ mol.s}^{-1}.\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$ )	
	t = 0	t = 40 h
1.5Au/Ce	0.09	0.15
3Au/Ce	0.16	0.19
1.5Au/CeCo9	0.29	0.39
3Au/CeCo9	0.12	0.22
3Au/CeCo12	0.15	0.22

\* activity measured at 25°C

## **VI) Conclusion**

The effect of Co incorporation into Au/CeO<sub>2</sub> based catalysts has been investigated by varying the Co and Au content. The catalytic performances in HCHO oxidation were herein discussed in line with the physico-chemical characterizations of the fresh catalysts. BET, XRD, Raman and TPR characterization performed on Au/Co-doped ceria catalysts suggested that cobalt is mostly as Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase, while no direct evidences of Co ions insertion into the CeO<sub>2</sub> lattice were found by XRD. A beneficial role of cobalt in the formation of oxygen vacancies directly connected to the Ce<sup>3+</sup> amount was evidenced by Raman and TPR. The oxygen vacancies formed play a double role in enhancing the HCHO catalytic activity of Au/Co-doped CeO<sub>2</sub> catalysts: Ce<sup>3+</sup> ions represent nucleation centers for the stabilization of active Au ionic species and, at the same time, gaseous oxygen is easily activated over such centers. The presence of close gold–ceria and cobalt-ceria interaction was further confirmed by ToF-SIMS studies, while no detection of Au<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Co<sub>z</sub><sup>±</sup> ions was observed ruling out some possible Au-Co contact.

### **Acknowledgments**

Leonarda Francesca Liotta thanks the University of Lille for the visiting professor position. This research is partially supported by a French-Italian project (PHC Galilée N°39624UG) and by an European Program INTERREG V France—Wallonie—Flanders (FEDER) (DepollutAir). Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche and Région Hauts-de-France are also acknowledged for supporting this work. The authors thank Jean-Charles Morin, Nicolas Nuns, Olivier Gardoll and Laurence Burylo for their contribution in Raman, ToF-SIMS, H<sub>2</sub>-TPR and XRD measurements.

## VII) Supplementary Information

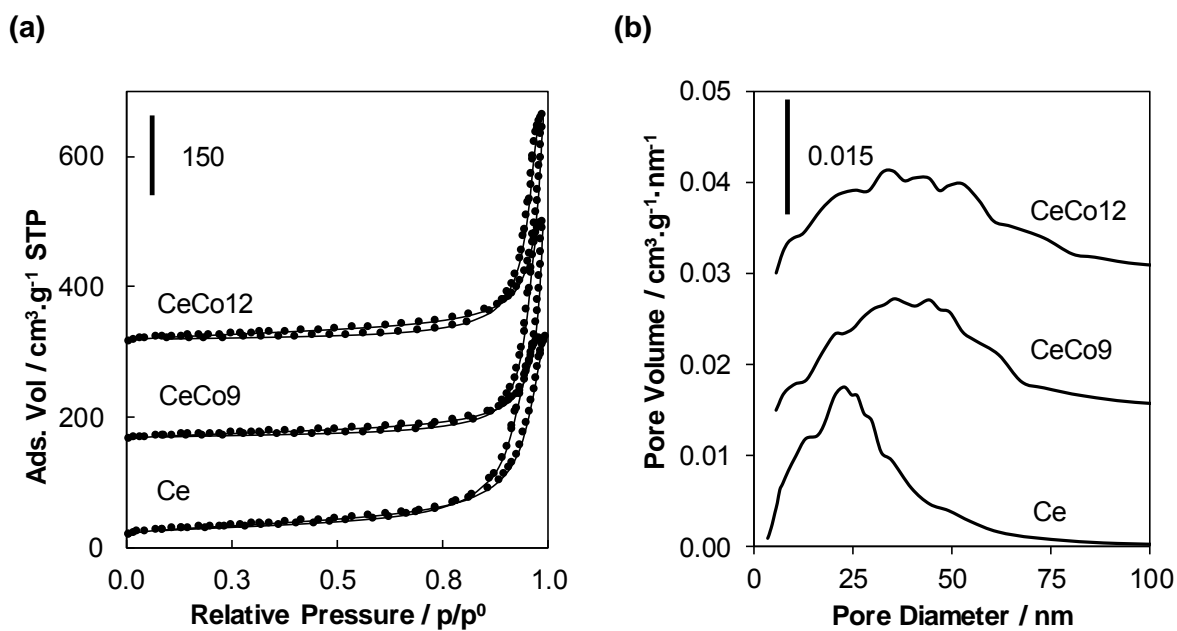


Figure VI.S1 : (a) BET Isotherms and (b) pore size distribution obtained for Ce and CeCO<sub>x</sub> samples

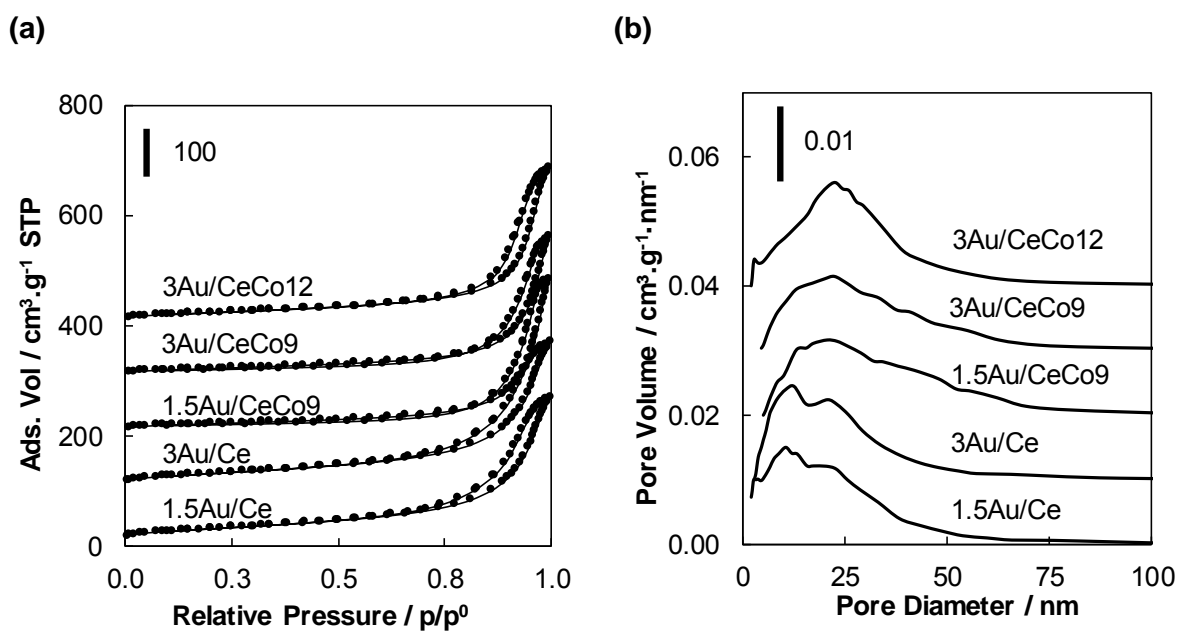
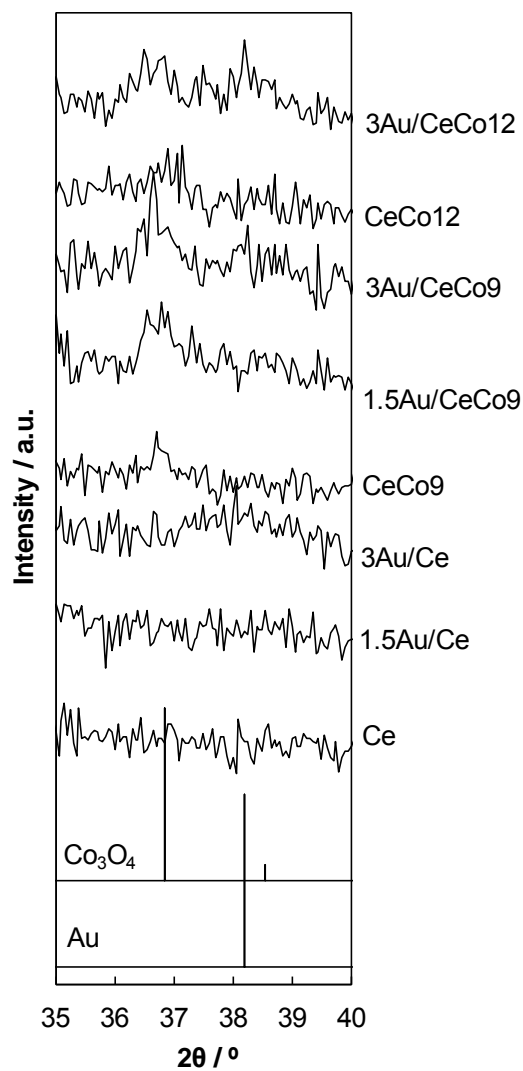
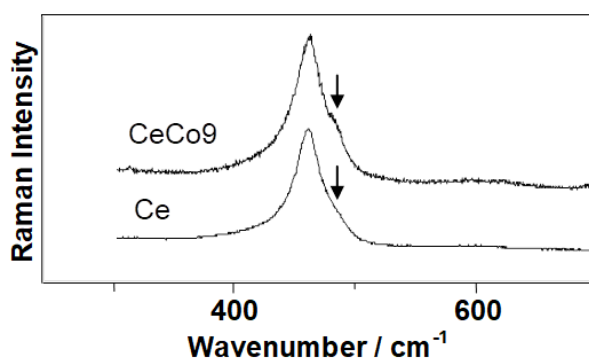


Figure VI.S2 : (a) BET Isotherms and (b) pore size distribution obtained for  $\gamma$ Au/CeCO<sub>x</sub> samples





**Figure VI.S3** : Zoom of XRD patterns of Ce, CeCox and yAu/CeCox samples between  $2\theta = 35^\circ$  and  $40^\circ$



