

THESE

Préparée dans le cadre d'une cotutelle de thèse Tlemcen-Poitiers

Pour l'obtention du Grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID DE
TLEMCEM**

Faculté des Sciences

et

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Ingénierie Chimique, Biologique et Géologique

Secteur de Recherche : Chimie Organique, Minérale et Industrielle

Présentée par :

Abderrahim BELLIFA

**Synthèses, caractérisations et étude de l'acido-basicité d'oxydes mixtes
MO_x/TiO₂ et MO_x/Al₂O₃ (M= Cr, V). Essais de tests catalytiques.**

Directeurs de Thèse :

Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM (Tlemcen)

Charles KAPPENSTEIN (Poitiers)

Soutenue le 02 Décembre 2009 devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs Dr Abdelkader BENGUEDDACH, Professeur, Université d'Oran

Dr Pascal GRANGER, Professeur, Université de Lille

Examineurs Dr Leila CHERIF, Professeur, Université de Tlemcen

Dr Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM, Professeur Université de Tlemcen

Dr Charles Kappenstein, Professeur, Université de Poitiers

Dr Laurence PIRAULT-ROY, Maître de Conférences, Université de Poitiers.

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de deux laboratoires : Le laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'université Abou bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction de Monsieur ***Abderrahim Choukchou-Braham***, Professeur à l'université de Tlemcen et au Laboratoire de catalyse en chimie organique (LACCO) UMR 6503 de l'université de Poitiers, sous la direction du Professeur ***Charles Kappenstein***, Directeur de recherche au CNRS ainsi que Madame ***Laurence Pirault-Roy***, Maître de conférences HDR, à l'université de Poitiers.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur ***Abderrahim Choukchou-Braham***, pour m'avoir suivi le long de ma carrière (de 2001 à ce jour). Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir encadré et guidé, pour son aide technique, scientifique et morale, pour ses encouragements et surtout pour sa disponibilité dont il a fait preuve à mon égard. Ses qualités humaines et scientifiques m'ont été d'une aide précieuse.

Je remercie le Professeur ***Charles Kappenstein***, qui a dirigé cette thèse avec rigueur et compétence, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire durant 14 mois, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, pour les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigué et surtout pour la confiance qu'il m'a témoigné.

J'adresse mes très sincères remerciements à Madame ***Laurence Pirault-Roy***, qui a dirigé cette thèse avec rigueur et compétence, pour ses précieux conseils, son aide, sa patience et la sympathie qu'elle a démontrée pendant mon séjour à Poitiers.

Mes remerciements vont également à Madame Leila Cherif, Professeur à l'université de Tlemcen et membre du laboratoire LCSCO pour l'honneur qu'elle m'a faite pour présider le jury de cette thèse.

Je suis très honorée de la présence de Monsieur ***Abdelkader Bengueddach***, Professeur à l'université d'Oran, et de Monsieur ***Pascal Granger*** Professeur à l'université des Sciences et Technologies de Lille, et les remercie pour avoir accepté de siéger dans ce jury et en être les rapporteurs auprès de l'université.

Je remercie ***le Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*** ainsi que l'université de Mascara pour le financement qui m'a été accordé lors de mon séjour de douze mois à Poitiers.

Je tiens à remercier tous le personnels du bâtiment de chimie 5 (Poitiers) pour leur aide et en particulier les ingénieurs du service commun.

Enfin, je tiens à adresser un grand merci à tout le personnel du laboratoire LCSCO et du laboratoire LACCO pour leurs amitiés, leurs encouragements ainsi que pour les agréables moments passés ensemble, qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mon affection.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	3
Chapitre 1	
1. INTRODUCTION	5
2. LES OXYDES MIXTES	5
2.1. TECHNIQUES DE PREPARATION	6
2.1.1. <i>La méthode sol-gel</i>	6
2.1.2. <i>Les avantages du procédé sol-gel</i>	8
2.2. LES APPLICATIONS DES OXYDES SIMPLES ET MIXTES	8
3. OXYDATION DU CYCLOHEXANE	11
3.1. INTRODUCTION	11
3.2. EFFET DE L' OXYDANT	14
3.3. EFFET DU SOLVANT ET DE L'INITIATEUR.....	15
3.4. EFFET DU CATALYSEUR.....	17
3.4.1. <i>Oxydation en milieu homogène: complexes métalliques</i>	17
3.4.2. <i>Oxydation du cyclohexane en milieu hétérogène</i>	20
3.4.2.1. Oxydation du cyclohexane par les métaux supportés.....	20
3.4.2.2. Oxydation du cyclohexane par les micro et mésoporeux	22
3.4.2.3. Oxydation du cyclohexane par les oxydes	24
4. CONCLUSION/OBJECTIFS	26
5. REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES	27
Chapitre 2	
1. INTRODUCTION	32
2. SYNTHÈSE DES OXYDES SIMPLES	32
2.1. SYNTHÈSE DE L'OXYDE SIMPLE Al_2O_3	32
2.2. SYNTHÈSE DE L'OXYDE SIMPLE SiO_2	32
2.3. SYNTHÈSE DE L'OXYDE SIMPLE TiO_2	32
3. SYNTHÈSE DES OXYDES MIXTES	33
4. SECHAGE ET CALCINATION	34
5. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	34
5.1. MESURE DE SURFACE SPECIFIQUE	34
5.2. DIFFRACTION DES RAYONS X	36
5.2.1. <i>Mesures à température ambiante</i>	37
5.2.2. <i>Mesures in situ à haute température</i>	38
5.2.2.1. Mesures in situ en fonction de la montée de température	40
5.2.2.2. Mesures in situ à une température donnée (étude cinétique).....	41
5.3. ANALYSE THERMIQUE (ATG-ATD).....	43
5.4. SPECTROSCOPIE IR	44
5.4.1. <i>Critères de choix d'une molécule sonde pour la caractérisation des sites acides</i>	45
5.4.2. <i>Le dioxyde de carbone</i>	45
5.4.3. <i>La pyridine</i>	45
5.4.4. <i>Aspect quantitatif</i>	47
5.4.5. <i>Manipulations et mesures</i>	47
5.5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE TEM/STEM.....	47
6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	48

Chapitre 3

1. INTRODUCTION	49
2. ETUDE DES SYSTEMES X%CR_XO_Y-TiO₂ (X=0, 5, 10 ET 20)	49
2.1. MESURES DE SURFACE SPECIFIQUE	49
2.2. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	51
2.2.1. <i>Calcul des pourcentages des phases</i>	54
2.2.2. <i>Calcul des tailles moyennes des cristallites (d)</i>	55
2.2.3. <i>Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales et calculées</i>	56
2.3. SPECTROSCOPIE IR	57
2.3.1. <i>Détermination des sites acides et basiques par IR in situ</i>	57
2.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	60
2.5. ANALYSE THERMIQUE ATD-ATG	61
3. ETUDE DES SYSTEMES X%V_XO_Y-TiO₂ (X=0, 5, 10 ET 20)	63
3.1. MESURES DE SURFACE SPECIFIQUE	63
3.2. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	65
3.2.1. <i>Calcul des pourcentages des phases</i>	66
3.2.2. <i>Calcul des tailles moyennes des cristallites (d)</i>	68
3.2.3. <i>Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales et calculées</i>	68
3.2.4. <i>Effet de l'atmosphère de calcination</i>	69
3.3. SPECTROSCOPIE IR	71
3.3.1. <i>Détermination des bandes caractéristiques</i>	71
3.3.2. <i>Détermination des sites acides et basiques par IR in situ</i>	72
3.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	73
3.5. ANALYSE THERMIQUE ATD-ATG	76
4. CONCLUSION	77
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	79

Chapitre 4

1. INTRODUCTION	81
2. ETUDE DES SYSTEMES X%CR_XO_Y-Al₂O₃ (X=0, 5, 10 ET 20)	81
2.1. MESURES DE SURFACE SPECIFIQUE	81
2.2. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	83
2.3. SPECTROSCOPIE IR	84
2.3.1. <i>Détermination des sites acides et basiques par IR in situ</i>	84
2.4. ANALYSE THERMIQUE ATG-ATD	86
2.5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	87
3. ETUDE DES SYSTEMES X%V_XO_Y-Al₂O₃ (X=0, 5, 10 ET 20)	88
3.1. MESURES DE SURFACE SPECIFIQUE	88
3.2. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	90
3.3. SPECTROSCOPIE IR	91
3.3.1. <i>Détermination des sites acides et basiques par IR in situ</i>	91
3.4. ANALYSE THERMIQUE ATG-ATD	92
4. ETUDE DES SYSTEMES X%CR_XO_Y-SiO₂ (X =0, 5, 10 ET 20)	93
4.1. MESURES DE SURFACE SPECIFIQUE	93
4.2. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	94
4.3. ANALYSE THERMIQUE ATG-ATD	94
4.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	95
5. ETUDE DES SYSTEMES X%V_XO_Y-SiO₂ (X =0, 5, 10 ET 20)	96
5.1. MESURES DE SURFACE SPECIFIQUE	96
5.2. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	97
5.3. ANALYSE THERMIQUE ATD-ATG	99
5.3. SPECTROSCOPIE IR	100

5.3.1. Détermination des sites acides et basiques par IR in situ	100
5.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	100
6. CONCLUSION	101
7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	102

Chapitre 5

1. INTRODUCTION	103
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'OXYDE DE TITANE.....	103
2.1. ETUDE STRUCTURALE DE TiO ₂	104
2.2 ETUDE DE LA TRANSITION DE PHASE DE L'OXYDE DE TITANE	107
2.2.1. Effet des dopants et de l'atmosphère	109
2.2.2. Effet de la taille des cristallites	114
2.3 ETUDE DE LA TRANSITION ANATASE-RUTILE.....	115
3. ANALYSES ET MESURES	117
4. ETUDE CINETIQUE.....	118
4.1. CALCUL DE COEFFICIENT DE DILATATION	119
4.2. EFFET DE LA TEMPERATURE ET DE LA TENEUR EN DOPANT SUR LA CINETIQUE DE LA TRANSITION	121
4.2.1. Etude cinétique de l'effet du chrome sur la transition.....	122
4.2.1.1. Etude cinétique de la variation de la taille des cristallites.....	126
4.2.2. Etude cinétique de l'effet du vanadium sur la transition	127
4.3. CALCUL DE L'ORDRE DE LA TRANSITION	130
4.3.1. Calcul de l'ordre cinétique de la transition par la méthode classique.....	130
4.3.2. Calcul de l'ordre de la transition par le model d'Avrami.....	132
4.4. CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE LA TRANSITION	133
5. CONCLUSION	135
6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	136

Chapitre 6

1. INTRODUCTION	140
2. OXYDATION DU CYCLOHEXANE	140
2.1. CONDITIONS OPERATOIRES	141
2.1.1. H ₂ O ₂ comme oxydant.....	141
2.1.2. TBHP comme oxydant.....	141
2.1.3. Analyse des produits.....	142
2.1.3.1. Analyse par CPG	142
2.1.3.2. Etalonnage de la CPG	143
2.1.3.3. Analyse iodométrique	145
2.1.4. Effet du rapport entre l'oxydant et le réactif	145
2.1.5 Effet de la masse de l'oxyde simple TiO ₂	146
2.2. OXYDES MIXTES DE TYPE X%CR _x O _y -TiO ₂	148
2.2.1. Effet du solvant.....	148
2.2.1.1. Sans solvant	148
2.2.1.2. Cyclohexane comme solvant	149
2.2.1.3. Acétonitrile comme solvant	151
2.2.1.4. Acide acétique comme solvant.....	152
2.2.2. Etude comparative.....	154
2.3. OXYDES MIXTES DE TYPE X%V _x O _y -TiO ₂	155
2.3.1. Oxydation du cyclohexane par H ₂ O ₂	155
2.3.1.1. Etude de la décomposition de H ₂ O ₂	155
2.3.1.2. Effet du solvant.....	157
2.3.1.3. Influence de l'initiateur	159
2.3.1.4. Discussion.....	162
2.3.2. Oxydation du cyclohexane par TBHP	162
2.3.2.1. Sans solvant	163
2.3.2.3. Acétonitrile comme solvant	165
2.3.2.4. Acide acétique comme solvant.....	166

2.3.2.5. Discussion.....	167
2.4. OXYDES MIXTES DE TYPE X% Cr _x O _y -Al ₂ O ₃	167
2.5. OXYDES MIXTES DE TYPE X % M _x O _y -SiO ₂ (M=CR ET V).....	168
3. PHOTODEGRADATION DU FENURON	171
3.1. PREPARATION D'UNE SOLUTION DE FENURON	171
3.2. PRISES DES PRELEVEMENTS	172
3.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	172
4. CONCLUSION	175
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	176
CONCLUSION GENERALE.....	178

Introduction générale

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de développer des propriétés physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes simples et mixtes. La catalyse par ces matériaux est un domaine important pour le développement de catalyseurs hétérogènes utilisés dans diverses applications. Les oxydes de métaux de transition et en particulier les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel. Grâce à leurs propriétés diversifiées et aussi à leur stabilité thermique, ces oxydes mixtes peuvent être utilisés soit comme supports (Ex. : Mo/TiO₂-Al₂O₃) soit directement comme catalyseurs (Ex. : V₂O₅-SiO₂) domaine qui nous intéresse plus particulièrement.