**Figure VI.S4** : Micro Raman spectra of Ce and CeCo9 samples

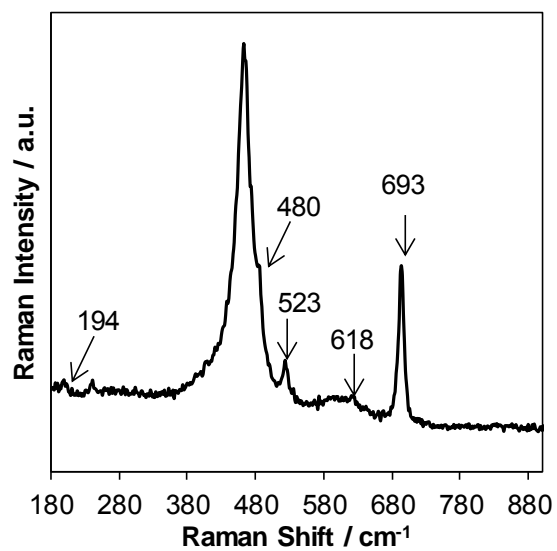


Figure VI.S5 : Micro Raman spectrum of CeCo<sub>9</sub> sample

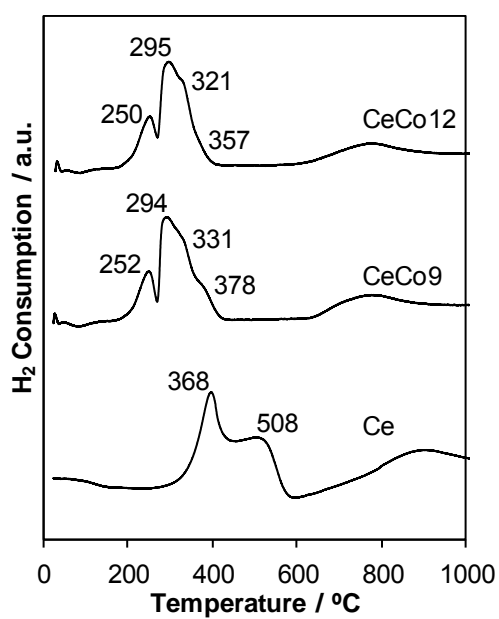


Figure VI.S6 : H<sub>2</sub>-TPR profiles of Ce and CeCox samples

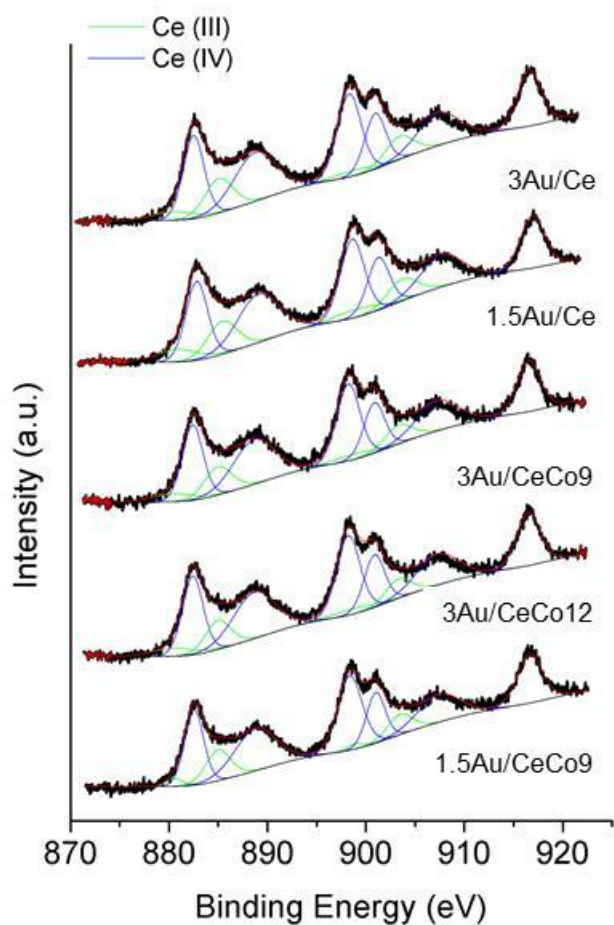


Figure VI.S7 : Ce3d XPS spectra for  $\gamma$ Au/CeCo $_x$

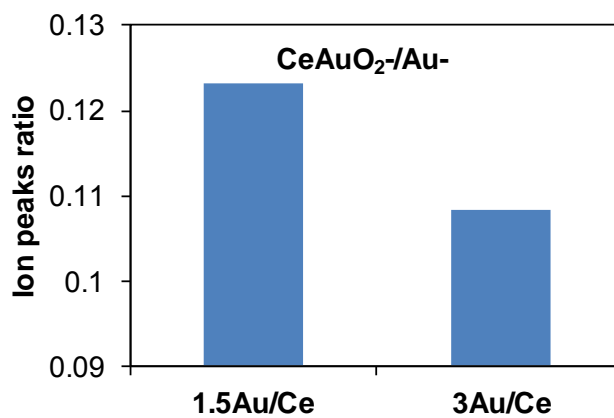
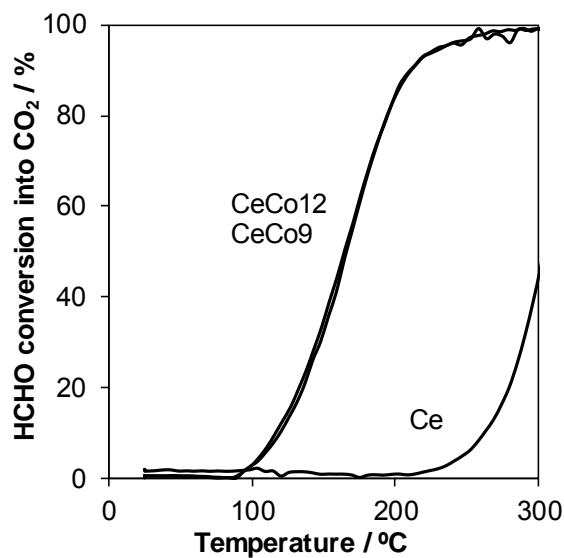
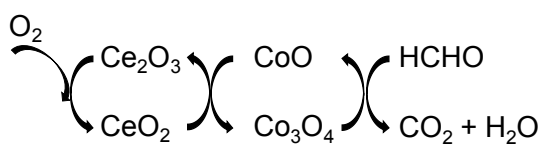


Figure VI.S8 : CeAuO $_2^-$ /Au $^-$  ratio of 1.5Au/Ce and 3Au/Ce

**Table VI.S1** : Intensity ratio extract from negative and positive ToF-SIMS analysis

	Ce	CeCo9	CeCo12	1.5Au/Ce	3Au/Ce	1.5Au/CeCo9	3Au/CeCo12
$\text{Cl}_{37}^- / \text{Total}$	0.0002	0.0174	0.0060	0.1054	0.0089	0.1884	0.0462
$\text{AuCl}_2^- / \text{Au}^-$	-	-	-	0.9665	0.0587	1.1876	0.1984
$\text{Au}_4^- / \text{Au}^-$	-	-	-	0.0065	0.0136	0.0090	0.0171
$\text{CoOCl}^- / \text{CoO}^-$	-	1.9035	0.2889	-	-	1.8714	0.7018
$\text{CeCl}_2^+ / \text{Ce}^+$	1.5004	0.0103	0.0130	0.0035	0.0231	0.0056	0.0138
$\text{CeOCl}^+ / \text{Ce}^+$	1.3645	0.0370	0.0689	0.0130	0.1100	0.0239	0.0632

**Figure VI.S9** : HCHO light-off curves for the CeCo and Ce supports**Scheme VI.S1** : Illustration of the possible synergistic effect between  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oxides for HCHO oxidation over  $\text{CeCo}_x$  catalysts

## VIII) References

- [1] IARC, Some industrial chemicals and dyestuffs, Vol. 29. In: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans., IARC (International Agency Res. Cancer). 29 (1982) 93.
- [2] J.Q. Torres, S. Royer, J.P. Bellat, J.M. Giraudon, J.F. Lamonier, Formaldehyde: Catalytic oxidation as a promising soft way of elimination, *ChemSusChem*. 6 (2013) 578–592. doi:10.1002/cssc.201200809.
- [3] G. Zhang, Y. Hong, W. He, Experimental study of factors affecting Pt-TiO<sub>2</sub> thermal catalytic oxidation of formaldehyde, *Indoor Built Environ*. 24 (2015) 138–144. doi:10.1177/1420326X14561131.
- [4] L. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, High-surface area mesoporous Pt/TiO<sub>2</sub> hollow chains for efficient formaldehyde decomposition at ambient temperature, *J. Hazard. Mater*. 301 (2016) 522–530. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.026.
- [5] H. Tan, J. Wang, S. Yu, K. Zhou, Support Morphology-Dependent Catalytic Activity of Pd/CeO<sub>2</sub> for Formaldehyde Oxidation, *Environ. Sci. Technol*. 49 (2015) 8675–8682. doi:10.1021/acs.est.5b01264.
- [6] G. Pang, D. Wang, Y. Zhang, C. Ma, Z. Hao, Catalytic activities and mechanism of formaldehyde oxidation over gold supported on MnO<sub>2</sub> microsphere catalysts at room temperature, *Front. Environ. Sci. Eng*. 10 (2016) 447–457. doi:10.1007/s11783-015-0808-8.
- [7] M. Haruta, Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *J. Catal*. 115 (1989) 301–309. doi:10.1016/0021-9517(89)90034-1.
- [8] B. Chen, X. Zhu, Y. Wang, L. Yu, C. Shi, Gold stabilized on various oxide supports catalyzing formaldehyde oxidation at room temperature, *Chinese J. Catal*. 37 (2016) 1729–1737. doi:10.1016/S1872-2067(16)62470-1.
- [9] S. Scirè, L.F. Liotta, Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds, *Appl. Catal. B Environ*. 125 (2012) 222–246. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.047.
- [10] Z. Tang, W. Zhang, Y. Li, Z. Huang, H. Guo, F. Wu, J. Li, Gold catalysts supported on nanosized iron oxide for low-temperature oxidation of carbon monoxide and formaldehyde, *Appl. Surf. Sci*. 364 (2016) 75–80. doi:10.1016/j.apsusc.2015.12.112.
- [11] B.-B. Chen, X.-B. Zhu, Y.-D. Wang, L.-M. Yu, J.-Q. Lu, C. Shi, Nano-sized gold particles dispersed on HZSM-5 and SiO<sub>2</sub> substrates for catalytic oxidation of HCHO, *Catal. Today*. 281 (2017) 512–519. doi:10.1016/j.cattod.2016.06.023.
- [12] B.B. Chen, C. Shi, M. Crocker, Y. Wang, A.M. Zhu, Catalytic removal of formaldehyde at room temperature over supported gold catalysts, *Appl. Catal. B Environ*. 132–133 (2013) 245–255. doi:10.1016/j.apcatb.2012.11.028.
- [13] C. Li, Y. Shen, M. Jia, S. Sheng, M.O. Adebajo, H. Zhu, Catalytic combustion of formaldehyde on gold/iron-oxide catalysts, *Catal. Commun*. 9 (2008) 355–361. doi:10.1016/j.catcom.2007.06.020.
- [14] Y.C. Hong, K.Q. Sun, K.H. Han, G. Liu, B.Q. Xu, Comparison of catalytic combustion of carbon monoxide and formaldehyde over Au/ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Catal. Today*. 158 (2010) 415–422. doi:10.1016/j.cattod.2010.05.017.
- [15] Y. Shen, X. Yang, Y. Wang, Y. Zhang, H. Zhu, L. Gao, M. Jia, The states of gold species in CeO<sub>2</sub> supported gold catalyst for formaldehyde oxidation, *Appl. Catal. B Environ*. 79 (2008) 142–148. doi:10.1016/j.apcatb.2007.09.042.
- [16] Y. Wang, B.B. Chen, M. Crocker, Y.J. Zhang, X.B. Zhu, C. Shi, Understanding on the origins of hydroxyapatite stabilized gold nanoparticles as high-efficiency catalysts for formaldehyde and benzene oxidation, *Catal. Commun*. 59 (2015) 195–200. doi:10.1016/j.catcom.2014.10.028.
- [17] C. Ma, G. Pang, G. He, Y. Li, C. He, Z. Hao, Layered sphere-shaped TiO<sub>2</sub> capped with gold nanoparticles on structural defects and their catalysis of formaldehyde oxidation, *J. Environ. Sci. (China)*. 39 (2016) 77–85. doi:10.1016/j.jes.2015.12.004.
- [18] B. Bing Chen, X. Bing Zhu, M. Crocker, Y. Wang, C. Shi, FeOx-supported gold catalysts for catalytic removal of formaldehyde at room temperature, *Appl. Catal. B Environ*. 154–155 (2014) 73–81. doi:10.1016/j.apcatb.2014.02.009.

- [19] M. Jia, Y. Shen, C. Li, Z. Bao, S. Sheng, Effect of supports on the gold catalyst activity for catalytic combustion of CO and HCHO, *Catal. Letters*. 99 (2005) 235–239. doi:10.1007/s10562-005-2129-1.
- [20] M. Jing, W. Song, L. Chen, S. Ma, J. Deng, H. Zheng, Y. Li, J. Liu, Z. Zhao, Density Functional Theory Study of the Formaldehyde Catalytic Oxidation Mechanism on a Au-Doped CeO<sub>2</sub> (111) Surface, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 438–448. doi:10.1021/acs.jpcc.7b09276.
- [21] C.T. Campbell, C.H.F. Peden, Oxygen Vacancies and Catalysis on Ceria Surfaces, *Science* (80-. ). 713 (2013). doi:10.1126/science.1113955.
- [22] R. Brezny, T. Egami, E. Mamontov, S. Tyagi, M. Koranne, Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia, *J. Phys. Chem. B*. 104 (2002) 11110–11116. doi:10.1021/jp0023011.
- [23] T.X.T. Sayle, S.C. Parker, C.R.A. Catlow, The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide, *Surf. Sci*. 316 (1994) 329–336. doi:10.1016/0039-6028(94)91225-4.
- [24] X. Liu, K. Zhou, L. Wang, B. Wang, Y. Li, Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3140–3141. doi:10.1021/ja808433d.
- [25] B. Liu, C. Li, Y. Zhang, Y. Liu, W. Hu, Q. Wang, L. Han, J. Zhang, Investigation of catalytic mechanism of formaldehyde oxidation over three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 111–112 (2012) 467–475. doi:10.1016/j.apcatb.2011.10.036.
- [26] Y. Liu, B. Liu, Q. Wang, C. Li, W. Hu, Y. Liu, P. Jing, W. Zhao, J. Zhang, Three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts with mesoporous walls for enhanced CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich gases, *J. Catal.* 296 (2012) 65–76. doi:10.1016/j.jcat.2012.09.003.
- [27] J. Zhang, Y. Jin, C. Li, Y. Shen, L. Han, Z. Hu, X. Di, Z. Liu, Creation of three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO<sub>2</sub> catalysts with controlled pore sizes and their enhanced catalytic performance for formaldehyde oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 11–20. doi:10.1016/j.apcatb.2009.05.001.
- [28] Q. Xu, W. Lei, X. Li, X. Qi, J. Yu, G. Liu, J. Wang, P. Zhang, Efficient Removal of Formaldehyde by Nanosized Gold on Well-Defined CeO<sub>2</sub> Nanorods at Room Temperature, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 9702–9708. doi:10.1021/es5019477.
- [29] H.F. Li, N. Zhang, P. Chen, M.F. Luo, J.Q. Lu, High surface area Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for low temperature formaldehyde oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 110 (2011) 279–285. doi:10.1016/j.apcatb.2011.09.013.
- [30] C. Ma, D. Wang, W. Xue, B. Dou, H. Wang, Z. Hao, Investigation of Formaldehyde Oxidation over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> and Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> Catalysts at Room Temperature: Effective Removal and Determination of Reaction Mechanism, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 3628–3634. doi:10.1021/es104146v.
- [31] B. Liu, Y. Liu, C. Li, W. Hu, P. Jing, Q. Wang, J. Zhang, Three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts with nanoporous walls for enhanced catalytic oxidation of formaldehyde, *Appl. Catal. B Environ.* 127 (2012) 47–58. doi:10.1016/j.apcatb.2012.08.005.
- [32] M.N. Revoy, R.W.J. Scott, A.P. Grosvenor, Ceria Nanocubes: Dependence of the Electronic Structure on Synthetic and Experimental Conditions, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 10095–10105. doi:10.1021/jp3124814.
- [33] O.H. Laguna, F.R. Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Gold supported on metal-doped ceria catalysts (M = Zr, Zn and Fe) for the preferential oxidation of CO (PROX), *J. Catal.* 276 (2010) 360–370. doi:10.1016/j.jcat.2010.09.027.
- [34] S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, K. Tahira, A. Yoshida, R. Li, S. Yin, T. Sato, Synthesis and UV-shielding properties of metal oxide doped ceria via soft solution chemical processes, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 1003–1008. doi:10.1016/S1466-6049(01)00198-2.
- [35] Y.A.S. Khadar, A. Balamurugan, V.P. Devarajan, R. Subramanian, S.D. Kumar, Synthesis, characterization and antibacterial activity of cobalt doped cerium oxide (CeO<sub>2</sub>:Co) nanoparticles by using hydrothermal method, *Integr. Med. Res.* (2018) 1–8. doi:10.1016/j.jmrt.2017.12.005.
- [36] S. Akram, Z. Wang, L. Chen, Q. Wang, G. Shen, N. Han, Y. Chen, G. Ge, Low-temperature efficient degradation of ethyl acetate catalyzed by lattice-doped CeO<sub>2</sub>-CoO<sub>x</sub> nanocomposites, *Catal. Commun.* 73 (2016) 123–127. doi:10.1016/j.catcom.2015.10.024.
- [37] N.S. Arul, D.M. Pao, C. Chen, Enhanced photocatalytic activity of cobalt-doped CeO<sub>2</sub> nanorods, *J. Sol-*