La méthode de préparation des oxydes est un paramètre clef pour la structure finale de ces matériaux. Il existe plusieurs méthodes pour les préparer à savoir la méthode sol-gel, la méthode de précipitation (coprécipitation), la méthode d'imprégnation et la méthode hydrothermale. En général, les oxydes sont préparés le plus souvent par des réactions de précipitation en phase aqueuse. Ces procédés sont peu coûteux en terme de réactifs et de techniques utilisées, mais ne permettent pas un contrôle fin des cinétiques réactionnelles et donc du matériau obtenu. Le procédé sol-gel est parmi les méthodes les plus utilisées à cause de la bonne dispersion et de l'excellente homogénéité des produits obtenus.

La préparation des oxydes mixtes peut être contrôlée en agissant sur différents paramètres : nature des réactifs utilisés (le plus souvent de type alcoolates) et du solvant (alcool, eau, ...), ajout de réactifs structurants ("template"), contrôle des paramètres intensifs (pH, température, fractions molaires, ...) et extensifs (en particulier, importance du rapport surface / volume). L'étude de la structure, la composition, la connaissance de la taille des particules, leur morphologie, leur porosité, ... ont une influence directe sur la compréhension et la prédiction du comportement de ces solides sous diverses conditions, voire élargir leur domaine d'utilisation. La composition de l'oxyde mixte permettra également de contrôler les propriétés acido-basiques de surface du matériau obtenu, propriétés très importantes pour la sélectivité des réactions catalytiques.

Ce travail de thèse entre dans le cadre d'une convention de cotutelle entre l'université de Tlemcen (Algérie) et l'université de Poitiers (France). L'objet de ce travail est la synthèse, la caractérisation et l'étude de la réactivité catalytique de quelques oxydes mixtes. Afin d'obtenir des oxydes les plus homogènes possible, nous avons utilisé la méthode sol-gel. Les

oxydes préparés sont de type $X\%M_xO_y\text{-TiO}_2$, $X\%M_xO_y\text{-Al}_2O_3$ et $X\%M_xO_y\text{-SiO}_2$ avec $M=\text{Cr}$ et V et $X=0, 5, 10$ et 20 . Le choix des métaux, à savoir le chrome et le vanadium, n'est pas arbitraire mais après une recherche bibliographique qui a montré que ces deux métaux ont été largement utilisés dans diverses applications ; citons par exemple l'utilisation de $\text{V}_2O_5\text{-TiO}_2$ et de TiO_2 dopé par le chrome comme capteurs de gaz ainsi que l'utilisation des catalyseurs à base de chrome et du vanadium dans les réactions d'oxydation [1-8].

Le manuscrit est subdivisé en six chapitres. Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les oxydes et sur la réaction d'oxydation du cyclohexane. L'objet du deuxième chapitre consiste à décrire la méthode de synthèse des oxydes simples et mixtes ainsi que les différentes méthodes d'analyse utilisées. Les phases obtenues ont été identifiées par la diffraction des rayons X. La méthode utilisée pour étudier la texture poreuse des matériaux repose sur l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote, à 77 K. A travers cette analyse, l'aire spécifique, le volume poreux, et le diamètre des pores ont été déterminés.

Dans le troisième chapitre, nous étudions les matériaux de type $X\%M_xO_y\text{-TiO}_2$. En effet, nous présentons les résultats obtenus par les différentes analyses. Nous présentons également l'influence du chrome et du vanadium sur la surface spécifique, sur l'acidité, la stabilité thermique et sur la transition anatase-rutile de l'oxyde mixte. Le quatrième chapitre traite des matériaux de type $X\%M_xO_y\text{-Al}_2O_3$ et $X\%M_xO_y\text{-SiO}_2$. Dans ce chapitre, nous exposons les résultats des analyses et l'influence du chrome (et du vanadium) sur les oxydes mixtes.

Le cinquième chapitre traite l'étude cinétique de la transition anatase-rutile en fonction de la température et de la teneur de l'ajout (chrome ou vanadium). Cette étude est réalisée par diffraction des rayons X in situ. L'évolution de la transition est étudiée en fonction du temps à une température fixe. Nous avons déterminé également l'ordre de la vitesse de la transformation et son énergie d'activation.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats des essais catalytiques de nos matériaux. La réaction test choisie est l'oxydation du cyclohexane en phase aqueuse. Cette réaction représente l'exemple typique pour la fonctionnalisation des hydrocarbures qui est devenue le sujet de plusieurs recherches ces dernières années [9-15]. Le mélange cyclohexanol-cyclohexanone appelé "olone" est le principal produit de la réaction d'oxydation du cyclohexane. 10^6 tonnes de ce mélange sont produites annuellement et sont par la suite converties en acide adipique qui conduit finalement aux dérivés du nylon.

Industriellement la réaction d'oxydation du cyclohexane se fait en milieu homogène en présence du sel de cobalt. A l'échelle du laboratoire l'oxydation du cyclohexane en milieu

homogène est effectuée avec les complexes métalliques. Bien que les rendements obtenus dans le cas de la catalyse homogène soient intéressants, il serait bon à signaler les inconvénients qui se rapportent à ce processus non seulement à la difficulté et au coût pour séparer le catalyseur à partir du milieu réactionnel mais aussi à la pollution générée par les rejets dans les systèmes homogènes. En effet, les chercheurs se sont tournés à développer de nouveaux catalyseurs hétérogènes plus performants et conduisant à des meilleures activités catalytiques.

En général, les systèmes hétérogènes utilisés dans le processus d'oxydation du cyclohexane comportent : les titanino-silicates (TS-1), les métaux de transition (Sn, Zr, Cr, Fe, Mn et Cu) incorporés dans les zéolites et dans des supports et les complexes des métaux de transition et les mésopores [16-20]. Peu de travaux ont été réalisés sur ce type de réaction en utilisant les oxydes mixtes et notamment en présence du chrome et du vanadium. En effet les oxydes mixtes les plus utilisés pour la réaction d'oxydation du cyclohexane sont les titanosilicates (TS) [11] [16, 21, 22]. Actuellement, aucune tentative d'oxydation du cyclohexane n'a été réalisée avec des oxydes mixtes de type $X\%M_xO_y-TiO_2$, $X\%M_xO_y-Al_2O_3$ et $X\%M_xO_y-SiO_2$ ($M=Cr$ et V et $X=0, 5, 10$ et 20). Dans notre travail, nous présentons l'utilisation de ces matériaux pour la réaction d'oxydation du cyclohexane en phase liquide. L'influence du solvant et de la teneur du métal ajouté sur l'activité catalytique des matériaux sera également présentée.

Références bibliographiques

- [1]. S. Zhuiykov; W. Wlodarski, et al., *Sensors and Actuators B: Chemical* 2001. **77**: (1-2), 484-490.
- [2]. Y. Li; W. Wlodarski, et al., *Sensors and Actuators B: Chemical* 2002. **83**: (1-3), 160-163.
- [3]. D. Niemeyer; D. E. Williams, et al., *J. Mater. Chem* 2002. **12**, 667-675.
- [4]. A. M. Ruiz; G. Sakai, et al., *Sensors and Actuators B: Chemical* 2003. **93**: (1-3), 509-518.
- [5]. B. Y. Jibril; N. O. Elbashir, et al., *Chemical Engineering and Processing* 2005. **44**: (8), 835-840.
- [6]. W. Gao; E. I. Altman, *Surface Science* 2006. **600**, 2572-2580.
- [7]. P. Oliveira; M. L. Rojas-Cervantes, et al., *Catalysis Today* 2006. **118**, 307-314.
- [8]. B. Schimmoeller; H. Schulz, et al., *Journal of Catalysis* 2006. **243**, 82-92.
- [9]. M. G. Clerici, *Applied Catalysis* 1991. **68**: (1), 249-261.
- [10]. C. C. Guo; H. P. Li, et al., *Journal of Catalysis* 1999. **185**: (2), 345-351.

- [11]. U. Schuchardt; D. Cardoso, et al., *Applied Catalysis A: General* 2001. **211**: (1), 1-17.
- [12]. S. Shylesh; P. P. Samuel, et al., *Applied Catalysis A: General* 2007. **318**, 128-136.
- [13]. S. Shylesh; C. Srilakshmi, et al., *Microporous and Mesoporous Materials* 2007. **99**: (3), 334-344.
- [14]. J. Y. Wang; F. Y. Zhao, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2008. **279**: (2), 153-158.
- [15]. A. Ebadi; N. Safari, et al., *Applied Catalysis A: General* 2007. **321**: (2), 135-139.
- [16]. E. L. Pires; U. Arnold, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001. **169**, 157–161.
- [17]. T. Sooknoi; J. Limtrakul, *Applied Catalysis A: General* 2002. **233**, 227–237.
- [18]. U. Schuchardt; R. Pereira, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1998. **135**, 257–262.
- [19]. A. Bellifa; D. Lahcene, et al., *Applied Catalysis A: General* 2006. **305**: (1), 1-6.
- [20]. M. M. Q. Simoes; C. M. M. Conceicao, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1999. **144**, 461–468.
- [21]. R. S. D. Cruz; M. D. M. Dauch, et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000. **130**, 1037.
- [22]. R. S. D. Cruz; J. M. d. S. Silva, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001. **171**, 251–257.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

1. Introduction

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique portant sur l'élaboration des catalyseurs pour la réaction d'oxydation du cyclohexane. Il est divisé en deux parties :

- la première concerne les oxydes mixtes,
- la deuxième concerne les différents travaux effectués dans le domaine de la réaction d'oxydation du cyclohexane.

L'obtention de catalyseurs performants relève du savoir faire des laboratoires, et des industriels. Cependant, il a toujours été difficile d'établir l'influence des étapes du procédé d'élaboration et de comprendre l'importance du choix des matières premières (supports, précurseurs métalliques, solvant...) sur l'activité et la sélectivité d'un catalyseur (propriétés d'usage du catalyseur).