- Gel Sci. Technol. (2012) 515–523. doi:10.1007/s10971-012-2883-7.
- [38] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A*. 32 (1976) 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551.
- [39] W.E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdi, F.A. Al-Agel, E. Al-Arfaj, F.S. Shokr, S.A. Al-Gahtany, A. Alshahrie, O. Jalled, L.M. Bronstein, G.W. Beall, Structural, magnetic and optical properties of a dilute magnetic semiconductor based on Ce<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thin film grown on LaAlO<sub>3</sub>, *Mater. Res. Bull.* 72 (2015) 154–159. doi:10.1016/j.materresbull.2015.07.044.
- [40] R. Murugan, G. Vijayaprasath, T. Mahalingam, G. Ravi, Defect induced magnetic transition in Co doped CeO<sub>2</sub> sputtered thin films, *Ceram. Int.* 42 (2016) 11724–11731. doi:10.1016/j.ceramint.2016.04.091.
- [41] L.U. Suhong, W. Fan, C. Canchang, H. Fenglin, L.I. Kelun, Catalytic oxidation of formaldehyde over CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts, *J. Rare Earths*. 35 (2017) 867–874. doi:10.1016/S1002-0721(17)60988-8.
- [42] J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, I.P. Herman, Size-dependent properties of CeO<sub>2</sub>-y nanoparticles as studied by Raman scattering, *Phys. Rev. B*. 64 (2001) 245407. doi:10.1103/PhysRevB.64.245407.
- [43] J. Guzman, S. Carretin, A. Corma, Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3286–3287. doi:10.1021/ja043752s.
- [44] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber, Raman and x-ray studies of Ce<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2435–2441. doi:10.1063/1.357593.
- [45] T. Taniguchi, T. Watanabe, N. Sugiyama, A.K. Subramani, H. Wagata, N. Matsushita, M. Yoshimura, Identifying defects in ceria-based nanocrystals by UV resonance Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 19789–19793. doi:10.1021/jp9049457.
- [46] Z. Wu, M. Li, J. Howe, H.M. Meyer, S.H. Overbury, Probing Defect Sites on CeO<sub>2</sub> Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes by Raman Spectroscopy and O<sub>2</sub> Adsorption †, *Langmuir*. 26 (2010) 16595–16606. doi:10.1021/la101723w.
- [47] C. Schilling, A. Hofmann, C. Hess, M.V. Ganduglia-Pirovano, Raman Spectra of Polycrystalline CeO<sub>2</sub>: A Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 20834–20849. doi:10.1021/acs.jpcc.7b06643.
- [48] V.G. Hadjiev, M.N. Iliev, I. V Vergilov, The Raman spectra of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *J. Phys. C Solid State Phys.* 21 (1988) L199–L201. doi:10.1088/0022-3719/21/7/007.
- [49] Y. Lee, G. He, A.J. Akey, R. Si, M. Flytzani-stefanopoulos, I.P. Herman, Raman Analysis of Mode Softening in Nanoparticle CeO<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 12952–12955.
- [50] Y. Liu, B. Liu, Y. Liu, Q. Wang, W. Hu, P. Jing, L. Liu, S. Yu, J. Zhang, Improvement of catalytic performance of preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gases on three-dimensionally ordered macro- and meso-porous Pt-Au/CeO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 615–625. doi:10.1016/j.apcatb.2013.06.002.
- [51] S.S.-Y. Lin, D.H. Kim, M.H. Engelhard, S.Y. Ha, Water-induced formation of cobalt oxides over supported cobalt/ceria-zirconia catalysts under ethanol-steam conditions, *J. Catal.* 273 (2010) 229–235. doi:10.1016/j.jcat.2010.05.016.
- [52] P. Gawade, B. Bayram, A.M.C. Alexander, U.S. Ozkan, Preferential oxidation of CO (PROX) over CoO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading, *Appl. Catal. B Environ.* 128 (2012) 21–30. doi:10.1016/j.apcatb.2012.06.032.
- [53] J.Y. Luo, M. Meng, X. Li, X.G. Li, Y.Q. Zha, T.D. Hu, Y.N. Xie, J. Zhang, Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> and Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation, *J. Catal.* 254 (2008) 310–324. doi:10.1016/j.jcat.2008.01.007.
- [54] J. Dou, Y. Tang, L. Nie, C.M. Andolina, X. Zhang, S. House, Y. Li, J. Yang, F. (Feng) Tao, Complete Oxidation of Methane on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> Nanocomposite: A Synergic Effect, *Catal. Today*. 311 (2018) 48–55. doi:10.1016/j.cattod.2017.12.027.
- [55] Y. Yao, L.L. Gu, W. Jiang, H.C. Sun, Q. Su, J. Zhao, W.J. Ji, C.T. Au, Enhanced low temperature CO oxidation by pretreatment: speciality of the Au–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxide interfacial structures, *Catal. Sci. Technol.* 6

- (2016) 2349–2360. doi:10.1039/C5CY01351H.
- [56] P. Burroughs, A. Hamnett, A.F. Orchard, G. Thornton, Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 1686. doi:10.1039/dt9760001686.
- [57] E.J. Preisler, O.J. Marsh, R.A. Beach, T.C. McGill, Stability of cerium oxide on silicon studied by x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 19 (2001) 1611. doi:10.1116/1.1387464.
- [58] L.T. Weng, Advances in the surface characterization of heterogeneous catalysts using ToF-SIMS, *Appl. Catal. A Gen.* 474 (2014) 203–210. doi:10.1016/j.apcata.2013.08.029.
- [59] L. Fu, N.Q. Wu, J.H. Yang, F. Qu, D.L. Johnson, M.C. Kung, H.H. Kung, V.P. Dravid, Direct evidence of oxidized gold on supported gold catalysts, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 3704–3706. doi:10.1021/jp045117e.
- [60] I. Dobrosz-Gómez, I. Kocemba, J.M. Rynkowski, Factors influencing structure and catalytic activity of Au/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts in CO oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 83–97. doi:10.1016/j.apcatb.2008.09.028.
- [61] Z. Fan, W. Fang, Z. Zhang, M. Chen, W. Shangguan, Highly active rod-like Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for the formaldehyde oxidation reaction, *Catal. Commun.* 103 (2018) 10–14. doi:10.1016/j.catcom.2017.09.003.
- [62] P. Lakshmanan, F. Averseng, N. Bion, L. Delannoy, J.M. Tatibouët, C. Louis, Understanding of the oxygen activation on ceria- and ceria/alumina- supported gold catalysts: A study combining <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O isotopic exchange and EPR spectroscopy, *Gold Bull.* 46 (2013) 233–242. doi:10.1007/s13404-013-0103-z.





## Conclusions

Ces travaux s'inscrivent dans la continuité du projet CORTEA soutenu par l'ADEME qui a pour objectif de développer des procédés peu onéreux pour l'élimination de composés organiques volatils. Les travaux du chapitre VI ont été possibles grâce au PHC Galilé « AirOr - - Dépollution de l'air en présence de catalyseur à base d'or pour un traitement plus économe en énergie » n°39624UG.

Il a été montré qu'il est possible d'oxyder le formaldéhyde à température ambiante à la fois à partir de l'étude bibliographique avec des métaux nobles et avec le dernier chapitre présentant des matériaux Au/Ce-Co. Les métaux utilisés ici sont des métaux précieux et sont donc très onéreux. Synthétiser des matériaux peu onéreux avec de bonnes performances catalytiques est donc un challenge important pour la dépollution de l'air intérieur.

L'objectif de cette thèse a été le développement de matériaux catalytiques à base d'oxyde de métaux de transitions (oxydes de manganèse) supportés sur un matériau mésoporeux ordonnés (silice SBA-15) afin de promouvoir l'oxydation du formaldéhyde à basse température.

Le troisième chapitre présente la synthèse de composite MnOx/SBA-15 par une nouvelle voie de synthèse originale : l'infiltration à l'état fondu. Cette nouvelle méthode est une méthode sans solvant qui permet une grande dispersion des particules à l'intérieur des canaux ordonnés de la silice. Différents paramètres de synthèses ont été étudiés tels que la température de calcination finale, la teneur en Mn et la présence de l'agent structurant de la silice pendant l'infiltration. Le catalyseur optimal, avec une élimination totale du HCHO à 170°C, est un catalyseur avec 20% massique en manganèse, calciné à 300°C sans surfactant durant l'infiltration. L'ajout de ce surfactant permet d'infiltrer une plus grande quantité de manganèse dans la silice et donc d'augmenter la dispersion des particules de manganèse. Cependant en raison d'un faible degré d'oxydation du Mn (phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> avec le surfactant contre MnO<sub>2</sub> sans surfactant), les catalyseurs obtenus par cette méthode d'infiltration ne présentent pas une activité optimale dans l'oxydation catalytique du formaldéhyde. Ceci est attribué à la présence du surfactant pendant la calcination de l'échantillon qui place celui-ci en milieu plus réducteur. Il serait donc intéressant de combiner la grande dispersion des particules obtenue avec le maintien du surfactant tout en ayant des espèces manganèse avec un plus haut degré d'oxydation. Pour cela deux pistes ont été explorées : (1) retirer une partie du surfactant avant l'infiltration du manganèse, (2) réoxyder les particules déjà infiltrées.

## Conclusions et Perspectives

Les chapitres IV et V sont donc associés à l'étude de ces deux pistes.

Le chapitre IV présente deux types d'extraction du surfactant (Soxhlet et assistée par ultrasons). L'extraction partielle est possible avec de l'éthanol ou du méthanol et les matériaux qui en découlent sont utilisés pour y infiltrer les espèces manganèses par la méthode d'infiltration à l'état fondu. Les matériaux résultants présentent des particules sous forme de long tube de manganèse infiltrés dans la porosité ainsi qu'un réseau microporeux plus développé que les échantillons présentés dans le chapitre III. Les échantillons présentent aussi un degré d'oxydation plus important comparé aux échantillons synthétisés avec une quantité importante de surfactant (DOM du Mn = 3,2 contre 2,7 avec un support non-calciné). Cependant malgré l'amélioration du réseau microporeux et du degré d'oxydation moyen du manganèse, les propriétés catalytiques sont aux mieux équivalentes aux catalyseurs obtenus à partir d'un support calciné.

La stabilité de ces matériaux a aussi été déterminée. Une stabilité plus importante a été obtenue pour les catalyseurs avec des espèces confinées pour des températures élevées (170°C). Cependant, à plus faible température (130°C), les catalyseurs se désactivent, principalement par réduction du manganèse et la saturation de surface du manganèse par les formiates. Les tests de stabilité en condition humide ont révélé une meilleure stabilité de nos catalyseurs en présence d'eau. Ceci a été expliqué par la capacité de former des espèces hydroxyles à la surface du catalyseur par réaction entre l'eau et les oxygènes de surface. Ces hydroxyles facilitent l'oxydation des intermédiaires réactionnels pour former de l'eau et du CO<sub>2</sub>.

Le cinquième chapitre présente la deuxième piste envisagée dans le but d'obtenir des particules à haut degré d'oxydation dispersées et infiltrées dans la porosité. Pour cela l'oxydation des particules très dispersées de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> au sein de la silice par l'acide nitrique a été étudiée. Le caractère ordonné de la silice SBA-15 est conservé après le traitement acide. Ce traitement permet la réaction de dismutation du Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en MnO<sub>2</sub> et en Mn<sup>2+</sup>. Une forte diminution de la teneur en manganèse est observée après le traitement acide, attestant de la réaction de dismutation. Le traitement acide augmente fortement les propriétés texturales des matériaux, libérant entièrement la porosité précédemment partiellement bouchée par le Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. L'augmentation du degré d'oxydation moyen est aussi observée par diffraction des rayons X, réduction en température programmée et spectroscopie de photoélectron X. Cependant, comme dans le chapitre précédent, la phase MnO<sub>2</sub> n'est pas obtenue. Un mélange de Mn<sup>4+</sup> et Mn<sup>2+</sup> est proposé avec l'analyse du Mn 2p en SPX conduisant à la phase Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Après ce traitement acide, les échantillons présentent une activité catalytique nettement supérieure aux catalyseurs avant traitement acide. De plus, les catalyseurs traités

présentent des résultats catalytiques similaires au catalyseur présentant la phase  $\text{MnO}_2$  malgré la plus faible teneur en manganèse.

## Perspectives

La calcination des matériaux a été réalisée dans un four à moufle sous air statique. Une étude sur la calcination sous flux d'oxygène serait intéressante. L'apport plus important d'oxygène pourrait permettre d'obtenir une phase de manganèse plus oxydé en utilisant des supports contenant du surfactant.

Un aspect qui n'a pas été abordé dans cette thèse est la capacité d'adsorption du formaldéhyde par l'échantillon. La création de matériaux bifonctionnels, à la fois adsorbant et catalyseur peut être envisagé. Ainsi l'adsorption du formaldéhyde peu s'effectuer à température ambiante jusqu'à saturation des fonctions absorbantes puis un traitement à plus haute température en circuit fermé permettrait de transformer le formaldéhyde en dioxyde de carbone et eau grâce aux fonctions catalytiques des oxydes de manganèse. Le support SBA-15, grâce à d'importantes propriétés texturales, est un support idéal pour envisager ce type de matériaux. Le greffage d'amine a déjà été réalisé sur des supports SBA-15 et une importante amélioration des propriétés d'adsorption du formaldéhyde a été observée. Réussir à greffer des fonctions aminées à la surface du catalyseur et y combiner des espèces d'oxydes de manganèse dispersées dans le support peut être envisagé pour de telles applications.

Dans le chapitre IV, la formation de nanotubes de manganèse infiltrés dans le support a été mise en évidence. L'intérêt des nanotubes de manganèse a déjà été montré dans plusieurs réactions. Ainsi utiliser la silice SBA-15 comme gabarit organique pour former des nanotubes de manganèse est donc envisageable. Le retrait de la silice peut s'effectuer grâce à un traitement basique avec NaOH par exemple. Il serait d'autant plus intéressant d'utiliser cette base, car le dopage au sodium sur des oxydes de manganèse est bénéfique pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde, car il permet d'accroître la concentration d'hydroxyle de surface actif. En effet, comme le dopage au sodium pour des matériaux à base de Pt, l'ajout de Na permet d'accroître la concentration d'hydroxyle de surface, bénéfique à la réaction d'oxydation du formaldéhyde. Ainsi, avec un seul traitement, la formation de nanotube d'oxyde de manganèse dopé au sodium serait réalisée avec un intérêt particulier pour l'oxydation catalytique du formaldéhyde.



## **Annexe :**

---

**Optimisation des propriétés structurales, texturales  
et redox de composites Mn/SiO<sub>2</sub> préparés par  
infiltration de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à l'état fondu au sein d'un  
support SBA-15 non calciné : application à  
l'oxydation totale du formaldéhyde**

---

## ***I) Introduction générale***

Dans le chapitre III, il a été démontré l'avantage d'utiliser un support SBA-15 non calciné pour l'obtention d'un composite Mn-SBA-15 calciné dont les espèces  $Mn_3O_4$  sont très bien dispersées et localisées dans les mésopores de la silice.

Les choix de la température de calcination (300°C), de la teneur en Mn (20% en poids) et du temps d'infiltration (12 jours) sont en fait issus d'une étude complète de l'influence de ces différents paramètres sur les propriétés structurales, texturales, redox et catalytiques de composites Mn/SBA15. Cette annexe reprend les résultats et discussions de cette étude et s'articule en 3 parties :

- Etude la température de calcination finale du composite Mn-SBA-15
- Etude de la teneur en Mn dans le composite Mn-SBA-15 calciné à 300°C
- Effet du temps de traitement hydrothermal pour la préparation du composite Mn(20%)-SBA-15 calciné à 300°C

## ***II) Résultats et discussion***

### **II.1) Etude de la température de calcination finale du composite Mn-SBA-15**

#### *II.1.1) Analyse thermique sous flux d'air*

Une analyse thermique d'échantillons non calcinés a tout d'abord été effectuée afin d'essayer de définir les températures de calcination possibles pour les composites Mn-SBA-15.

Les courbes obtenues par ATD-ATG sous air du support SBA-15 non calciné sont regroupées sur la **Figure ann.1**. La faible perte de masse enregistrée en dessous de 150°C peut être attribuée à l'élimination d'eau physisorbée au sein de la silice [1] [2] [3]. L'importante perte de masse enregistrée entre 150 et 300°C (40% massique du composé) s'explique par la décomposition du surfactant et plus précisément par son oxydation. En effet la perte de masse s'accompagne d'un brusque changement de température qui peut être visualisée par un pic exothermique (signal ATD) généralement observé au cours de l'oxydation de matrices carbonées [4]. Au-delà de 300°C, une perte de masse continue est observée et peut être attribuée à la décomposition des silanols de surface [5].

Afin de voir l'influence de la présence de manganèse, la même étude thermique sous air a été réalisée sur un échantillon de SBA-15 non calciné (M1a) et infiltré (temps d'infiltration de 12 jours) par du manganèse (20% massique) (**Figure ann.2**). La première perte de masse

enregistrée pour l'échantillon 20Mn-MIa non calciné est plus importante (environ 5%) que celle obtenue pour SBA-15 non calciné. Ce résultat peut s'expliquer à la fois par l'élimination de l'eau physisorbée sur la silice et de l'eau des nitrates de manganèse. L'échantillon est vraisemblablement partiellement déshydraté avant l'analyse thermique puisqu'une perte de 11% était attendue pour la déshydratation du précurseur infiltré ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ). La perte de masse liée à l'oxydation du surfactant s'étend sur une gamme de température plus large (150-350°C) et est d'environ 45%. Le signal ATD qui accompagne la perte de masse se présente sous la forme de deux pics exothermiques (**Figure ann.2**) qui pourraient s'expliquer par l'oxydation du surfactant en deux étapes en raison de la présence de Mn. Le premier pic à 200°C pourrait correspondre à l'oxydation du surfactant libre alors que le deuxième pourrait être attribué à l'oxydation du surfactant retardée par la présence de manganèse. Cependant il est bien établi que la décomposition du nitrate de manganèse est une réaction endothermique et que cette dernière se déroule dans la même gamme de température (~250°C) [6] [7]. Ainsi la présence des deux pics « exothermiques » pourrait s'expliquer par la superposition d'un pic exothermique plus large (oxydation du surfactant) avec un pic endothermique (décomposition des nitrates de manganèse) dont le minimum se situe aux alentours de 240°C (**Figure ann.2**).

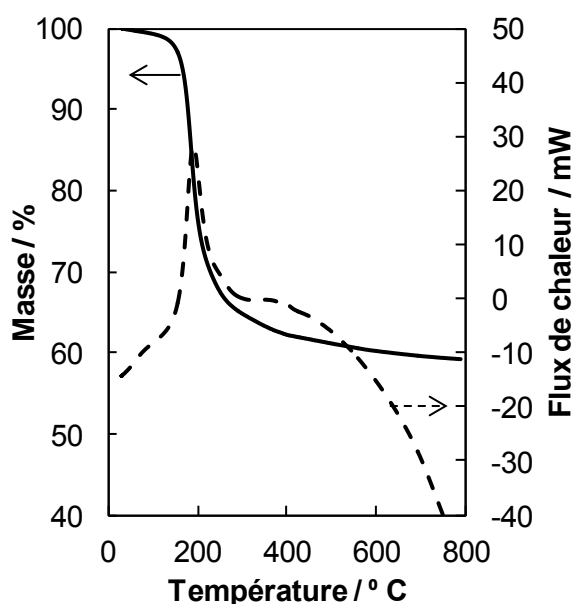


Figure ann.1 : ATD-ATG du support SBA-15 non calciné

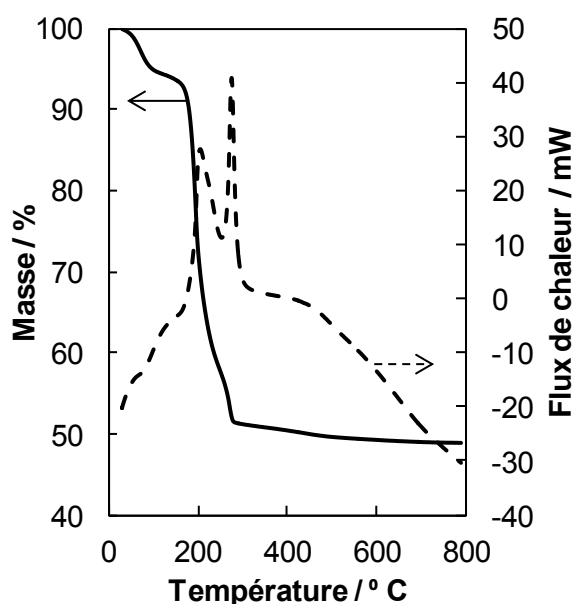


Figure ann.2 : ATD-ATG de l'échantillon 20Mn-MIa non calciné

A partir de cette étude thermique, nous avons décidé de calciner sous air les composites Mn-SBA-15 à 200°C ou 300°C en maintenant cette température suffisamment longtemps pour espérer une élimination efficace du surfactant. Ainsi un échantillon contenant 20% en poids de manganèse infiltré pendant 12 jours dans un support non calciné de SBA-15 (MIa),



a été calciné sous air statique à 200°C ou 300°C ( $1,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) avec un palier de 6 heures à la température désirée. Dans la suite de ce travail, les deux échantillons 20Mn-MIa-200 et 20Mn-MIa-300 ont été caractérisés par diffraction de rayons X, physisorption de  $\text{N}_2$  et réduction en température programmée sous  $\text{H}_2$  et testés dans la réaction d'oxydation totale du formaldéhyde.

### II.1.2) Diffraction de rayons X

La **Figure ann.3** reprend les diffractogrammes de rayons X des échantillons 20Mn-MIa-200 et 20Mn-MIa-300. Le pic large entre 20 et 30° est associé à la présence d'un ordre à courte distance dans la silice amorphe. La présence de la phase cristalline  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Hausmannite (JCPDS 80-0382) est observée et la taille moyenne des cristallites de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  est d'environ 9 nm, quelle que soit la température de calcination. Ainsi la température de calcination 200 ou 300°C ne semble pas affecter les propriétés structurales des échantillons.

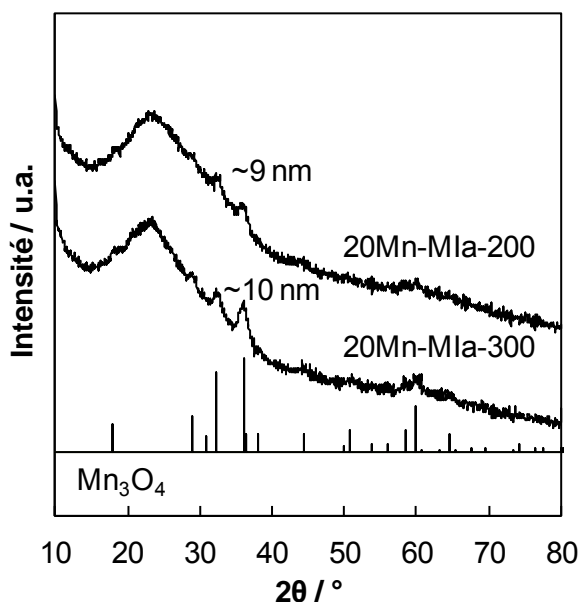


Figure ann.3 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons 20Mn-MIa-200 et 20Mn-MIa-300

### II.1.3) Physisorption de diazote

La **Figure ann.4** représente les courbes de physisorption de diazote obtenues pour les échantillons 20Mn-MIa-200 et 20Mn-MIa-300. Les allures des courbes pour les deux échantillons sont similaires. Les isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérèse de type H1. Cependant cette dernière s'élargit au cours de la désorption pour des valeurs de  $P/P^0$  comprises entre 0,45 et 0,6. Ce phénomène a déjà été observé et peut s'expliquer par la création de pores en forme de bouteille d'encre. Ce type de pores peut être obtenu par bouchage partiel et/ou total des mésopores par le manganèse infiltré [8]. En effet le diazote contenu dans ces pores désorbera *via* des pores de plus petites tailles (forte restriction des

mésopores et/ou microspores des murs) à une pression plus faible et nous observerons la boucle d'hystérèse élargie [9]. Ainsi la distribution poreuse est bimodale centrée sur 5 nm (restriction des mésopores et/ou microspores) et 7 nm (taille des mésopores) pour les deux échantillons (**Figure ann.4**). La température de calcination, 200 ou 300°C, ne semble donc pas influencer sur la distribution du manganèse qui semble infiltré dans une partie des mésopores de la silice. L'échantillon 20Mn-MIa-300 possède sur une surface microporeuse d'environ 147 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour une surface spécifique totale de 564 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (**Tableau ann.1**). Cependant il n'a pas été possible de calculer la surface et le volume microporeux pour 20Mn-MIa-200, ce qui sous-entend une absence de microporosité pour cet échantillon. Ce résultat pourrait s'expliquer par une décomposition incomplète de l'agent directeur de structure (P123) à la température de 200°C. En effet B. Dragoi *et al.* ont proposé que l'agent directeur de structure bloquait partiellement les pores entre les murs de la silice et donc les microspores de SBA-15 [10].

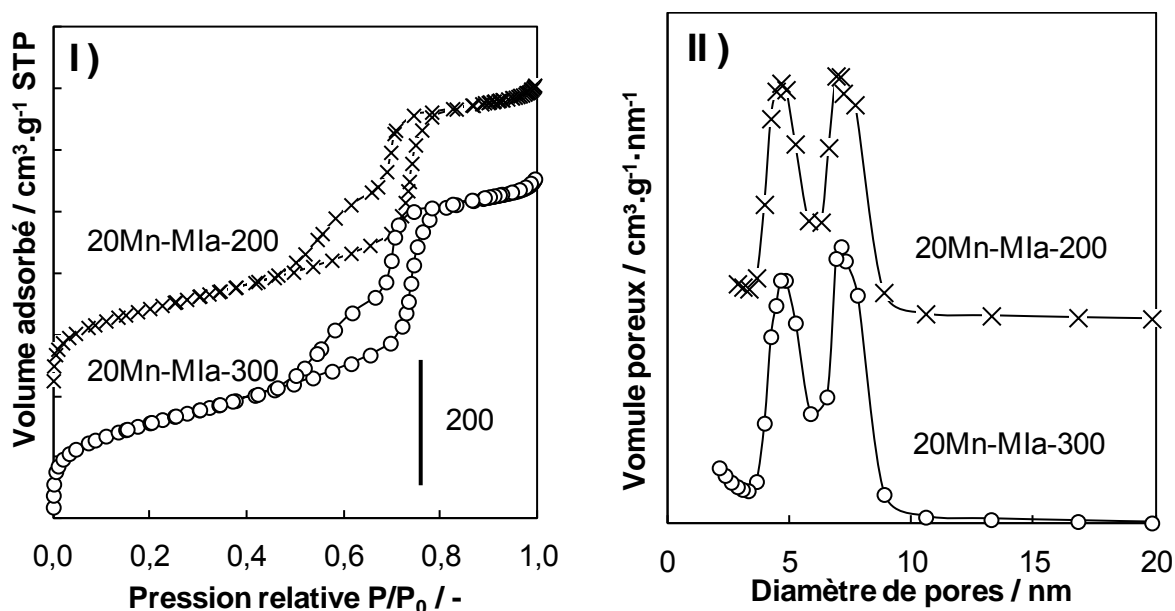


Figure ann.4 : I) Isothermes de physisorption de N<sub>2</sub> (décalage en ordonnée de 200 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour l'échantillon 20 Mn-MIa-200) et II) distribution de taille de pores pour les échantillons 20Mn-MIa-200 et 20Mn-MIa-300

Tableau ann.1 : Données extraites de la physisorption de diazote pour les échantillons 20Mn-MIa-200 et 20Mn-MIa-300

Echantillon	Surface spécifique / m <sup>2</sup> /g	Volume poreux / cm <sup>3</sup> /g	Surface microporeuse / m <sup>2</sup> /g	Volume microporeux / cm <sup>3</sup> /g
20Mn-MIa-200	517	0,84	(-)	(-)
20Mn-MIa-300	564	0,91	147	0,003

### II.1.4) Réduction en température programmée sous $H_2$

La **Figure ann.5** montre les profils de réduction obtenus par réduction en température programmée sous  $H_2$  des échantillons 20Mn-MIa-200 et 20Mn-MIa-300.