2. Les oxydes mixtes

Généralement les oxydes simples, comme l'alumine, la silice et l'oxyde de titane, peuvent être utilisés comme supports de phases actives pour plusieurs réactions chimiques [1-7]. On peut aussi utiliser les oxydes simples comme des catalyseurs, mais leurs propriétés superficielles, notamment l'acido-basicité, ne sont pas toujours optimisées pour la réaction considérée. Ainsi, les études ont été tournées vers l'utilisation des oxydes mixtes. L'étude de la caractérisation, des propriétés physico-chimiques et du pouvoir catalytique de ces oxydes mixtes a été le sujet de plusieurs travaux [8-14].

Ces derniers présentent des propriétés un peu différentes des oxydes simples correspondants. Parmi les propriétés des oxydes mixtes, on trouve que leur surface spécifique est, généralement, supérieure à celle des oxydes simples [12]. D'autre part, les oxydes mixtes présentent une acidité de Brönsted plus forte que celle des oxydes simples par exemple l'acidité de la silice-alumine est plus forte que celle de l'alumine et de la silice à part [15].

Les oxydes mixtes des éléments p et d (tels que $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, TiO_2 ,...) sont préparés le plus souvent par des réactions de précipitation en phase aqueuse. Ces procédés sont peu coûteux en terme de réactifs et de techniques utilisées, mais ne permettent pas un contrôle fin des cinétiques réactionnelles et donc du matériau obtenu. D'autres méthodes sont aussi utilisées pour préparer ces oxydes mixtes : technique sol-gel, coprécipitation, imprégnation et synthèse hydrothermale. Les matériaux préparés par les méthodes sol-gel et imprégnation, présentent une meilleure dispersion et une meilleure homogénéité par comparaison avec les matériaux obtenus à partir des autres méthodes. Néanmoins, la

problématique reste la même : comment synthétiser ces oxydes de manière reproductible et avec les mêmes caractéristiques voulues (activité, stabilité...) ?

La préparation des oxydes mixtes peut être contrôlée en agissant sur différents paramètres : nature des réactifs utilisés (le plus souvent de type alcoolates) et du solvant (alcool, eau, ...), ajout de réactifs structurants ("template"), contrôle des paramètres intensifs (pH, température, fractions molaires, ...) et extensifs (en particulier, importance du rapport surface/volume). Une fois le gel mouillé obtenu, le séchage conduit soit à un xérogel (séchage classique à l'étuve en conditions subcritiques) avec le plus souvent une perte importante de la macroporosité, soit à un aérogel (séchage en conditions supercritiques, par exemple avec CO₂) qui conserve la porosité initiale et présente donc une très faible masse volumique apparente. La composition de l'oxyde mixte permettra également de contrôler les propriétés acido-basiques de surface du matériau obtenu, propriétés très importantes pour la sélectivité des réactions catalytiques.

2.1. Techniques de préparation

2.1.1. La méthode sol-gel

Parmi les techniques de préparation des oxydes mixtes, le procédé sol-gel occupe une place très importante. Ce procédé est défini comme étant une voie colloïdale de synthèse de céramiques avec présence des étapes intermédiaires comportant un sol ou un gel [16].

Un sol représente une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide ; le terme colloïdal indique que la taille des particules solides est comprise entre 1 et 1000 nm. On peut dire que les sols se situent entre les solutions et les suspensions.

La structure des particules solides peut être de nature polymérique ou "particulate" (moins étendues dans l'espace et plus compacts) ; elle dépend de la nature du cation ainsi que des conditions de synthèse [16].

A un moment donné (en fonction de la concentration du sol, de son pH, de la température), les interactions entre les particules deviennent suffisamment fortes et conduisent à une rigidité globale de l'ensemble des particules solides dispersées dans le solvant. On a donc l'apparence d'un corps solide, en dépit de la grande quantité de liquide qui est encore présente ; ce type de matériau est appelé gel et la transition de l'état de sol (liquide visqueux) à l'état de gel (solide élastique) porte le nom de point de gélification [16].

Un gel peut se définir comme un réseau solide tridimensionnel développé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si la partie solide (qui occupe une petite fraction de

l'espace) est constituée de particules colloïdales, le gel est appelé colloïdal (*Figure 1.a*) ; s'il s'agit des macromolécules, le gel sera appelé polymérique (*Figure 1.b*)

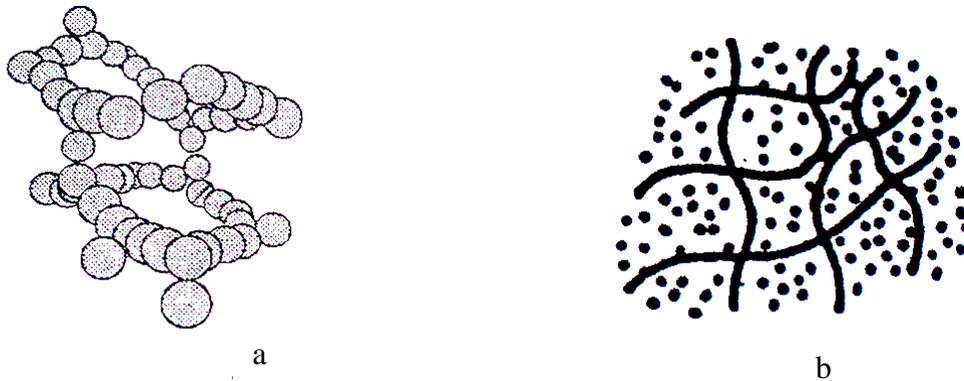


Figure 1 : Gels colloïdaux (a) et polymériques (b)

Les forces qui assurent la cohésion de la phase solide peuvent être soit de nature physique (type de Van der Waals ou électrostatiques), soit des liaisons hydrogènes ou même des vrais liaisons covalentes (surtout dans le cas des gels polymériques). Par conséquent, les gels correspondants peuvent être classés comme des "gels physiques" et respectivement des "gels chimiques".

Dans le procédé sol-gel, deux voies sont généralement utilisées suivant la nature du précurseur moléculaire :

- La voie organo-métallique : les précurseurs utilisés sont les alcoxydes moléculaires $M(OR)_x$.
- La voie inorganique : les précurseurs utilisés sont des sels métalliques en solutions aqueuses (nitrates, chlorures, ...).

Les alcoxydes métalliques ont été largement utilisés parce qu'ils sont disponibles avec une grande pureté et aussi grâce à leur réactivité, due à l'électronégativité importante du groupement OR [17]. Les préparations peuvent être soit en milieu aqueux soit dans un solvant organique [18].

La méthode sol-gel avec les alcoxydes métalliques peut être décrite en deux types de réactions :

- Hydrolyse $-M-OR + H_2O \rightarrow -M-OH + ROH$
- Condensation $-M-OH + XO-M \rightarrow -M-O-M + XOH$

Les étapes clés de la préparation sol-gel sont les suivantes :

- La première étape consiste à hydrolyser et condenser le précurseur ce qui conduit à un sol.
- Le gel est ensuite formé à partir du sol par le processus de vieillissement (gélification).
- Le traitement thermique vient après pour donner soit un xerogel soit un aérogel.

Les principaux paramètres qui influent sur le procédé sol-gel sont les vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation [19]. Deux autres paramètres importants sont la température et le solvant. Le vieillissement représente le temps entre la formation du gel et le retrait du solvant. Selon le mode de séchage ou le traitement thermique on obtient soit un xerogel, soit un aérogel. Dans le cas des xerogels le gel est laissé à l'air libre et le séchage se fait dans des conditions douces (étuve entre 60 et 120 °C). Par contre dans le cas des aérogels, le retrait du solvant se fait par séchage supercritique. Ce dernier consiste à porter le gel à la température et à la pression critiques du solvant qu'il contient.

Dans notre travail tous les échantillons ont été séchés dans des conditions douces, conduisant uniquement à des xerogels.

2.1.2. Les avantages du procédé sol-gel

Ce procédé présente plusieurs avantages, citons par exemple :

- la facilité de contrôler la structure et la composition par le contrôle de la cinétique des processus.
- la possibilité de préparation des phases métastables.
- la haute pureté et homogénéité des produits finaux

2.2. Les applications des oxydes simples et mixtes

La catalyse par les oxydes mixtes est un domaine important pour le développement de catalyseurs hétérogènes utilisés dans diverses applications. Les oxydes de métaux de transition et en particulier les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel. Grâce à leurs propriétés diversifiées et aussi à leur stabilité thermique, ces oxydes mixtes peuvent être utilisés soit comme supports (Ex. : Mo/TiO₂-Al₂O₃) soit directement comme catalyseurs (Ex. : V₂O₅-SiO₂) domaine qui nous intéresse plus particulièrement.

K. Mori et coll. ont travaillé sur les oxydes à base de vanadium et de titane (V_2O_5 et V_2O_5 - TiO_2) et qui ont été utilisés dans la réaction d'oxydation du butane [20]. Ils ont montré que la vitesse de réaction à différentes concentrations d'oxygène est proportionnelle à la quantité des espèces oxo de $V^{5+}=O$ dans le catalyseur, indiquant que les espèces $V=O$ en surface présentent l'oxygène actif pour la réaction. L'activité spécifique de la surface des espèces $V=O$ dans V_2O_5 - TiO_2 (anatase et rutile) est plus petite que celle dans le cas de l'oxyde simple V_2O_5 non supporté, indiquant l'effet de retardement du support sur l'activité. Ce résultat est en contradiction avec l'effet promoteur connu de TiO_2 , utilisé comme support, sur l'activité de V_2O_5 .

M. Andrianainarivelo et coll. ont travaillé sur l'oxyde mixte TiO_2 - ZrO_2 préparé par le procédé non hydraulique sol-gel. Cette étude a été basée sur la préparation et les propriétés physico-chimiques de l'échantillon et les résultats ont montré qu'il y a formation d'un gel homogène de Ti et de Zr [21].

Par ailleurs, une autre étude des propriétés des oxydes mixtes a été réalisée par C. Cannas et coll.[22]. Dans leur travail, ils ont étudié l'oxyde mixte ZnO - SiO_2 par DRX, MET et RMN. L'oxyde mixte a été préparé par voie sol-gel et les analyses DRX et MET ont montré que, les nanoparticules amorphes de ZnO sont dispersées à l'intérieur de la silice dans le domaine de température de 300 °C à 700 °C.

En outre, les oxydes mixtes ont été aussi utilisés dans différentes réactions. La déshydrogénation oxydante du propane en propène par des catalyseurs d'oxydes mixtes a été le sujet de travail de F. Barbieri et coll.[23]. Ces auteurs ont préparé des catalyseurs à base de V, Nb et Si par voie non hydraulique sol-gel. Une conversion de 32,5 % a été obtenue avec une sélectivité qui ne dépasse pas 16 % en propène.

D'autre part, K. Zakrzewska a utilisé les oxydes mixtes SnO_2 - WO_3 , TiO_2 - WO_3 et SnO_2 - TiO_2 comme des capteurs de gaz [8]. Ces oxydes mixtes ont été préparés par différentes méthodes : à savoir la méthode sol-gel, la méthode d'imprégnation et la méthode de coprécipitation. Il a été montré, avec l'oxyde mixte TiO_2 - SnO_2 , la possibilité d'avoir soit une solution solide soit les deux phases solides et cela par les trois méthodes de préparation.

Signalons aussi que les oxydes mixtes sont largement utilisés dans les réactions photocatalytiques. Parmi ces études, notons la réaction d'oxydation photocatalytique de l'acide salicylique et la photoréduction des espèces Cr (VI) qui ont été étudiées par G. Colón et coll. en utilisant les oxydes mixtes ZrO_2 - TiO_2 [4]. Ces derniers ont été préparés par la méthode sol-gel et calcinés à deux différentes températures (600 °C et 800 °C). Le facteur principal

influençant la réaction est la différence de structure et de morphologie dans l'oxyde mixte ; c'est-à-dire la position du cation Zr.

M. Kang a utilisé l'oxyde simple TiO_2 dans la destruction de 1,1-diméthyl-4,4-bipyridium dichloride (Paraquat) [24]. Dans cette étude, l'oxyde simple a été préparé par la méthode sol-gel et par la méthode hydrothermale. Les résultats ont montré que le matériau préparé par la méthode hydrothermale présente une conversion plus importante que dans le cas de TiO_2 préparé par voie sol-gel.

C. H. Kwon et coll. ont étudié la réaction de décomposition photocatalytique du bleu de méthylène en utilisant les oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [10]. La structure cristalline de TiO_2 a été identifiée, dans l'oxyde mixte, comme étant la phase anatase avec des tailles de cristallites entre 5 et 8 nm. Ces matériaux ont été préparés par voie sol-gel. Les résultats ont montré que la décomposition du bleu de méthylène est favorisée pour un rapport $\text{Ti/Si} > 1$.

Les oxydes mixtes $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (avec un rapport molaire Si : Ti égal à 95:5) ont été utilisés par K. Chhor et coll. dans la dégradation photocatalytique du phénol et de l'acide salicylique en fonction de la température de calcination [25]. Les matériaux ont été préparés par voie sol-gel suivie par un traitement supercritique (300 °C, 80 bar). La quantité d'hydroxyles qui se trouve à la surface des matériaux modifie fortement l'adsorption d'oxygène moléculaire (O_2) et donc modifie l'activité photocatalytique.

D'autre part, K.Y. Jung et S.B. Park ont préparé des oxydes mixtes ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ et $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) par voie sol-gel [12]. Dans leur étude, ils ont étudié la décomposition photocatalytique du trichloréthylène en fonction de la teneur en silicium et en zirconium. Les résultats ont montré que l'activité en décomposition présente une corrélation linéaire avec la taille des cristallites de la phase anatase.

Les oxydes mixtes $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (xérogel) avec des teneurs en vanadium de 1-25 % massique V_2O_5 et des surfaces spécifiques de 267-509 m^2/g , ont été utilisés dans la réaction d'oxydation du méthane [26]. Dans cette étude, il a été montré que seulement les surfaces accessibles des espèces tétraédriques V^{5+} , sont des sites actifs pour la réaction. Le TOF de la réaction diminue avec la teneur en vanadium et le matériau 1% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ a donné la meilleure activité par rapport aux autres matériaux.

L'oxyde mixte $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ a été utilisé dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane en propène. Les résultats de cette étude, ont montré que l'activité catalytique dépend de la température de calcination du catalyseur. Seul le matériau préparé à basse température (<550 °C) et présentant la phase anatase, révèle une activité catalytique acceptable : dès que la phase rutile apparaît, la réaction diminue [27].

Par ailleurs, l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 comme oxydant a été effectuée en utilisant l'oxyde mixte ($20\% V_2O_5-TiO_2$) [28]. Cet oxyde mixte a été préparé par voie sol-gel et calciné à $300\text{ }^\circ\text{C}$ sous O_2 pendant 6 h. Les résultats ont montré que la réaction est influencée par le type de solvant et d'initiateur. L'utilisation de l'acide acétique comme solvant a donné la meilleure activité catalytique par rapport aux autres solvants.

3. Oxydation du cyclohexane

3.1. Introduction

Les métaux de transition sont connus pour leurs propriétés redox et pour leur capacité à catalyser l'oxydation des hydrocarbures [29, 30]. Dans les deux dernières décennies, des efforts considérables dans les recherches fondamentales pour la fonctionnalisation des hydrocarbures ont été fournis [31, 32]. L'oxydation du cyclohexane représente l'exemple typique pour ce type de réaction qui est devenue le sujet de plusieurs recherches ces dernières années [33-39]. Le mélange cyclohexanol-cyclohexanone appelé "olone" est le principal produit de la réaction d'oxydation du cyclohexane. 10^6 tonnes de ce mélange sont produites annuellement et sont par la suite converties en acide adipique qui conduit finalement aux dérivés du nylon (schéma 1). Par conséquent, la réaction d'oxydation du cyclohexane est une réaction importante du point de vue industrielle.

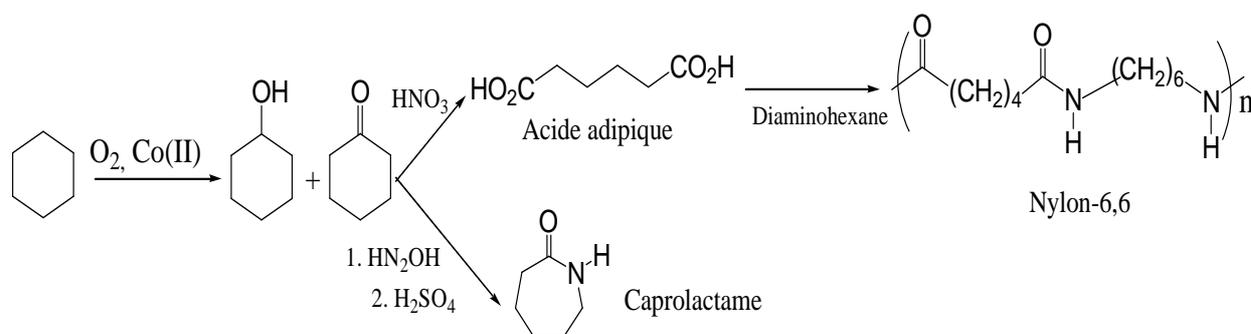


Schéma 1

Actuellement dans les processus industriels d'oxydation, la conversion du cyclohexane est inférieure à 3,9 % par contre la sélectivité du cyclohexanol et du cyclohexanone est environ 78 % [40]. Dans l'industrie Il faut noter que, pour diminuer et réduire la formation des produits secondaires, il est nécessaire de réduire la conversion du cyclohexane entre 3-5 %.

Le principal débouché du cyclohexane est la production de l'acide adipique [41, 42]. Le procédé industriel de l'acide adipique repose sur deux réactions d'oxydation. La première consiste à transformer le cyclohexane en mélange cyclohexanol/cyclohexanone, la réaction d'oxydation est catalysée par l'acétate de cobalt à une température de 423 K et à une pression de l'ordre de 9 bar (schéma 2) [43]. Dans cette réaction x/y peut varier de 1 à 10, le taux de conversion est voisin de 5 % et la sélectivité en cyclohexanol/cyclohexanone est de 80 %. La deuxième réaction consiste à transformer le mélange « olone » en acide adipique et cela par une deuxième oxydation en présence de l'acide nitrique à 50 %, la température est de l'ordre de 353 K avec une pression de 3 bar (schéma 3).

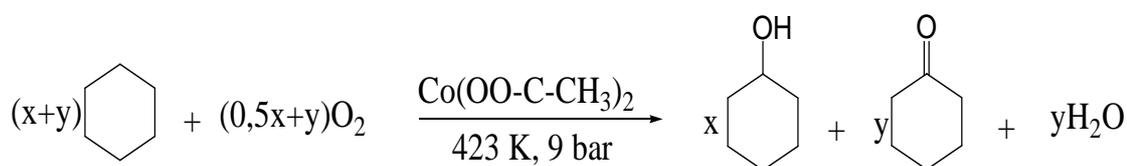


Schéma 2

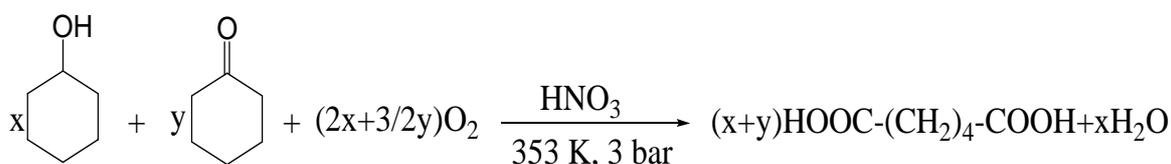


Schéma 3

Le rendement de la réaction peut atteindre 95 %, les impuretés principales sont l'acide glutarique $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ et l'acide succinique $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ [44]. Dans cette étape une grande quantité d'oxyde d'azote (N_2O) est générée et cause une pollution de l'environnement [35, 45]. La quantité de N_2O globale générée par an est égale à 26 million tonnes et sa concentration dans l'atmosphère augmente avec une vitesse de 0,2 % par an [46].

Selon les travaux qui ont été édités en ce sens [35], la réaction d'oxydation est initiée radicalement pour donner l'hydro peroxyde de cyclohexyle (CHHP) qui est ensuite décomposé, en présence de complexes de métaux de transition en cyclohexanol (ol) et cyclohexanone (one). Le mécanisme général de cette transformation est représenté par le schéma 4.

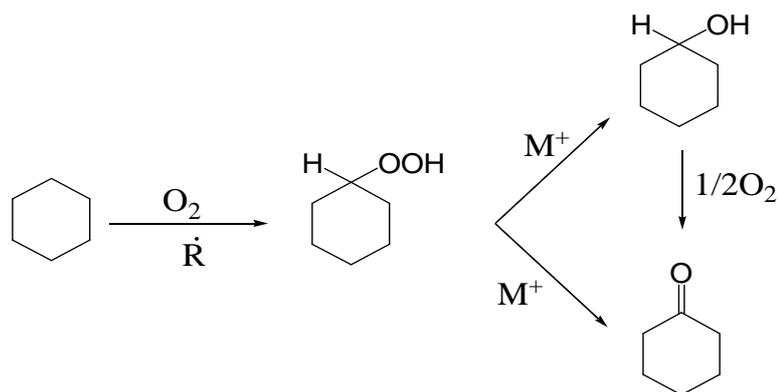


Schéma 4

De même, R.P. O'Connor et L.D. Schmidt en effectuant la réaction en présence d'un catalyseur à base de platine et de rhodium (schéma 5), ont montré que l'oxydation du cyclohexane est initiée radicalement pour donner le radical cyclohexyl, qui, par la suite génère des produits oxygénés. Cependant, le déficit en oxygène oriente la réaction vers des produits oléfiniques tel que le cyclohexène [43].

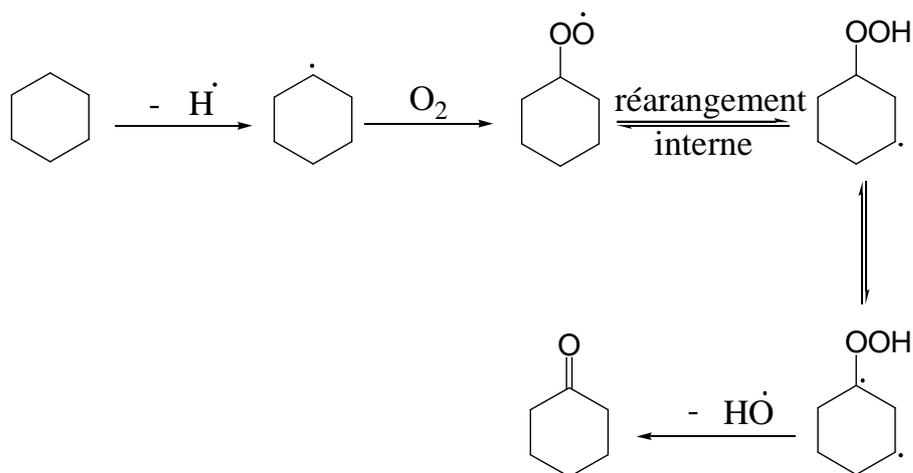


Schéma 5

La recherche de nouvelles procédures pour développer les conditions de cette réaction ne cesse d'augmenter, vu l'intérêt commercial de l'oxydation du cyclohexane. Cette réaction dépend de plusieurs paramètres à savoir la nature du catalyseur, le type d'oxydant, le solvant et le milieu réactionnel.