Deux pics de consommation de dihydrogène sont enregistrés lors de la réduction en température programmée sous  $H_2$  de l'échantillon 20Mn-MIa-300. Le degré d'oxydation moyen du Mn calculé à partir de la consommation totale de  $H_2$  est de 2,4 (**Tableau ann.2**). Ce résultat est cohérent avec la présence de  $Mn_3O_4$  (DOM Mn = 2,67) identifié par DRX. Cependant la réduction de  $Mn_3O_4$  massique devrait conduire à un seul pic de réduction en accord avec la réduction de  $Mn^{3+}$  au sein de  $Mn_3O_4$  pour donner MnO [11] [12]. La présence de deux contributions pourrait s'expliquer par la présence de deux populations de particules en interaction différentes avec le support. Effet il est généralement admis que plus l'interaction est forte avec le support, plus la réduction de l'oxyde de métal de transition a lieu à plus haute température [13].

Pour l'échantillon calciné à  $200^\circ C$ , le signal enregistré correspondant à la consommation de dihydrogène est très différent (**Figure ann.5**). Il a été suggéré suite à l'analyse texturale que du surfactant était encore présent dans l'échantillon après l'étape de calcination à  $200^\circ C$  pendant 6 heures. Ainsi il est possible que l'élimination de carbone ait lieu au cours de l'analyse TPR et vienne perturber le signal TCD en raison d'une production de CO et/ou  $CO_2$ . C'est pourquoi nous n'avons pas exploité les résultats RTP de l'échantillon 20Mn-MIa-200.

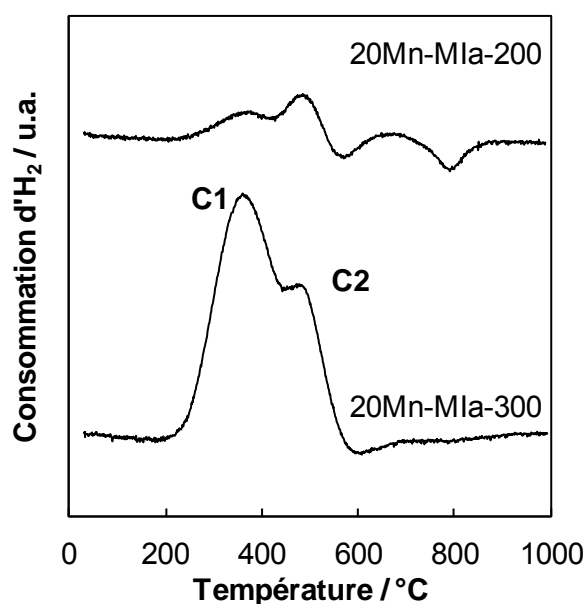


Figure ann.5 : Profils  $H_2$ -RTP des échantillons 20Mn-MIa-200 et 20Mn-MIa-300

Tableau ann.2 : Propriétés redox et catalytique des échantillons 20Mn-MIa-200 et 20Mn-MIa-300

Echantillon	Consommation H <sub>2</sub> / mmol/g	DOM Mn	T <sub>90</sub> / °C	T <sub>50</sub> / °C	mmol HCHO conv en CO <sub>2</sub> .mol <sub>Mn</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> à 150°C
20Mn-MIa-200	-	-	200	154	14,8
20Mn-MIa-300	0,787	2,4	181	151	17,2

### II.1.5) Oxydation totale catalytique du formaldéhyde

Les courbes de conversion en fonction de la température obtenues dans l'oxydation totale du formaldéhyde sont représentées sur la **Figure ann.6**. Les données catalytiques extraites de ces courbes sont regroupées dans le **Tableau ann.4**. Les conversions enregistrées à basse température (100-150°C) sont proches. Au-delà de 150°C, le catalyseur 20Mn-MIa-300 se démarque du catalyseur 20Mn-MIa-200 et la conversion du formaldéhyde en CO<sub>2</sub> est d'autant meilleure pour 20Mn-MIa-300 que la température de réaction augmente. Avec des propriétés structurales voisines, la différence dans les conversions pourrait s'expliquer par des propriétés texturales différentes. En effet nous avons précédemment montré que l'échantillon 20Mn-MIa-200 possédait une surface spécifique plus faible en raison probablement d'un bouchage de la microporosité par l'agent directeur de structure résiduel.

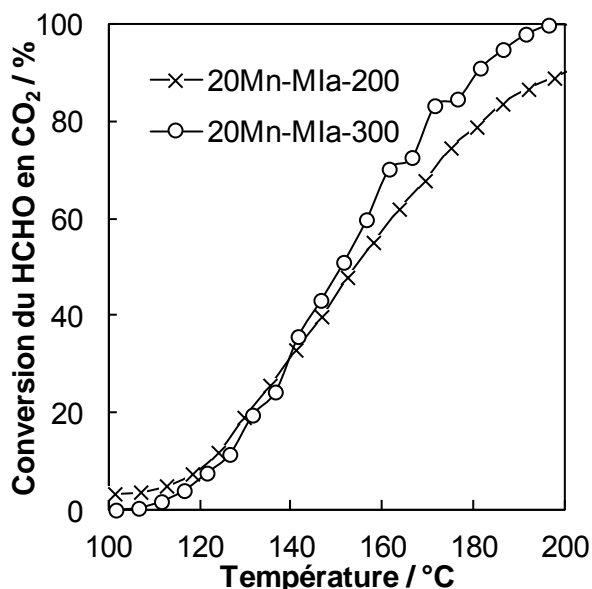


Figure ann.6 : Evolution de la conversion du formaldéhyde en CO<sub>2</sub> en fonction de la température de la réaction et en présence des catalyseurs 20Mn-MIa-200 et 20Mn-MIa-300

### II.1.6) Conclusion

Cette étude fait ressortir qu'une calcination à 200°C (6 heures) est insuffisante pour éliminer l'agent directeur de structure suite à l'infiltration du Mn par la méthode du sel fondu au sein

de la silice SBA-15 non calcinée. Nous avons donc opté pour une température de calcination de 300°C pendant 6 heures pour tous les composites Mn-SBA-15 étudiés par la suite.

## **II.2) Etude de la teneur en Mn dans le composite Mn-SBA-15 calciné à 300°C**

### *II.2.1) Introduction*

Dans cette partie les échantillons préparés contiennent diverses teneurs en Mn (10, 20 ou 30%) infiltré pendant 12 jours dans un support non calciné de SBA-15 (M1a) et l'ensemble du matériau a été calciné à sous air statique à 300°C ( $1,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) avec un palier de 6 heures. La mention « 300 » se référant à la température de calcination finale de l'échantillon dans la nomenclature des échantillons a été omise afin de faciliter la lecture. Les composites XMn-M1a (avec X = 10, 20 ou 30) ont ainsi été caractérisés par diffraction de rayons X, physisorption de N<sub>2</sub>, réduction en température programmée sous H<sub>2</sub> et microscopie en transmission et testés dans la réaction d'oxydation totale du formaldéhyde.

### *II.2.2) Diffraction de rayons X*

La **Figure ann.7** reprend les diffractogrammes de rayons X des échantillons XMn-M1a dont la teneur en Mn varie de 10 à 30% en poids. Le pic large entre 20 et 30° est associé à la présence d'un ordre à courte distance dans la silice amorphe. La présence d'une phase cristalline est observée pour des teneurs en Mn supérieures à 20%. Il s'agit de la phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hausmannite (JCPDS 80-0382) [14]. La taille moyenne des cristallites de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est d'environ 9 nm pour les échantillons 20Mn-M1a et 30Mn-M1a. L'absence de pics de diffraction pour l'échantillon 10Mn-M1a suggère soit (i) une très grande dispersion des particules d'oxydes de manganèse au sein de la silice SBA-15, soit (ii) la présence d'une phase amorphe d'oxyde de manganèse.

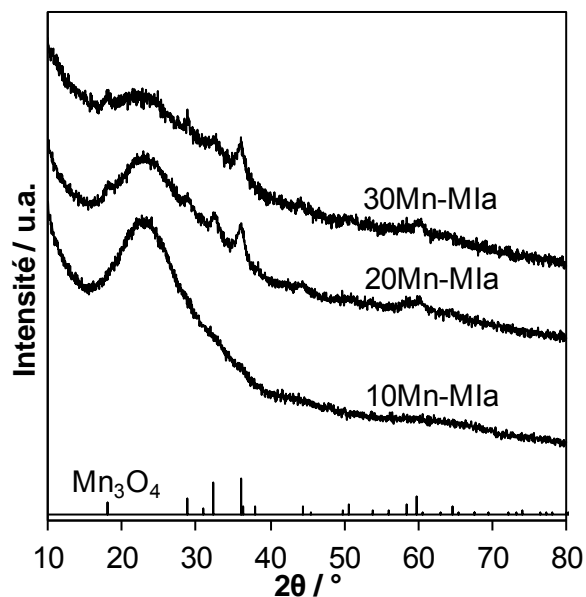


Figure ann.7 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons XMn-MIa (avec X = 10, 20 ou 30)

### II.2.3) Physisorption de diazote

La **Figure ann.8** représente les courbes de physisorption de diazote obtenues pour les échantillons 10Mn-MIa-300, 20Mn-MIa-300 et 30Mn-MIa-300. Les allures des courbes pour les trois échantillons diffèrent notablement. Selon le classement IUPAC, les isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérèse de type H1. Cependant l'élargissement de la boucle d'hystérèse est d'autant plus marqué que la teneur en Mn augmente. Ce résultat confirme le rôle de manganèse dans la création de pores en forme de bouteille d'encre par son infiltration dans les mésopores de la silice. Cette tendance est également visible sur les courbes de distribution poreuse (**Figure ann.8**). Pour l'échantillon 10Mn-MIa-300, la distribution est monomodale (centrée sur 7 nm) suggérant que les mésopores ne sont pas bouchés par le Mn introduit en faible quantité. Ce résultat a déjà été observé dans le cas de composites Ni-SBA-15 [15]. Au-delà de cette teneur, une distribution bimodale (centrée sur 5 et 7 nm) est observée. Avec l'augmentation de la teneur en Mn, la contribution de la distribution poreuse à 5 nm augmente (**Figure ann.8**) et parallèlement la surface spécifique et le volume poreux des composites diminuent (**Tableau ann.3**). Les mêmes évolutions sont observées pour des composites Cu-SBA-15 [10]. Ce résultat s'explique par un bouchage plus important des mésopores qui contribue à une diminution de la surface spécifique et notamment de la surface microporeuse du composite (**Tableau ann.3**).

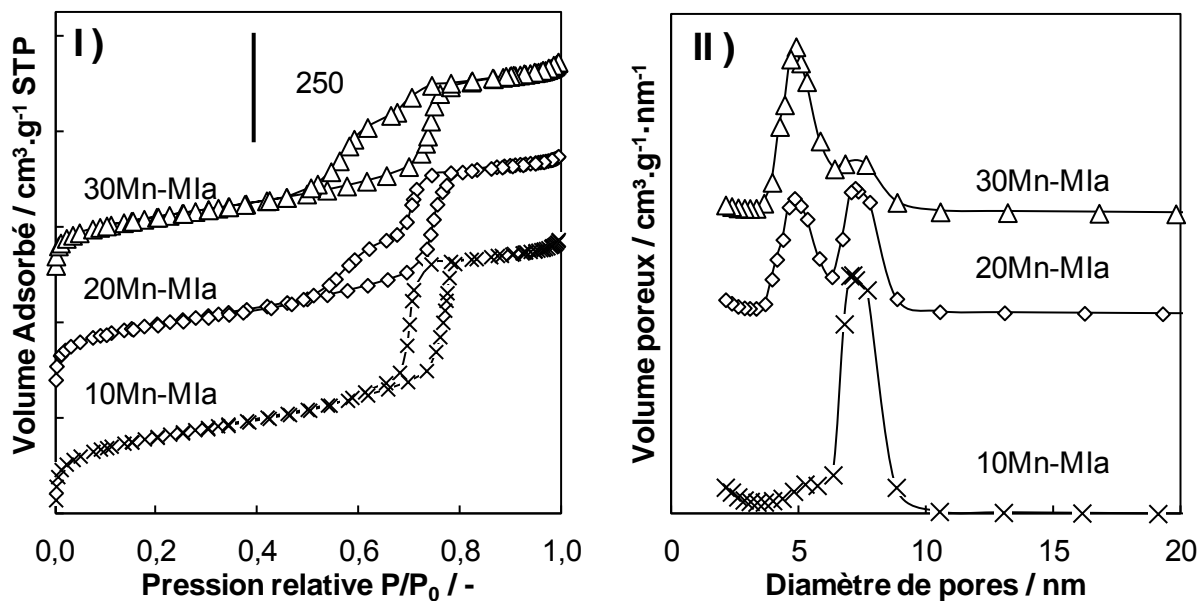


Figure ann.8 : I) Isothermes de physiorption de N<sub>2</sub> (décalage en ordonnée de 250 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour les échantillons 20Mn-MIa et 30Mn-MIa) et II) distribution de taille de pores pour les échantillons XMn-MIa (avec X = 10, 20 ou 30)

Tableau ann.3 : Données extraites de la physiorption de diazote pour les échantillons XMn-MIa (avec X = 10, 20 ou 30)

Echantillon	Surface spécifique / m <sup>2</sup> /g	Volume poreux / cm <sup>3</sup> /g	Surface microporeuse / m <sup>2</sup> /g	Volume microporeux / cm <sup>3</sup> /g
10Mn-MIa	578	0,89	151	0,010
20Mn-MIa	527	0,77	135	0,008
30Mn-MIa	435	0,69	119	0,006

#### II.2.4) Réduction en température programmée sous H<sub>2</sub>

La **Figure ann.9** montre les profils de réduction obtenus par réduction en température programmée sous H<sub>2</sub> des échantillons XMn-MIa. Le **Tableau ann.4** présente les degrés d'oxydation moyens (DOM) du Mn calculés à partir de la consommation de dihydrogène enregistrée dans la plage de température 200-600°C.