3.2. Effet de l'oxydant

Il faut signaler que les réactions d'oxydation dépendent beaucoup de l'oxydant utilisé, dans ce contexte un grand nombre de recherches ont été effectuées pour optimiser les conditions de la réaction d'oxydation du cyclohexane en utilisant différents oxydants. Récemment, beaucoup de systèmes ont été développés pour l'oxydation du cyclohexane avec O_2 comme oxydant. Plusieurs catalyseurs solides ont été synthétisés ; ces derniers sont actifs dans des conditions modérées, impliquant une facilité de séparation du catalyseur après réaction [47-49]. De plus, ces systèmes présentent des coûts énergétiques faibles, et une stabilité plus élevée de l'espèce catalytique. D'autre part, on continue à s'intéresser à des catalyseurs homogènes qui sont plus actifs et plus sélectifs [50-52].

Une étude des différents systèmes utilisés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane a été réalisée par U. Schuchardt [35]. Dans cette étude l'auteur décrit les travaux réalisés en utilisant les trois oxydants les plus connus (H_2O_2 , TBHP et O_2) avec différents catalyseurs. Les résultats ont montré que Na-GeX ainsi que les mésoporeux TS-1 et Ti-MCM-41 sont stables et actifs en utilisant H_2O_2 ; par contre l'utilisation d'autres métaux tels que Cr, V, Fe et Mo mènent à un passage du métal dans la solution. Cette étude a montré aussi que l'utilisation de H_2O_2 n'est pas intéressante pour l'industrie à cause de sa faible efficacité et cela malgré l'intérêt que présente H_2O_2 du point de vue environnement. En utilisant le TBHP les systèmes les plus actifs sont les complexes à base de Ru, Co, Cu et Pd, les microporeux $M_xO_y-SiO_2$ donnent des conversions très faibles (< 6 %) avec une solubilisation du métal dans la solution. L'utilisation d'oxygène diminue le passage des espèces actives en comparaison avec TBHP et H_2O_2 , les M-aluminophosphates (M = Mn, Fe, Co, Cu, Cr et V) sont les plus actifs et les plus stables.

Les oxydes des métaux (V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Zr et Ce) supportés sur l'alumine $\alpha-Al_2O_3$ ont été aussi utilisés dans l'oxydation totale du cyclohexane avec O_2 comme oxydant [53]. Dans cette étude, les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation et calcinés à 700 °C. Concernant l'activité catalytique, la meilleure conversion en cyclohexane (10 %) a été obtenue dans le cas de Mn et Cu et avec une conversion totale de l'oxydant (O_2).

Parmi les oxydants les plus utilisés, le peroxyde d'hydrogène aqueux H_2O_2 a attiré l'attention de plusieurs chercheurs à cause de son intérêt écologique et économique [35, 54-61]. Les études menées sur ce type de réaction en présence de H_2O_2 , ont montré que la conversion et la sélectivité varient selon le catalyseur utilisé et selon les conditions opératoires.

Il a été montré que les solides mésoporeux de type Cr-MCM-41 en présence de H₂O₂, donnent une conversion de l'ordre de 98 % avec une bonne sélectivité en cyclohexanol [44]. Par contre, les solides mésoporeux de type Ti-MCM-41 présentent une faible activité à cause du faible pouvoir hydrophobe de ces matériaux [62].

Signalons que, l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) a été aussi largement utilisé dans cette réaction [47, 63-68]. Au cours de la réaction, le TBHP se décompose avec l'augmentation de la température et sous l'influence du catalyseur pour donner du tertiobutanol. Les résultats trouvés ont montré que la conversion du TBHP peut aller jusqu'à 90 % et que la sélectivité et la conversion varient selon le catalyseur utilisé. Les catalyseurs à base de cuivre, par exemple, présentent une sélectivité de 90 % (cyclohexanol) et une conversion de 10 % seulement, alors que les catalyseurs à base de fer donnent une sélectivité de 97 % avec une conversion de 4 %. Par ailleurs, les catalyseurs supportés par l'or révèlent une conversion autour de 8% avec une sélectivité meilleure en cyclohexanol.

L'oxygène moléculaire O₂ a été aussi très utilisé dans les réactions d'oxydation du cyclohexane [40, 64, 69-72]. Les résultats des différentes études ont montré que les conversions varient entre 10 % et 30 % avec des sélectivités élevées en cyclohexanol. Actuellement, dans l'industrie, on utilise pour l'oxydation du cyclohexane des composés des métaux et de l'oxygène moléculaire à des températures au dessus de 423 K [43].

3.3. Effet du solvant et de l'initiateur

Le solvant est parmi les paramètres qui influent sur la réaction d'oxydation du cyclohexane. L'activité des catalyseurs dans cette réaction est influencée par le choix du solvant, qui détermine la polarité du milieu et la taille du substrat qui doit être adsorbé sur la surface catalytique. Plusieurs études ont été menées dans ce contexte et avec des résultats différents selon le solvant utilisé [55, 73-75]. Les résultats trouvés ont montré que la conversion change d'un solvant à un autre et dépend des conditions d'utilisation du solvant.

L'initiateur joue aussi un rôle plus ou moins important dans ce type de réaction. L'étude menée par A. Sakthivel et coll. [44] a montré que la conversion et la sélectivité en mélange olone sont très influencées à la fois par les solvants et les initiateurs. Les résultats trouvés (Tableau 1 et Tableau 2) ont montré que le meilleur solvant est l'acide acétique et l'initiateur qui a donné la meilleure conversion est la butanone-2.

Tableau 1: Effet du solvant sur la réaction d'oxydation du cyclohexane [44]

Solvant	Conversion %	Sélectivité %		
		Cyclohexanol	Cyclohexanone	Cyclohexyl acétate
Acide acétique	98,9	92,9	0,3	6,8
Méthanol	36,7	98,3	-	0,4
1,4 dioxane	36,6	95,9	2,4	0,3
Acétone	27,6	73,7	25,3	0,1

Cata : (Cr)MCM-41 ; H₂O₂ : C₆H₁₂ = 1 : 1 ; 100 °C ; 12 h.

Tableau 2 : Effet de l'initiateur sur la réaction d'oxydation du cyclohexane [44]

Initiateur	Conversion %	Sélectivité %		
		Cyclohexanol	Cyclohexanone	Cyclohexyl acétate
Butanone-2	98,9	92,9	0,3	6,8
Cyclohexanone	67	62,5	31,3	1,5
Acétone	64,6	64,1	32,1	2,8
Acétaldéhyde	45,9	88,5	9,7	1,4

Cata : (Cr)MCM-41 ; H₂O₂ : C₆H₁₂ = 1 : 1 ; 100 °C ; 12 h.

E.L. Pires et coll. [74] ont montré que la conversion du cyclohexane varie dans l'ordre suivant : sans solvant > 1,2-dichloromethane > dichloromethane > acétone > acétonitril > pyridyne.

Par ailleurs, W. Yao et coll. [76] ont étudié la réaction du cyclohexane en présence de l'acide acétique, du méthanol, de l'acétone, de l'acétonitrile et du dichlorométhane comme solvant. Ils ont montré que l'utilisation de l'acide acétique comme solvant révèle la meilleure activité catalytique vis-à-vis les autres solvants utilisés.

Récemment, R. Kumar et coll. [77] ont étudié l'effet du solvant sur la conversion de la réaction d'oxydation du cyclohexane. Les résultats trouvés sont résumés dans le Tableau 3. Nous remarquons que la meilleure conversion a été obtenue dans le cas de l'acétonitrile comme solvant.

Tableau 3 : Effet du solvant sur la réaction d'oxydation du cyclohexane [77]

Solvant	Conversion %	Sélectivité %		
		Cyclohexanol	Cyclohexanone	TBCHP
Acétonitrile	35	37,6	41,5	20,9
Tertiobutanol	25	45,1	39,1	15,8
Acétone	8	35,8	48,1	16,1
Toluène	4,6	39,5	32,3	28,2

TBCHP : t-butyl cyclohexyl peroxyde ; 10 mmol cyclohexane, 10 mmol TBHP, cata (cryptomelanes d'oxydes de Mn) (0.050 g), 80 °C, 24 h.

3.4. Effet du catalyseur

Plusieurs études ont été effectuées pour optimiser des catalyseurs performants et qui sont actifs et sélectifs pour la réaction d'oxydation du cyclohexane. Durant ces dernières années plusieurs recherches se sont focalisées dans le développement de ce processus soit en catalyse homogène soit en catalyse hétérogène en utilisant différents types de catalyseurs.

3.4.1. Oxydation en milieu homogène: complexes métalliques

Généralement, les complexes des métaux sont utilisés pour ce type de réaction. Le mélange réactionnel constitue une seule phase liquide et cela par solubilisation du complexe utilisé dans un solvant approprié (catalyse homogène).

En 1993, E.P. Talsi et coll. [78] ont étudié la réaction d'oxydation du cyclohexane par un complexe de cobalt (l'alkylperoxy Co(III)) en utilisant l'hydroperoxyde de cumène (ROOH) comme oxydant. La réaction a été réalisée en présence du benzène avec un rapport cyclohexane : benzène = 1. L'étude a montré que la réaction est favorisée par la formation du radical RO \cdot qui est généré par la présence du cobalt.

Une autre étude menée en parallèle, où les mêmes chercheurs ont utilisé le complexe alkylperoxy de vanadium et en présence du TBHP comme oxydant [79]. L'effet du vanadium sur la réaction a été suivi par RMN. L'intermédiaire actif de cette réaction est le radical RO \cdot .

En 1996, l'oxydation du cyclohexane a été étudiée par P.A. Ganeshpure et coll. [80]. Ces derniers ont utilisé des complexes de manganèse (II) comme catalyseurs, le TBHP comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant. La réaction a été effectuée à température ambiante et a donné de bons rendements en cyclohexanol et en cyclohexanone.

Durant les années 1998 U. Schuchardt et coll. [63], ont utilisé les complexes de fer (III) et de Cu (II) comme catalyseurs. Dans cette étude, le TBHP a été utilisé comme oxydant.

Une conversion de 4 à 5 % (TON de 70 à 90) et une sélectivité supérieure à 90 % ont été obtenues à pression atmosphérique et sous reflux pendant 24 h. Par contre sous une pression de O₂ de 25 bar et à 70 °C (24 h), la conversion passe à 9 % (TON de 166) mais la sélectivité chute à 80 %.

D'autre part, une étude de la réaction a été réalisée en utilisant un complexe du manganèse (IV) comme catalyseur [81], en présence d'acide acétique comme solvant et H₂O₂ comme oxydant. La réaction forme au départ l'hydroperoxyde de cyclohexyl (CHHP) qui est ensuite décomposé en cyclohexanone et cyclohexanol.

Plus récemment, des chercheurs ont réalisé la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'iodosylbenzene (PhIO) [82]. La réaction a été catalysée par les complexes porphyrines de Mn (III). La conversion obtenue en présence de différents solvants varie entre 40 % et 50 % avec une meilleure sélectivité en cyclohexanol.

Comme nous l'avons déjà signalé, dans l'industrie, l'oxydation du mélange olone en présence d'acide nitrique pose le problème majeur qui est la formation des oxydes d'azote qui sont nuisibles pour l'environnement.

Quelques études avaient comme objectif d'obtenir l'acide adipique sans la présence des oxydes d'azote. S.A. Chavan et coll. [45] ont travaillé, sans présence d'acide nitrique, sur l'oxydation du cyclohexane, du cyclohexanol et de la cyclohexanone pour produire l'acide adipique. Dans cette étude, les auteurs ont utilisé les complexes Co/Mn. Dans le Tableau 4 sont regroupés les résultats de l'oxydation du cyclohexane avec les différents complexes.

Tableau 4 : Oxydation du cyclohexane [45]

catalyseur	Conversion (% massique)	Distribution des produits (% massique)			
		-ol	-one	AA	Autres
Co ₃ (O)	85,6	5,0	1,5	22,0	71,6
Mn ₃ (O)	41,8	-	1,0	38,3	60,7
CoMn ₂ (O)	51,6	3,7	1,3	36,2	58,8

Oxydant : O₂ ; C₆H₁₂ : 40,7 mmol ; cata : 7,5 mg ; autres : acides succinique (AS), glutarique (AG) et valérique (AV).

D'autre part, les auteurs ont mentionné que la 1,2-cyclohexanedione est l'intermédiaire dans l'oxydation de la cyclohexanone, ils ont proposé un mécanisme de l'obtention de l'acide adipique à partir de la cyclohexanone (schéma 6).

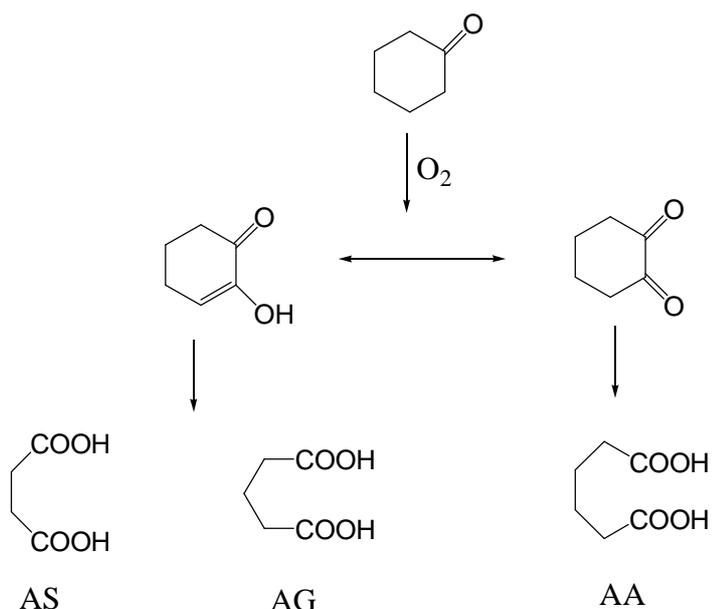


Schéma 6

Dans le même contexte et afin d'éviter la formation de l'oxyde d'azote (N₂O) dans le processus industriel, Y. Suzuki et coll. [46] ont utilisé l'isoamyl dans l'oxydation directe du cyclohexane en présence de O₂ comme oxydant. Les produits de cette réaction sont uniquement le cyclohexanol, la cyclohexanone et l'acide adipique avec une conversion qui ne dépasse pas les 10 % et cela en présence de Co(acac)₃ et de Mn(acac)₃. Dans cette étude, les chercheurs ont proposé un mécanisme général (schéma 7) de la réaction entre le nitrite d'isoamyle et le cyclohexane pour donner l'acide adipique. Dans la première étape, le nitrite d'isoamyle se décompose pour donner le radical « oxy d'isopentyl OIP » et le radical NO par augmentation de la température. La soustraction de H du cyclohexane par le radical OIP conduit à la formation du radical cyclohexyl. Ce dernier réagit avec O₂ pour donner le radical peroxy-cyclohexane. Par la suite il y a formation d'hydroperoxyde de cyclohexane qui lui-même se décompose pour donner du cyclohexanol et du cyclohexanone.

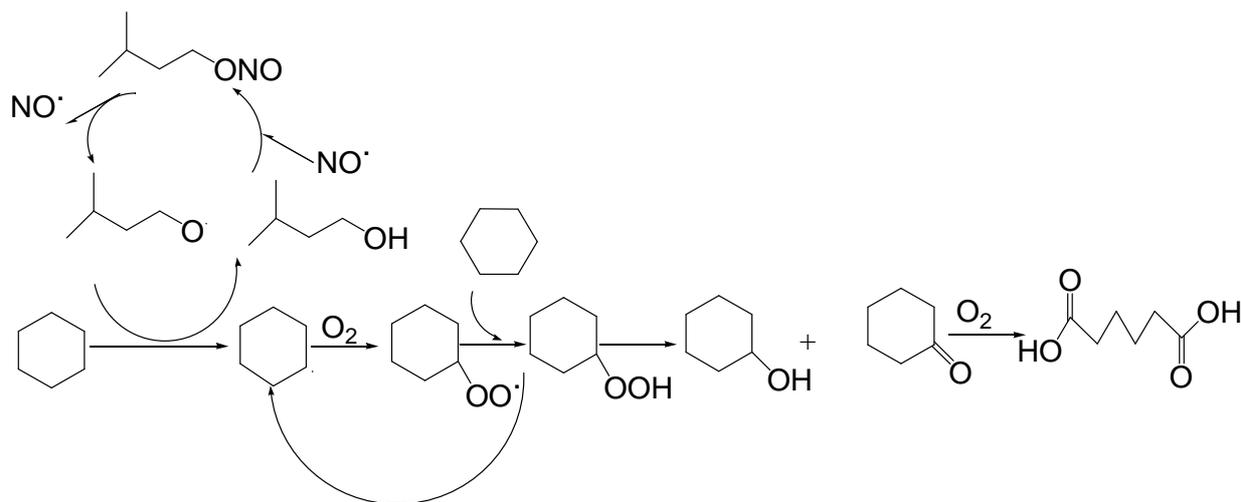


Schéma 7

Malgré les rendements obtenus en utilisant la catalyse homogène, l'inconvénient de ces processus demeure dans la difficulté et le coût pour séparer le catalyseur à partir du mélange réactionnel d'une part, et d'autre part la pollution causée par les rejets dans les systèmes homogènes. De ce fait les chercheurs ainsi que les industriels se sont tournés vers l'utilisation des systèmes hétérogènes.

3.4.2. Oxydation du cyclohexane en milieu hétérogène

Les catalyseurs solides présentent moins de pollution et possèdent l'avantage d'être recyclés et la facilité de séparer le catalyseur du mélange réactionnel. Ainsi, le développement des systèmes performant de recyclage des catalyseurs peut leur donner des avantages [64]. La recherche et l'optimisation des catalyseurs solides pour l'oxydation sélective des hydrocarbures présentent un défi pour les chercheurs [35]. En général, les catalyseurs utilisés dans le processus d'oxydation du cyclohexane sont: les titanino-silicate (TS-1), les métaux de transition (Sn, Zr, Cr, Fe, Mn et Cu) incorporés dans les zéolites et dans des supports et les complexes des métaux de transition [28, 58, 59, 63, 83].

3.4.2.1. Oxydation du cyclohexane par les métaux supportés

Dans ce type de matériaux, généralement la phase active est le métal supporté avec une légère participation du support. Le métal peut être supporté soit sur un oxyde simple, soit sur un oxyde mixte soit sur des zéolites. Les supports les plus utilisés sont l'alumine (Al₂O₃), la silice (SiO₂), l'oxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de cérium (CeO₂).

Le vanadium supporté sur la silice en présence de microporeux, a été utilisé dans la réaction d'oxydation du cyclohexane avec H_2O_2 comme oxydant [54]. La conversion a atteint 8,4 % avec un rapport molaire de 3 entre le cyclohexane et H_2O_2 et à 373 K.

Les FePcY (les fer-phthalocyanines supportés sur la zéolite Y), ont été aussi utilisés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane [84, 85]. Les résultats trouvés ont montré que, généralement, la conversion est autour de 25 % avec formation du cyclohexanol et du cyclohexanone.

Parmi les métaux utilisés dans les différentes réactions d'oxydation, l'or (Au) occupe une place importante à cause de son potentiel catalytique [86-90]. Actuellement il existe peu de travaux sur l'oxydation du cyclohexane par l'or supporté sur les oxydes. L.X. Xu et coll. [91] ont étudié l'activité catalytique de Au/ Al_2O_3 dans cette réaction en utilisant O_2 comme oxydant. Le catalyseur a été préparé par la méthode d'échange anionique directe. La réaction a été faite dans un autoclave. La conversion trouvée est autour de 11% avec sélectivité de plus de 80% en mélange olone. Les résultats obtenus ainsi que les conditions de la réaction sont résumés dans le Tableau 5. Aucune conversion n'a été obtenue dans le cas de l'alumine toute seule. La présence de l'or est le facteur principal de l'activité catalytique observée.

Tableau 5 : Oxydation du cyclohexane par Au/ Al_2O_3

Catalyseur	Conversion %	Sélectivité %		
		cyclohexanol	cyclohexanone	CHHP
Sans	-	-	-	-
Al_2O_3	-	-	-	-
0,2% Au/ Al_2O_3	12,6	52,6	23,1	3,8
0,6% Au/ Al_2O_3	11,5	49,2	37,5	1,6
1,0% Au/ Al_2O_3	10,9	54	30,3	2,8

Conditions de la réaction : C_6H_{12} : 20 ml, cata : 50 mg ; $T=150$ °C, $P=1,5$ MPa ; $t=3$ h

Les catalyseurs utilisant l'alumine comme support ont été aussi employés pour la réaction d'oxydation du cyclohexane. A. Ebadi et coll. [39] ont utilisé les matériaux de type MPC/ $\gamma-Al_2O_3$ (M= Co, Fe et Mn) dans l'oxydation du cyclohexane. La réaction a été réalisée en phase gaz et sous air. Les catalyseurs ont été très actifs à des températures entre 300-400°C et sous 1 atm d'air. Dans ces conditions l'ordre de l'activité catalytique est comme $CoPc/\gamma-Al_2O_3 > FePc/\gamma-Al_2O_3 > MnPc/\gamma-Al_2O_3$. La meilleure conversion est de 32,6 % avec une sélectivité de 37,3% en mélange olone.

Le cobalt supporté sur l'oxyde de titane mésoporeux (Co/MTiO₂) a été utilisé comme catalyseur pour la même réaction en utilisant H₂O₂ comme oxydant et en présence de plusieurs solvants [60]. Dans cette étude, il a été montré que le cobalt supporté sur l'oxyde de titane présentant la phase anatase est plus actif qu'en présence de la phase rutile. Le Co/MTiO₂, avec une faible surface spécifique, est plus actif que Co-MCM-41. Ce résultat a permis aux auteurs de supposer que cette différence d'activité est liée à la taille des pores (2,8 nm pour Co-MCM-41 et 10,8 nm pour Co/MTiO₂). Une conversion de 100 % et une sélectivité de l'ordre de 93 % ont été obtenues en utilisant l'acide acétique comme solvant. Cette importante activité a été justifiée par la présence du complexe titane-acide peracétique qui agit comme un agent oxydant.

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été aussi étudiée par différents métaux supportés sur la silice. Les trois catalyseurs de type Ce/SiO₂ préparés par trois méthodes différentes (sol-gel, imprégnation et hydrothermale) [83], ont donné de très faibles conversions (inférieure à 3%) en utilisant le TBHP comme oxydant et le cyclohexane comme solvant. La réaction a été effectuée dans un réacteur simple en phase liquide à une température de 343 K et sous pression atmosphérique pendant 24h. Une conversion de 12 % a été obtenue avec Ce/SiO₂ préparés par la méthode hydrothermale et en présence de l'acétone comme solvant.

Le catalyseur Cr/SiO₂ préparé par voie sol-gel a été aussi testé dans cette réaction [92]. La réaction a été effectuée dans un ballon tricol à 348 K, sous pression atmosphérique et avec un rapport de 10 entre le cyclohexane et le TBHP. Dans cette étude, il a été montré que l'activité catalytique du catalyseur est due essentiellement au lessivage du métal dans la solution. La conversion totale est de l'ordre de 6 %.