Pour l'échantillon 10Mn-MIa, le profil de réduction est relativement plat et la consommation de dihydrogène associée est donc très faible. Ce résultat semble indiquer la présence d'une phase de type MnO dans l'échantillon qui n'est pas réductible dans la gamme de

température étudiée. En conséquence l'absence de pics de diffraction pour l'échantillon 10Mn-MIa serait plutôt reliée à la présence d'une phase de type MnO amorphe.

La présence d'un oxyde de manganèse de type MnO à la place de celle d'un oxyde de manganèse de type Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (observé pour 20Mn-MIa-300) pourrait s'expliquer par la quantité plus faible de Mn au sein de l'échantillon qui offre un milieu plus réducteur (rapport P123/Mn plus élevé) lors de la décomposition de l'agent directeur de structure sous air. Ainsi le manganèse s'oxyde peu et reste globalement dans d'un degré d'oxydation +II.

Deux pics de consommation de dihydrogène sont enregistrés lors de la réduction en température programmée sous H<sub>2</sub> des échantillons 20Mn-MIa et 30Mn-MIa (**Figure ann.9**). Le degré d'oxydation moyen du Mn calculé à partir de la consommation totale de H<sub>2</sub> est d'environ 2,7 (**Tableau ann.4**). Ce résultat corrobore celui de la DRX qui a révélé la présence de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (DOM Mn = 2,67). Comme précédemment suggérée, la présence de deux pics de consommation pourrait être reliée à la réduction de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans deux environnements différents. La température de réduction des espèces de manganèse diminue avec l'augmentation de la teneur. Ce résultat pourrait s'expliquer par la présence d'espèces de Mn<sup>4+</sup> qui se réduisent à plus basse température et contribue à un épaulement visible sur le premier pic de réduction pour les échantillons 20Mn-MIa et 30Mn-MIa. Ces espèces plus oxydées pourraient être formées à l'extérieur des mésopores. En effet en l'absence de l'agent directeur de structure (P123) à la surface des agrégats de la silice, des espèces de manganèse dans un état d'oxydation plus élevé (Mn +IV) peuvent être formées, comme déjà observées sur la silice préalablement calcinée.



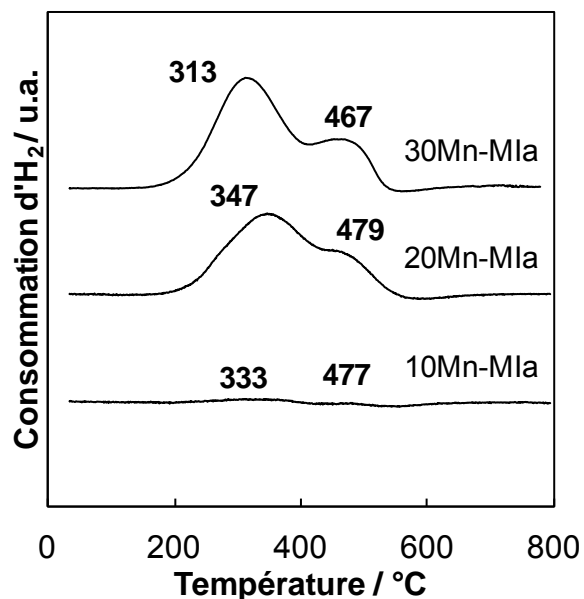
Figure ann.9 : Profils H<sub>2</sub>-RTP des échantillons XMn-MIa (avec X = 10, 20 ou 30)

Tableau ann.4 : Propriétés redox et catalytique des échantillons XMn-MIa (avec X = 10, 20 ou 30)

Echantillon	Consommation H <sub>2</sub> / mmol/g	DOM Mn	T <sub>90</sub> / °C	T <sub>50</sub> / °C	mmol <sub>CO<sub>2</sub></sub> HCHO conv en mol <sub>Mn</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> à 150°C
10Mn-MIa	0,071	2,1	218	183	3,4
20Mn-MIa	1,222	2,7	176	144	21,0
30Mn-MIa	1,471	2,6	182	141	14,2

### II.2.5) Microscopie électronique en transmission

Les clichés de microscopie en transmission à fort et faibles grossissements sont reportés sur la **Figure ann.10** pour les échantillons 10Mn-MIa et 20Mn-MIa. Sur l'ensemble des clichés réalisés pour l'échantillon 10Mn-MIa, nous n'avons pas observé de particules à l'extérieur du support (**Figures ann.10A**). Pour l'échantillon 10Mn-MIa le manganèse ne bouche pas la mésoporosité de la silice, mais semble plutôt « tapisser » les parois internes des mésopores (**Figure ann.10C**). Ce résultat est en accord le résultat de la physisorption de N<sub>2</sub>. En augmentant la teneur en Mn (20%), certains mésopores sont bouchés par le manganèse (**Figure ann.10D**) et quelques particules à l'extérieur de la mésoporosité sont observées. Le bouchage des mésopores est en accord avec la formation de pores en forme de bouteille d'encre suggérée après l'analyse de la physisorption de cet échantillon. Ces particules à l'extérieur pourraient être reliées à la présence de manganèse +IV (cf. RTP sous H<sub>2</sub>). Pour

l'échantillon 10Mn-M1a, près de 90% des particules d'oxydes de manganèse ont des tailles inférieures ou égales à 9 nm (taille des mésopores) ce qui souligne l'excellente dispersion de ces oxydes au sein de la matrice silice (**Figure ann.10C**). En augmentant la teneur en Mn, la dispersion de  $Mn_3O_4$  reste excellente (85% des particules d'oxydes de manganèse ont des tailles inférieures ou égales à 9 nm) (**Figure ann.10D**).

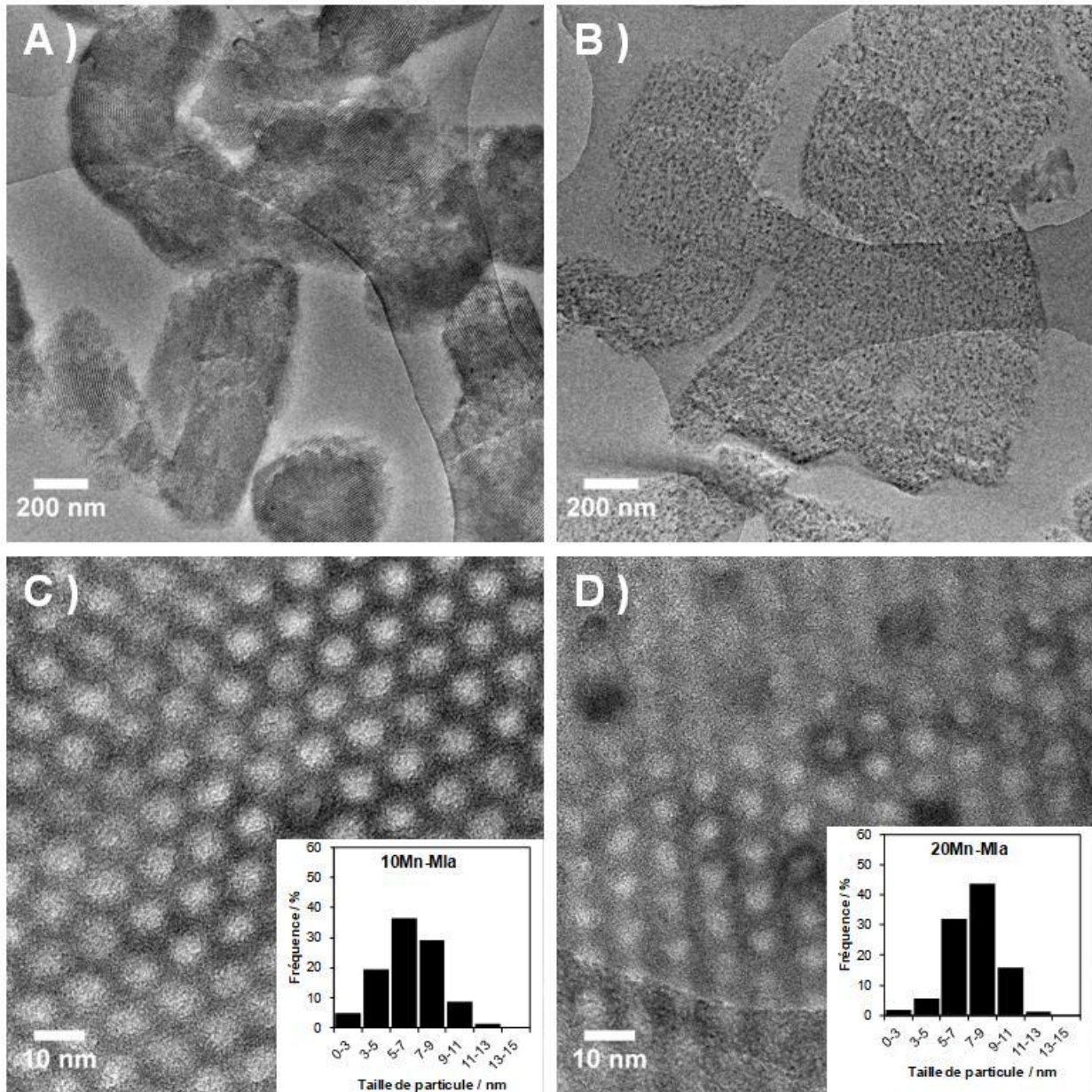


Figure ann.10 : Clichés TEM des échantillons XMn-M1a (avec X = 10 en A et C / 20 en B et D)

### II.2.6) Oxydation totale catalytique du formaldéhyde

Les courbes de conversion en fonction de la température obtenues dans l'oxydation totale du formaldéhyde sont représentées sur la **Figure ann.11**. Les données catalytiques extraites de ces courbes sont regroupées dans le **Tableau ann.4**. Une faible conversion du

formaldéhyde est observée en présence du catalyseur 10Mn-M1a. Ce résultat peut s'expliquer par le faible DOM du Mn mis en évidence par TPR sous H<sub>2</sub>. En effet un mécanisme redox dans lequel des espèces de Mn sont réduites puis réoxydées est souvent proposé pour expliquer les propriétés catalytiques de matériaux oxydes dans des réactions oxydation [16] [17] [18]. Ainsi en l'absence de propriétés redox (**Figure ann.11**), il est cohérent d'observer de plus faibles propriétés catalytiques pour 10Mn-M1a. Les conversions enregistrées en présence des catalyseurs 20Mn-M1a et 30Mn-M1a dans l'oxydation totale du formaldéhyde sont similaires (**Figure ann.11** et **Tableau ann.4**), en accord avec les DOM du Mn très proches (2,7). Cependant leurs activités spécifiques diffèrent notablement (**Tableau ann.4**). Ainsi l'activité spécifique à 150°C passe de 21,0 à 14,2 mmol<sub>HCHO conv en CO<sub>2</sub></sub>.mol<sub>Mn</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> lorsque la teneur en Mn au sein de la silice augmente de 20 à 30%. Pour le catalyseur 30Mn-M1a, une partie de Mn infiltrée n'est donc pas accessible aux réactifs. Ce résultat s'explique par un bouchage plus important des mésopores par le Mn qui rend inaccessible une partie du Mn.

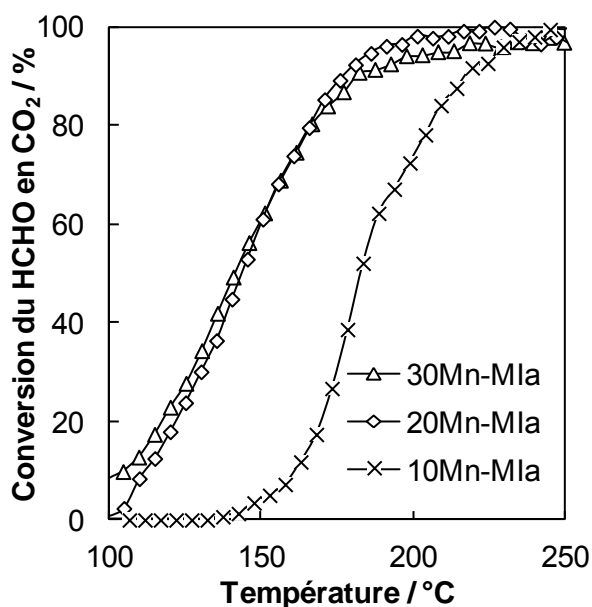


Figure ann.11 : Evolution de la conversion du formaldéhyde en CO<sub>2</sub> en fonction de la température de la réaction et en présence des catalyseurs XMn-M1a (avec X = 10, 20 ou 30)

### II.2.7) Conclusion

De cette étude il ressort (i) qu'une teneur trop faible en Mn (10%) ne permet pas d'obtenir un oxyde de manganèse suffisamment oxydé (et donc peu actif dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde) même si la dispersion du Mn semble remarquable (pas de bouchage de la mésoporosité) (ii) qu'une teneur trop élevée en Mn (30%) conduit à la formation d'espèces Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui ne sont pas toutes accessibles pour la réaction d'oxydation de formaldéhyde en raison d'un bouchage des mésopores par celles-ci. Ainsi parmi les différentes teneurs

étudiées, la valeur de 20% semble être un bon compromis (bonne dispersion et Mn accessible) pour générer un catalyseur efficace pour l'oxydation totale du formaldéhyde.

### **II.3) Effet du temps de traitement hydrothermal pour la préparation du composite Mn(20%)-SBA-15 calciné à 300°C**

#### *II.3.1) Introduction*

Dans cette partie les échantillons préparés contiennent 20% en poids de Mn infiltré pendant  $y$  jours ( $y = 2, 12$  ou  $20$ ) dans un support non calciné de SBA-15 (M1a) et l'ensemble du matériau a été calciné à sous air statique à 300°C ( $1,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) avec un palier de 6 heures. La mention « 300 » se référant à la température de calcination finale de l'échantillon dans la nomenclature des échantillons a été omise afin de faciliter la lecture. Les échantillons 20Mn-M1a- $yj$  (avec  $y = 0, 2, 12$  ou  $20$  jours) ont ainsi été caractérisés par diffraction de rayons X, physisorption de  $\text{N}_2$  et réduction en température programmée sous  $\text{H}_2$  et testés dans la réaction d'oxydation totale du formaldéhyde.

#### *II.3.2) Diffraction de rayons X*

La **Figure ann.12** reprend les diffractogrammes de rayons X des échantillons 20Mn-M1a- $yj$  dont le temps d'infiltration pour le nitrate de Mn varie de 0 à 20 jours. Les diffractogrammes sont similaires. Le pic large entre 20 et 30°, associé à la présence d'un ordre à courte distance dans la silice amorphe, est présent et la phase cristalline  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Hausmannite (JCPDS 80-0382) est observée, quel que soit le temps d'infiltration. La taille moyenne des cristallites de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  est de l'ordre de 9-10 nm. Le temps d'infiltration ne semble donc pas influencer sur les propriétés structurales du composite.

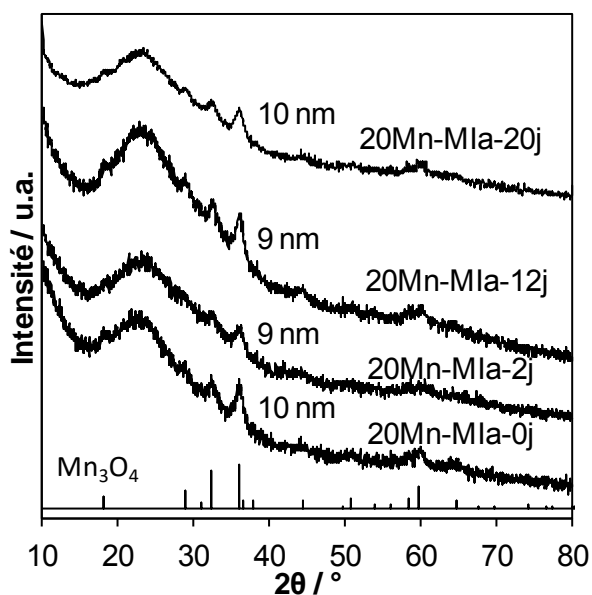


Figure ann.12 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons 20Mn-M1a-yj (avec  $y = 0, 2, 12$  ou  $20$  jours)

### II.3.3) Physisorption de diazote

La **Figure ann.13** représente les courbes de physisorption de diazote obtenues pour les échantillons 20Mn-M1a-yj. Les isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérèse de type H1. L'élargissement de la boucle d'hystérèse est observé, quel que soit le temps d'infiltration (**Figure ann.13**). Cependant pour l'échantillon 20Mn-M1a-0j le retard à la désorption a lieu pour des pressions plus élevées ce qui pourrait indiquer une infiltration moins bonne du Mn dans la mésoporosité de la silice. La distribution poreuse est bimodale pour tous les échantillons. Cependant la contribution de la distribution poreuse à 7 nm représentatif de la mésoporosité de la silice diminue avec le temps d'infiltration et semble maximale au bout de 12 jours d'infiltration (**Figure ann.13**). En effet un temps d'infiltration de 20 jours ne semble pas modifier la répartition de la distribution poreuse. Ce résultat suggère une infiltration optimisée du Mn dans les mésopores de la silice au bout de 12 jours. Les surfaces et les volumes poreux sont très faiblement impactés par le temps d'infiltration. En effet pour un temps d'infiltration plus court (0 et 2 jours), on peut s'attendre à la formation plus importante d'oxydes de manganèse à la surface des agrégats de la silice (espèces de Mn non insérées dans la mésoporosité) qui peuvent contribuer aux valeurs de surface et volume poreux.

Le temps d'infiltration pour ce type de synthèse a déjà été étudié dans le cas de matériaux NiO/SBA-15 et CoOx/SBA-15 [15]. Pour des catalyseurs à 10% en Ni, l'infiltration à l'état fondu sur un support non calciné sans hydrotraitement entraîne la formation de grosses particules à l'extérieur sans infiltration du métal dans le support. Lorsque l'étape d'hydrotraitement est ajoutée (12h), la formation de pores en forme de bouteille d'encre est

visible par diminution des propriétés texturales, l'élargissement de l'hystérèse et la formation d'une seconde porosité. Cependant, en augmentant le temps d'infiltration (2 et 4 jours), les auteurs mettent en évidence la libération de la mésoporosité par la disparition de ces perturbations. Les auteurs expliquent cette libération par une infiltration plus importante des particules dans la microporosité.

Dans notre cas, l'infiltration de particules de manganèse dans la porosité est visible sans étape hydrothermale. L'infiltration est donc très rapide même en présence de P123 obstruant la porosité. Cependant l'infiltration n'est pas totale étant donné la baisse des propriétés texturales et l'augmentation de la population de pore de faible taille avec l'ajout de 2 jours de traitement hydrothermal. De plus, la libération de la mésoporosité n'est pas visible, probablement à cause de la charge en Mn plus importante (20 %pds contre 10% pds dans la littérature) [10].

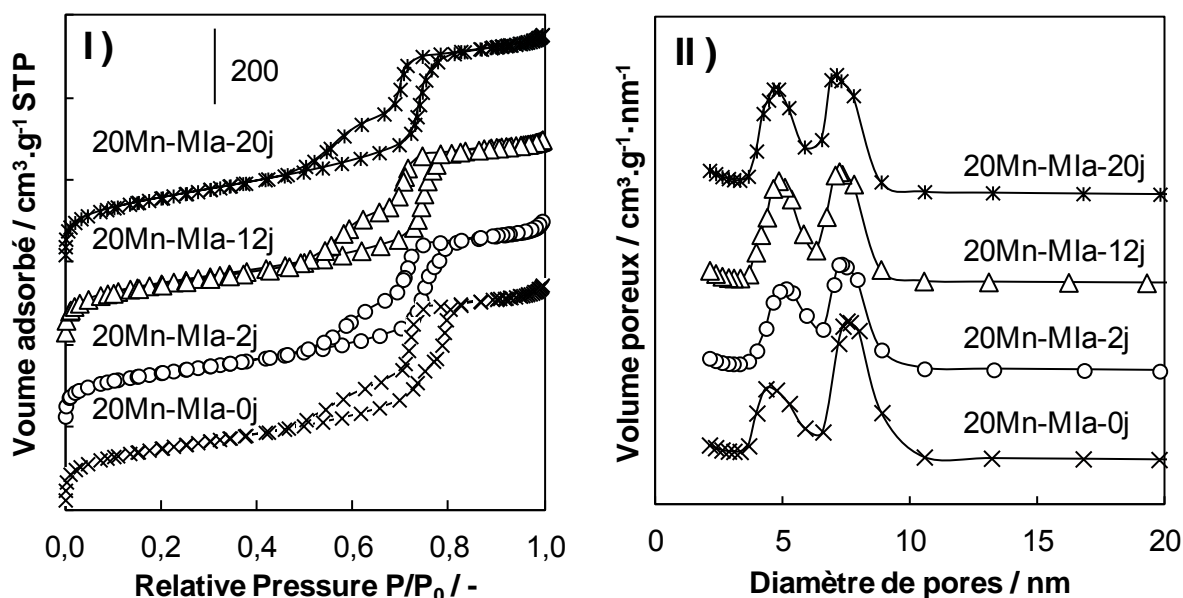


Figure ann.13 : I) Isothermes de physisorption de N<sub>2</sub> (décalage en ordonnée de 200 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour les échantillons 20Mn-M1a-2j, 20Mn-M1a-12j et 20Mn-M1a-20j) et II) distribution de taille de pores pour les échantillons 20Mn-M1a-yj (avec y = 0, 2, 12 ou 20 jours)

**Tableau ann.5 : Données extraites de la physisorption de diazote pour les échantillons 20Mn-MIa-yj (avec y = 0, 2, 12 ou 20 jours)**

Echantillon	Surface spécifique / m <sup>2</sup> /g	Volume poreux / cm <sup>3</sup> /g	Surface microporeuse / m <sup>2</sup> /g	Volume microporeux / cm <sup>3</sup> /g
20Mn-MIa-0j	531	0.84	149	0.014
20Mn-MIa-2j	473	0.77	129	0.009
20Mn-MIa-12j	527	0.77	135	0.008
20Mn-MIa-20j	564	0.86	147	0.003

#### *II.3.4) Réduction en température programmée sous H<sub>2</sub>*

La **Figure ann.14** montre les profils de réduction obtenus par réduction en température programmée sous H<sub>2</sub> des échantillons 20Mn-MIa-yj. Le **Tableau ann.6** présente les degrés d'oxydation moyens (DOM) du Mn calculés à partir de la consommation de dihydrogène enregistrée dans la plage de température 180-600°C.

Deux pics de consommation de dihydrogène sont enregistrés lors de la réduction en température programmée sous H<sub>2</sub> des échantillons 20Mn-MIa-yj quel que soit le temps d'infiltration (**Figure ann.14**). Le degré d'oxydation moyen du Mn calculé à partir de la consommation totale de H<sub>2</sub> est d'environ 2,6 (**Tableau ann.6**), en accord avec la présence de la phase cristallisée Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> identifiée par DRX.

Une analyse plus fine des profils révèle que la température de réduction diminue lorsque le temps d'infiltration diminue. Un épaulement à basse température est d'ailleurs visible pour les échantillons 20Mn-MIa-0j et 20Mn-MIa-2j qui pourrait s'expliquer par la présence d'espèces Mn<sup>4+</sup>. La formation d'espèces de Mn plus oxydées s'explique par une infiltration moins bonne du Mn dans les mésopores pour des temps d'infiltration relativement courts (0 et 2 jours). Ainsi ces espèces Mn<sup>4+</sup> se formeraient à l'extérieur des mésopores en l'absence de l'agent directeur de structure à la surface des agrégats de la silice.

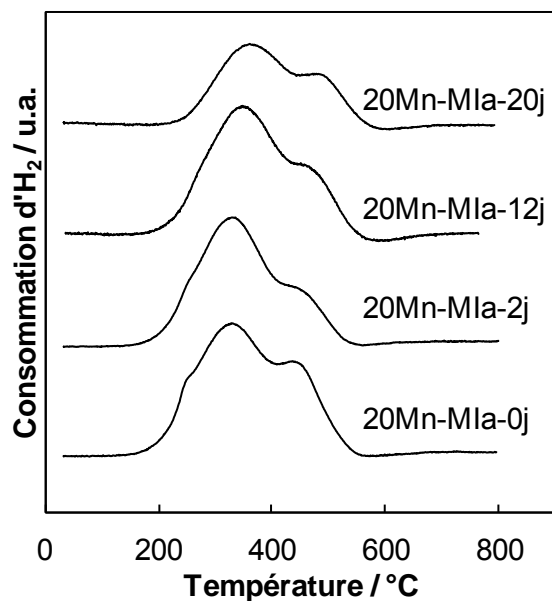


Figure ann.14 : Profils H<sub>2</sub>-RTP des échantillons 20Mn-MIa-yj (avec y = 0, 2, 12 ou 20 jours)

Tableau ann.6 : Propriétés redox et catalytique des échantillons 20Mn-MIa-yj (avec y = 0, 2, 12 ou 20 jours)

Echantillon	Consommation H <sub>2</sub> / mmol/g	DOM Mn	T <sub>90</sub> / °C	T <sub>50</sub> / °C
20Mn-MIa-0j	1,291	2,7	178	130
20Mn-MIa-2j	1,040	2,6	193	146
20Mn-MIa-12j	1,223	2,7	176	144
20Mn-MIa-20j	0,787	2,4	181	151

### II.3.5) Oxydation totale catalytique du formaldéhyde

Les courbes de conversion en fonction de la température obtenues dans l'oxydation totale du formaldéhyde sont représentées sur la **Figure ann.15**. Les données catalytiques extraites de ces courbes sont regroupées dans le **Tableau ann.4**. A basse température ( $T < 140^{\circ}\text{C}$ ), la conversion du formaldéhyde en CO<sub>2</sub> suit l'ordre suivant : 20Mn-MIa-0j > 20Mn-MIa-2j ~ 20Mn-MIa-12j > 20Mn-MIa-20j.