S.Shylesh et coll.[36, 37] ont étudié la réaction en utilisant des catalyseurs à base de silice supportée par le chrome en présence des groupes organiques (méthyle, vinyle et chloropropyle). Ces matériaux ont été préparés par la méthode de co-condensation. Après calcination (départ des groupes organiques), il a été remarqué la présence de mésopores et une grande surface spécifique. Ces deux propriétés ont été la cause de la grande activité de ces matériaux par rapport aux Cr-MCM-41.

3.4.2.2. Oxydation du cyclohexane par les micro et mésoporeux

Les auteurs ont utilisé aussi les mésoporeux dans la réaction d'oxydation des hydrocarbures en général et le cyclohexane en particulier. Les matériaux de type MCM-41 sont largement utilisés dans ce type de réaction. Gaomeng et coll. [93] ont utilisé l'or supporté

sur MCM-41 (Au/MCM-41) dans l'oxydation du cyclohexane. La réaction a été effectuée dans un autoclave entre 413 K et 433 K sous une pression de 1 MPa d'oxygène pendant 6h. Les résultats de cette étude ont donnés une conversion autour de 20 % avec une sélectivité meilleure en cyclohexanone par rapport au cyclohexanol.

Par ailleurs, une autre étude en utilisant VMCM-41 a été menée par Dapurkar et coll. [94] La réaction a été réalisée à 373 K avec H₂O₂ (30 %) en présence de l'acide acétique comme solvant et de la méthyléthyle cétone comme initiateur. Durant la réaction, il a été montré qu'il y a formation d'une petite quantité du cyclohexyl acétate en parallèle avec la formation du cyclohexanol. Il a été signalé aussi une légère augmentation de la production des produits en fonction du temps et cela à cause de la réaction entre l'excès de l'acide acétique avec le cyclohexanol qui marque la fin de la réaction (schéma 8). Les résultats de cette réaction ont donnés une conversion qui dépasse les 90 % avec une bonne sélectivité en cyclohexanol. L'effet de l'oxydant a été aussi étudié en utilisant différents oxydants (H₂O₂, O₂, air et TBHP). Il a été remarqué que la conversion est dans l'ordre suivant H₂O₂ > O₂ > TBHP > air avec une sélectivité pour le cyclohexanol sauf dans le cas de TBHP.



Schéma 8

Pratiquement les mêmes résultats ont été trouvés avec les tamis moléculaires mésoporeux (TiHMA) en présence d'un initiateur (butanone), mais en absence de l'initiateur la conversion diminue jusqu'à 20 % [95]. Ceci est lié à la formation des intermédiaires actifs qui favorisent la formation du cyclohexanol (schéma 8). En absence de l'initiateur, la réaction est gérée par la formation de l'espèce active 1b'. Par contre, en présence de l'initiateur, la réaction est favorisée par la formation des deux espèces actives 1c et 1d, ensuite la transformation de l'hydroxyle à partir de 1e au radical correspondant donne le cyclohexanol.

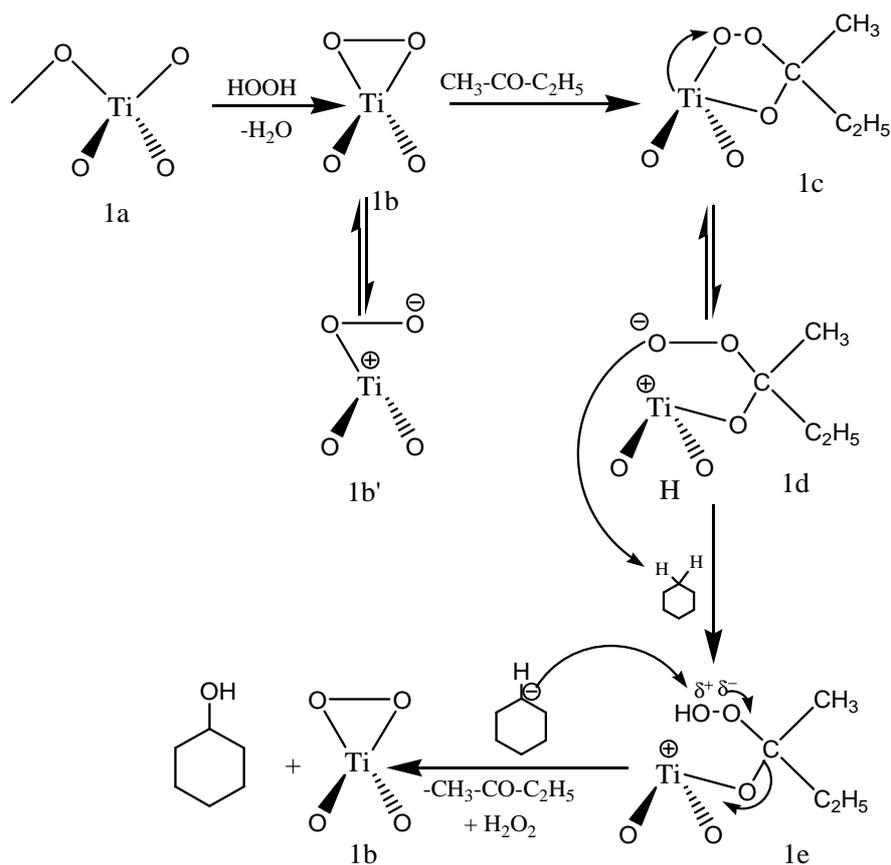


Schéma 9

En outre, les catalyseurs à base de l'or incluant les matériaux Au/ZSM-5, Au/MCM-41 et Au/SBA-15 ont révélé une bonne activité pour la réaction d'oxydation du cyclohexane en utilisant O₂ comme oxydant [66, 91, 93, 96-98].

Par ailleurs, R. Kumar et coll. [77] ont utilisé le tamis moléculaire à base de l'oxyde de manganèse (H-K-OMS-2) dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. Dans ce travail, les auteurs ont étudié l'effet de l'acidité du catalyseur sur la conversion de la réaction. Le matériau (H-K-OMS-2) a été obtenu par échange ionique de (K-OMS-2) avec l'acide nitrique concentré. Dans cette étude, il a été montré que l'acidité de Bronsted est le facteur principal de l'augmentation de la conversion qui atteint 60 % avec une sélectivité autour de 90,6% en mélange olone.

3.4.2.3. Oxydation du cyclohexane par les oxydes

Les oxydes simples ou mixtes sont aussi testés dans le développement de la conversion du cyclohexane en mélange olone. A. Baiker [99, 100] a étudié la réaction d'oxydation du cyclohexane avec l'oxyde mixte MO_x-SiO₂ préparé par voie sol-gel qui conduit à une bonne activité.

Par ailleurs, U. Schuchardt et coll. [83, 92, 101] ont étudié la réaction d'oxydation du cyclohexane avec l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) en utilisant $M_xO_y-SiO_2$ (M= Cr, Cu, Ce). La conversion en cyclohexane n'atteint pas les 5 % avec une meilleure sélectivité en cyclohexanone.

K. Teramura et coll. [69] ont travaillé avec l'oxyde mixte V_2O_5/Al_2O_3 . Ce dernier a été préparé par imprégnation. La photo-oxydation du cyclohexane a été réalisée dans un réacteur fermé en présence d'oxygène moléculaire (O_2) comme oxydant. Les résultats de la réaction d'oxydation avec TiO_2 et les matériaux V_2O_5/Al_2O_3 sont résumés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Photo-oxydation du cyclohexane par V_2O_5/Al_2O_3

Catalyseur (0,1g)	C_6H_{12} (ml)	Temps (h)	Conversion (%)	Sélectivité (%) "Ol"	Sélectivité (%) "One"
TiO_2	30	24	0,76	1	66
V_2O_5/Al_2O_3	30	5	0,11	24	64
V_2O_5/Al_2O_3	30	24	0,35	34	57

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été aussi étudiée en présence des oxydes mixtes de type $M_xO_y-SiO_2$ (M=V, Fe, Ti, Zr, Cu, Mo, Co et Cr) préparés par voie sol-gel [35]. La réaction a été réalisée en présence du TBHP à $T=348$ K, sous pression atmosphérique et avec un rapport molaire de 10 entre le cyclohexane et le TBHP. L'activité catalytique des métallo-silicates, pour cette réaction présente une faible conversion (< 6 %) avec formation du mélange olone (Tableau 7). D'après ces résultats nous remarquons que la meilleure conversion a été obtenue par $Cr_2O_3-SiO_2$ et $CuO-SiO_2$ avec une bonne sélectivité en cyclohexanone ($C_6H_{10}O$). L'étude a montré que l'oxyde mixte $CuO-SiO_2$ a perdu 27 % (masse) de Cu au cours du premier cycle de la réaction et que après cinq cycles la conversion chute dramatiquement. Toutefois, le Cu lessivé a montré une faible activité en phase homogène. Pour l'oxyde mixte $Cr_2O_3-SiO_2$, il a été observé un lessivage de Cr dû à la réaction avec l'hydroperoxyde.

Tableau 7 : Oxydation du cyclohexane par les métallo-silicates

Catalyseur	Conversion (%)	C ₆ H ₁₀ O (mmol)	C ₆ H ₁₁ OH (mmol)	C ₆ H ₁₁ OOH (mmol)
V ₂ O ₅ -SiO ₂	1,1	0,19	0,80	0,07
Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	1,6	0,97	0,26	0,26
TiO ₂ -SiO ₂	2,2	0,99	0,47	0,47
ZrO ₂ -SiO ₂	2,9	0,17	0,02	0,02
CuO-SiO ₂	3,9	2,70	0,20	0,20
Mo ₂ O ₅ -SiO ₂	4,4	2,30	0,32	0,32
Co ₂ O ₃ -SiO ₂	5,1	2,37	0,52	0,52
Cr ₂ O ₃ -SiO ₂	5,5	4,60	0,42	0,20

4. Conclusion/objectifs

La synthèse des oxydes n'est pas une réalisation aisée, car de nombreux processus physico-chimiques interviennent à chaque étape du procédé. Les propriétés d'un oxyde dépendent d'un grand nombre de facteurs. Ainsi le choix de la méthode de préparation et du précurseur apparaît primordial. L'analyse bibliographique effectuée sur les oxydes nous permet ainsi de tirer les constatations suivantes :

- la méthode sol-gel est parmi les méthodes les plus utilisées dans la synthèse des oxydes,
- la complexité pour déterminer l'influence des propriétés des oxydes sur leurs utilisations dans différentes réactions,
- les oxydes peuvent présenter des propriétés texturales intéressantes ; ce qui favorise leur utilisation dans le domaine de la catalyse,
- les oxydes (simples ou mixtes) peuvent être utilisés soit comme supports soit comme catalyseurs,
- les oxydes mixtes sont utilisés dans diverses réactions (oxydation, époxydation, photocatalyse...),

L'oxydation du cyclohexane représente un exemple typique pour la fonctionnalisation des hydrocarbures. Le mélange cyclohexanol-cyclohexanone (mélange olone) est le principal

produit de la réaction d'oxydation du cyclohexane. Les principales remarques tirées de l'étude bibliographique, réalisée sur la réaction d'oxydation du cyclohexane, sont les suivantes :

- dans les processus industriels d'oxydation, la conversion du cyclohexane ne dépasse pas les 10 %,
- l'oxydation du cyclohexane est généralement favorisée en milieu homogène qu'en milieu hétérogène,
- la difficulté et le coût pour séparer le catalyseur à partir du mélange homogène ont poussé les chercheurs à tourner vers la catalyse hétérogène,
- les métaux supportés et les matériaux micro et mésoporeux sont les principaux catalyseurs utilisés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en milieu hétérogène,
- actuellement il existe peu de travaux sur l'oxydation du cyclohexane par les oxydes mixtes.