Si l'on se base sur les propriétés redox, ce résultat était attendu. En effet l'échantillon pour lequel le manganèse est moins bien infiltré dans les mésopores (20Mn-MIa-0j) présente une quantité de Mn<sup>4+</sup> plus élevée et ces espèces sont reconnues plus actives que les espèces Mn<sup>3+</sup> dans les réactions d'oxydation totale de COV [20] [21] [22].



Pour les échantillons dont le Mn est infiltré de manière optimale dans les mésopores de la silice, le catalyseur 20Mn-MIa-12j se démarque du catalyseur 20Mn-MIa-20j en présentant une conversion bien supérieure. La présence éventuelle de  $Mn^{4+}$  (DOM Mn plus élevé) à la surface de 20Mn-MIa-12j pourrait expliquer cette différence (**Tableau ann.6**). A noter que la préparation de l'échantillon 20Mn-MIa-12j est relativement reproductible (les résultats obtenus pour 20Mn-MIa dans partie I) (lot 1) sont issus d'une autre préparation). On note toutefois une conversion dans l'oxydation totale du formaldéhyde un peu plus faible pour le lot 1 par rapport au lot 2 (**Tableaux ann.2 et ann.6**) qui pourrait s'expliquer par la plus faible quantité de  $Mn^{4+}$  à la surface des agrégats (DOM Mn plus faible (2,4) pour le lot 1 en comparaison DOM Mn de 2,7 pour le lot 2).

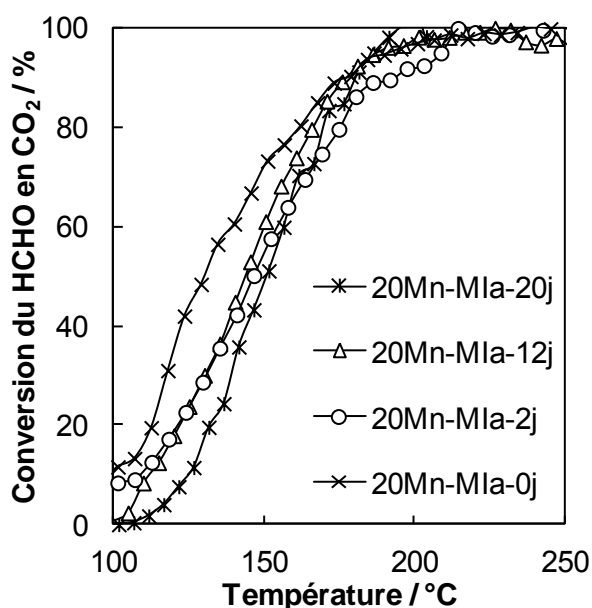


Figure ann.15 : Evolution de la conversion du formaldéhyde en CO<sub>2</sub> en fonction de la température de la réaction et en présence des catalyseurs 20Mn-MIa-yj (avec y = 0, 2, 12 et 20 jours)

### II.3.6) Conclusion

De cette étude il ressort que le temps de traitement hydrothermal (temps d'infiltration) a un effet sur l'insertion du Mn dans les mésopores. Pour des temps d'infiltration trop courts (0 et 2 jours), le manganèse s'infiltré en partie dans la mésoporosité, ce qui a pour conséquence la formation d'espèces de Mn +VI à la surface des agrégats de la silice qui sont très actifs dans l'oxydation du formaldéhyde. Pour des temps d'infiltration plus longs (12 et 20 jours), le manganèse s'insère entièrement dans la mésoporosité du support sous la forme de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Un temps de 12 jours semble suffisant pour une infiltration efficace du Mn au sein de la silice SBA-15.

### ***III) Conclusion générale***

Au cours de ce chapitre, des composites MnO<sub>x</sub>/SBA-15 ont été synthétisés par infiltration à l'état fondu en présence d'agents directeur de structure (Pluronic P123). L'étude de la température de calcination finale a été réalisée et a permis de montrer que la calcination à 200°C ne permet pas d'éliminer totalement l'agent de structure. Une calcination à 300°C sera donc utilisée pour le reste des catalyseurs. L'étude de la teneur en manganèse nous a fourni un optimum de 20 % massique en Mn qui est un compromis entre une bonne dispersion des particules de manganèse et l'accessibilité de celle-ci. Pour finir, un temps d'hydrotraitement de 12 jours est suffisant pour infiltrer de manière efficace le manganèse dans la porosité. Suite à cette étude, le catalyseur optimum est le catalyseur 20Mn-MIa-300. Celui-ci sera utilisé dans le Chapitre III afin d'être comparé avec un catalyseur synthétisé par infiltration à l'état fondu sans agent directeur de structure.

## IV) Références :

- [1] Z. Zhang, J. Yin, H.J. Heeres, I. Melián-Cabrera, Thermal detemplation of SBA-15 mesophases. Effect of the activation protocol on the framework contraction, *Microporous Mesoporous Mater.* 176 (2013) 103–111. doi:10.1016/j.micromeso.2013.03.048.
- [2] L. Xiao, J. Li, H. Jin, R. Xu, Removal of organic templates from mesoporous SBA-15 at room temperature using UV/dilute H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Microporous Mesoporous Mater.* 96 (2006) 413–418. doi:10.1016/j.micromeso.2006.07.019.
- [3] C. b Pirez, K. Wilson, A.F. d Lee, An energy-efficient route to the rapid synthesis of organically-modified SBA-15 via ultrasonic template removal, *Green Chem.* 16 (2014) 197–202. doi:10.1039/c3gc40474a.
- [4] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 65 (2003) 1–29. doi:10.1016/S1387-1811(03)00506-7.
- [5] S. Ek, A. Root, M. Peussa, L. Niinistö, Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with <sup>1</sup>H MAS NMR results, *Thermochim. Acta.* 379 (2001) 201–212. doi:10.1016/S0040-6031(01)00618-9.
- [6] P.K. Gallagher, F. Schrey, B. Prescott, The thermal decomposition of aqueous manganese (II) nitrate solution, *Thermochim. Acta.* 2 (1971) 405–412. doi:10.1016/0040-6031(71)85016-5.
- [7] T.J.W. De Bruijn, G.M.J. De Ruiter, W.A. De Jong, P.J. Van Den Berg, Thermal decomposition of aqueous manganese nitrate solutions and anhydrous manganese nitrate. Part 2. Heats of reaction, *Thermochim. Acta.* 45 (1981) 279–292. doi:10.1016/0040-6031(81)85088-5.
- [8] J.R.A. Sietsma, J.D. Meeldijk, M. Versluijs-Helder, A. Broersma, A. Jos Van Dillen, P.E. De Jongh, K.P. De Jong, Ordered mesoporous silica to study the preparation of Ni/SiO<sub>2</sub> ex nitrate catalysts: Impregnation, drying, and thermal treatments, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2921–2931. doi:10.1021/cm702610h.
- [9] P.I. Ravikovitch, A. V. Neimark, Experimental confirmation of different mechanisms of evaporation from ink-bottle type pores: Equilibrium, pore blocking, and cavitation, *Langmuir.* 18 (2002) 9830–9837. doi:10.1021/la026140z.
- [10] B. Dragoi, I. Mazilu, A. Chiriac, C. Ciotonea, A. Ungureanu, E. Marceau, E. Dumitriu, S. Royer, Highly dispersed copper (oxide) nanoparticles prepared on SBA-15 partially occluded with the P123 surfactant: Toward the design of active hydrogenation catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 5376–5385. doi:10.1039/c7cy01015j.
- [11] O.A. Bulavchenko, O.S. Venediktova, T.N. Afonassenko, P.G. Tsyru'nikov, A.A. Saraev, V. V. Kaichev, S. V. Tsybulya, Nonstoichiometric oxygen in Mn–Ga–O spinels: reduction features of the oxides and their catalytic activity, *RSC Adv.* 8 (2018) 11598–11607. doi:10.1039/C7RA11557A.
- [12] Z. Zengjian, W. Hui, G. Guofeng, Catalytic Combustion of Methyl Acetate over Cu-Mn Mixed Oxide Catalyst, 2011 Int. Conf. Comput. Distrib. Control Intell. Environ. Monit. (2011) 1994–1997. doi:10.1109/CDCIEM.2011.107.
- [13] A. Ungureanu, B. Dragoi, A. Chiriac, C. Ciotonea, S. Royer, D. Duprez, A.S. Mamede, E. Dumitriu, Composition-Dependent Morphostructural Properties of Ni-Cu Oxide Nanoparticles Confined within the Channels of Ordered Mesoporous SBA-15 Silica, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 3010–3025. doi:10.1021/am302733m.
- [14] Y.F. Han, F. Chen, K. Ramesh, Z. Zhong, E. Widjaja, L. Chen, Preparation of nanosized Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SBA-15 catalyst for complete oxidation of low concentration EtOH in aqueous solution with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 76 (2007) 227–234. doi:10.1016/j.apcatb.2007.05.031.
- [15] C. Ciotonea, B. Dragoi, A. Ungureanu, C. Catrinescu, S. Petit, H. Alamdari, E. Marceau, E. Dumitriu, S. Royer, Improved dispersion of transition metals in mesoporous materials through a polymer-assisted melt infiltration method, *Catal. Sci. Technol.* (2017). doi:10.1039/C7CY00963A.
- [16] J. Wang, P. Zhang, J. Li, C. Jiang, R. Yunus, J. Kim, Room-Temperature Oxidation of Formaldehyde by Layered Manganese Oxide: Effect of Water, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 12372–12379. doi:10.1021/acs.est.5b02085.
- [17] J. Wang, J. Li, C. Jiang, P. Zhou, P. Zhang, J. Yu, The effect of manganese vacancy in birnessite-type

## Annexe

- MnO<sub>2</sub> on room-temperature oxidation of formaldehyde in air, *Appl. Catal. B Environ.* 204 (2017) 147–155. doi:10.1016/j.apcatb.2016.11.036.
- [18] M. Wang, L. Zhang, W. Huang, T. Xiu, C. Zhuang, J. Shi, The catalytic oxidation removal of low-concentration HCHO at high space velocity by partially crystallized mesoporous MnO<sub>x</sub>, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 667–676. doi:10.1016/j.cej.2017.03.098.
- [19] C. Ciotonea, I. Mazilu, B. Dragoi, C. Catrinescu, E. Dumitriu, A. Ungureanu, H. Alamdari, S. Petit, S. Royer, Confining for stability: potential for heterogeneous catalysis of transition metal (oxide) NPs confined in the secondary pore network of mesoporous scaffolds, *ChemNanoMat.* (2017). doi:10.1002/cnma.201700014.
- [20] Y. Sekine, A. Nishimura, Removal of formaldehyde from indoor air by passive type air-cleaning materials, 35 (2007) 2001–2007.
- [21] Y. Sekine, Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 5543–5547. doi:10.1016/S1352-2310(02)00670-2.
- [22] X. Liang, P. Liu, H. He, G. Wei, T. Chen, The variation of cationic microstructure in Mn-doped spinel ferrite during calcination and its effect on formaldehyde catalytic oxidation, *J. Hazard. Mater.* 306 (2016) 305–312. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.12.035.





## **Résumé**

Le formaldéhyde est un Composé Organique Volatil (COV) fréquemment retrouvé dans les environnements intérieurs. Son oxydation catalytique totale en produits inoffensifs pour l'homme a été étudiée et de nouveaux matériaux catalytiques à base d'oxyde de manganèse (Mn) ont été développés au cours de travail de thèse. Dans une première partie, différents paramètres pour la synthèse du catalyseur ont été étudiés afin d'optimiser la dispersion d'oxydes de manganèse au sein de la mésoporosité d'une silice organisée (SBA-15) par une méthode originale d'infiltration à l'état fondu des espèces de Mn. Il a été montré que si l'agent structurant du support était conservé pendant l'étape d'infiltration, les espèces d'oxyde de manganèse se trouvaient hautement divisées dans la mésoporosité de la silice. Cependant en raison d'un faible degré d'oxydation moyen du Mn, les catalyseurs obtenus par cette méthode d'infiltration ne présentaient pas une activité optimale dans l'oxydation catalytique du formaldéhyde. Dans une seconde partie, il a été montré que l'extraction partielle de l'agent structurant avant l'infiltration du Mn avait permis une très bonne dispersion des espèces de Mn tout en limitant leur réduction chimique au cours de l'activation du catalyseur. Enfin un traitement acide du Mn déjà infiltré au sein de la silice a permis une augmentation du degré d'oxydation du Mn et une amélioration des propriétés texturales des matériaux catalytiques. Ces deux approches pré et post-infiltration du Mn au sein d'un support silicique ont conduit à des catalyseurs Mn/SBA-15 beaucoup plus performants dans l'oxydation catalytique totale du formaldéhyde.

## **Abstract**

Formaldehyde is a Volatile Organic Compound (VOC) usually found in indoor environments. Total catalytic oxidation of formaldehyde to human harmless products has been studied and new catalytic materials based on manganese oxides (Mn) have been developed during thesis work. In a first part, different parameters for the synthesis of the catalyst were studied in order to optimize the dispersion of manganese oxides within the mesoporosity of organized silica (SBA-15) by an original method of infiltration at the melted state of Mn species. It has been shown that if the template of the support was preserved during the infiltration step, the manganese oxide species were highly divided in the mesoporosity of the silica. However, due to a low average oxidation state of Mn, the catalysts obtained by this infiltration method did not exhibit optimal activity in the catalytic oxidation of formaldehyde. In a second part, it was shown that the partial extraction of the structuring agent before the infiltration of Mn had allowed to a very good dispersion of the Mn species while limiting their chemical reduction during the catalyst activation step. Finally, an acid treatment of the Mn species already infiltrated within the silica has allowed an increase in the average oxidation state of the Mn and an improvement in the textural properties of the catalytic materials. These two pre- and post-infiltration approaches of Mn in a silicic carrier have led to Mn / SBA-15 catalysts which are much more efficient in the total catalytic oxidation of formaldehyde.