Les principaux objectifs recherchés à travers cette thèse se résument à :

- préparer des oxydes (simples et mixtes) par voie sol-gel,
- caractériser ces oxydes par différentes méthodes d'analyse,
- tester ces matériaux sur la réaction d'oxydation du cyclohexane, afin de mesurer leur pouvoir catalytique. Ces tests permettent de comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature.

5. Référence bibliographiques

- [1]. M. C. Carotta; M. Ferroni, et al., *Sensors and Actuators B: Chemical* 1999. **58**: (1-3), 310-317.
- [2]. M. Ferroni; M. C. Carotta, et al., *Sensors and Actuators B: Chemical* 2000. **68**, 140-145.
- [3]. Z. Deng; J. Wang, et al., *NanoStructured Materials* 2000. **11**: (8), 1313-1318.
- [4]. G. Colon; M. C. Hidalgo, et al., *Applied Catalysis A: General* 2002. **231**, 185-199.
- [5]. K. Shimura; K. Fujita, et al., *Applied Catalysis A: General* 2004. **274**, 253-257.
- [6]. Z. Liu; B. Guo, et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2005. **66**: (1), 161-167.
- [7]. K. T. Li; P. H. Lin, et al., *Applied Catalysis A: General* 2006. **301**, 59-65.
- [8]. K. Zakrzewska, *Thin Solid Films* 2001. **391**: (2), 229-238.
- [9]. C. F. Song; M. K. Lu, et al., *Thin Solid Films* 2002. **413**, 155-159.
- [10]. C. H. Kwon; J. H. Kim, et al., *Ceramics International* 2003. **29**, 851-856.
- [11]. T. L. Perez; F. Rojas, et al., *Journal of Solid State Chemistry* 2004. **177**, 1873-1885.
- [12]. K. Y. Jung; S. B. Park, *Materials Letters* 2004. **58**, 2897-2900.

- [13]. M.Gartner; R.Scurtu, et al., *Thin Solid Films* 2004. **455 –456**, 417–421.
- [14]. S. Pavasupree; Y. Suzuki, et al., *Journal of Solid State Chemistry* 2005. **178**: (1), 128-134.
- [15]. C. Lahousse, *Thèse de doctorat* 1994.
- [16]. A. F. Popa, *Thèse de doctorat* 2002.
- [17]. D. C. Bradley; R.C.Mehrotra, et al., *Academic Press, New York* 1978.
- [18]. J.Livage; M.Henry, et al., *Progr.Solid State Chem* 1998. **18**, 259.
- [19]. M. Nguiefack, *Thèse* 1999.
- [20]. K. Mori; A. Miyamoto, et al., *Journal of Physical Chemistry* 1985. **89**: (20), 4265-9.
- [21]. M. Andrianainarivelo; R. J. P. Corriu, et al., *Journal of Materials Chemistry* 1997. **7**: (2), 279-284.
- [22]. C. Cannas; M. Casu, et al., *Journal of Materials Chemistry* 1999. **9**, 1765-1769.
- [23]. F. Barbieri; D. Cauzzi, et al., *Catalysis Today* 2000. **61**, 353-360.
- [24]. M. Kang, *Applied Catalysis B: Environmental* 2002. **37**, 187–196.
- [25]. K. Chhor; J. F. Bocquet, et al., *Materials Chemistry and Physics* 2004. **86**, 123–131.
- [26]. C. B. Wang; R. G. Herman, et al., *Applied Catalysis A: General* 2003. **247**: (2), 321-333.
- [27]. D. Habel; J. B. Stelzer, et al., *Journal of the European Ceramic Society* 2006. **26**, 3287–3294.
- [28]. A. Bellifa; D. Lahcene, et al., *Applied Catalysis A: General* 2006. **305**: (1), 1-6.
- [29]. R. B. Cundall; R. Rudham, et al., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 1976. **72**: (7), 1642-51.
- [30]. T. Hattori; J.-I. Inoko, et al., *Journal of Catalysis* 1976. **42**: (1), 60-72.
- [31]. C. Cardillo, *Springer, NY* 1984. 823.
- [32]. W. J. M. a. C. R. D. Jonge, *Plenum Press, NY and London* 1986.
- [33]. M. G. Clerici, *Applied Catalysis* 1991. **68**: (1), 249-261.
- [34]. C. C. Guo; H. P. Li, et al., *Journal of Catalysis* 1999. **185**: (2), 345-351.
- [35]. U. Schuchardt; D. Cardoso, et al., *Applied Catalysis A: General* 2001. **211**: (1), 1-17.
- [36]. S. Shylesh; P. P. Samuel, et al., *Applied Catalysis A: General* 2007. **318**, 128-136.
- [37]. S. Shylesh; C. Srilakshmi, et al., *Microporous and Mesoporous Materials* 2007. **99**: (3), 334-344.
- [38]. J. Y. Wang; F. Y. Zhao, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2008. **279**: (2), 153-158.
- [39]. A. Ebadi; N. Safari, et al., *Applied Catalysis A: General* 2007. **321**: (2), 135-139.

- [40]. C. C. Guo; G. Huang, et al., *Applied Catalysis A: General* 2003. **247**: (2), 261-267.
- [41]. J. E. Backvall; O. S. Andell, *Organometallics* 1986. **5**, 2350-2355.
- [42]. W. C. Seidel; C. A. Tolman, *Ann. N. Y. Acad. Sci* 1983. **415**, 201.
- [43]. R. P. O'Connor; L. D. Schmidt, *Journal of Catalysis* 2000. **191**: (1), 245-256.
- [44]. A. Sakthivel; P. Selvam, *Journal of Catalysis* 2002. **211**: (1), 134-143.
- [45]. S. A. Chavan; D. Srinivas, et al., *Journal of Catalysis* 2002. **212**, 39-45.
- [46]. Y. Suzuki; E. Harada, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007. **276**, 1-7.
- [47]. R. Zhang; Z. Qin, et al., *Catalysis Today* 2005. **110**: (3-4), 351-356.
- [48]. B. Modén; B. Z. Zhan, et al., *Journal of Catalysis* 2006. **239**: (2), 390-401.
- [49]. G. S. Mishra; A. J. L. Pombeiro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005. **239**: (1-2), 96-102.
- [50]. L. Vieille-Petit; M. J. L. Tschan, et al., *Polyhedron* 2005. **24**: (15), 1961-1967.
- [51]. F. S. Vinhado; M. E. F. Gandini, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005. **239**: (1-2), 138-143.
- [52]. M. Bonchio; M. Carraro, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2006. **251**: (1-2), 93-99.
- [53]. C. Hettige; K. R. R. Mahanama, et al., *Chemosphere* 2001. **43**: (8), 1079-1083.
- [54]. P. R. H. P. Rao; A. V. Ramaswamy, et al., *Journal of Catalysis* 1993. **141**: (2), 604-611.
- [55]. E. V. Spinacé; H. O. Pastore, et al., *Journal of Catalysis* 1995. **157**, 631-635.
- [56]. W. A. Carvalho; M. Wallau, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1999. **144**: (1), 91-99.
- [57]. E. V. Spinacé; U. Schuchardt, et al., *Applied Catalysis A: General* 1999. **185**, L193-L197.
- [58]. M. M. Q. Simoes; C. M. M. Conceicao, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1999. **144**, 461-468.
- [59]. T. Sooknoi; J. Limtrakul, *Applied Catalysis A: General* 2002. **233**, 227-237.
- [60]. W. Yao; H. Fang, et al., *Catalysis Communications* 2006. **7**, 387-390.
- [61]. A. C. Silva; T. L. Fernandez, et al., *Applied Catalysis A: General* 2007. **317**, 154-160.
- [62]. W. A. Carvalho; P. B. Varaldo, et al., *Zeolites* 1997. **18**: (5-6), 408-416.
- [63]. U. Schuchardt; R. Pereira, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1998. **135**, 257-262.
- [64]. P. Tian; Z. Liu, et al., *Catalysis Today* 2004. **93-95**, 735-742.
- [65]. R. Anand; M. S. Hamdy, et al., *Catalysis Letters* 2004. **95**: (3-4), 114-117.

- [66]. Y. J. Xu; P. Landon, et al., *Catalysis Letters* 2005. **101**: (3-4), 175-179.
- [67]. S. Samanta; N. K. Mal, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005. **236**, 7-11.
- [68]. N. d. M. F. Carvalho; A. H. Jr, et al., *Applied Catalysis A: General* 2006. **305**, 140–145.
- [69]. K. Teramura; T. Tanaka, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2004. **208**, 299–305.
- [70]. G. Lu; D. Ji, et al., *Applied Catalysis A: General* 2005. **280**, 175–180.
- [71]. H. X. Yuan; Q. H. Xia, et al., *Applied Catalysis A: General* 2006. **304**, 178–184.
- [72]. G. Huang; S. Y. Liu, et al., *Catalysis Communications* 2007. **8**, 1183–1186.
- [73]. F. Eschenröder; H. Vogel, *Chemical Engineering & Technology* 1998. **21**: (8), 671-678.
- [74]. E. L. Pires; J. C. Magalhães, et al., *Applied Catalysis A: General* 2000. **203**: (2), 231-237.
- [75]. N. Grootboom; T. Nyokong, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2002. **179**, 113–123.
- [76]. W. Yao; Y. Chen, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2006. **246**, 162–166.
- [77]. R. Kumar; Shanthakumar, et al., *Journal of Catalysis* 2009. **262**, 304-313.
- [78]. E. P. Talsi; V. D. Chinakov, et al., *Journal of Molecular Catalysis*, 1993. **81**, 215-233.
- [79]. E. P. Talsi; V. D. Chinakov, et al., *Journal of Molecular Catalysis* 1993. **81**, 235-254.
- [80]. P. A. Ganeshpure; G. L. Tembe, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1996. **113**, L423-L425.
- [81]. G. B. Shulpin; G. S. Fink., et al., *Tetrahedron* 1999. **55**: (17), 5345-5358.
- [82]. J. R. L. Smith; Y. Iamamoto, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2006. **252**, 23–30.
- [83]. E. L. Pires; U. Arnold, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001. **169**, 157–161.
- [84]. R. F. Parton; P. E. Neys, et al., *JOURNAL OF CATALYSIS* 1996. **164**, 341–346.
- [85]. R. F. Parton; G. J. Peere, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1996. **113**, 445-454.
- [86]. L. Prati; M. Rossi, *Journal of Catalysis* 1998. **176**: (2), 552-560.
- [87]. P. Landon; P. J. Collier, et al., *Chemical Communications* 2002. (18), 2058-2059.
- [88]. S. Carrettin; P. McMorn, et al., *Chemical Communications* 2002. (7), 696-697.
- [89]. A. K. Sinha; S. Seelan, et al., *Topics in Catalysis* 2004. **29**: (3), 95-102.
- [90]. A. Abad; C. Almela, et al., *Tetrahedron* 2006. **62**: (28), 6666-6672.

- [91]. L. X. Xu; C. H. He, et al., *Catalysis Letters* 2007. **114**: (3-4), 2002-205.
- [92]. R. S. D. Cruz; J. M. d. S. Silva, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001. **171**, 251–257.
- [93]. G. Lu; R. Zhao, et al., *Catalysis Letters* 2004. **97**: (3-4), 115-118.
- [94]. S. E. Dapurkar; A. Sakthivel, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2004. **223**, 241–250.
- [95]. P. Selvam; S. K. Mohapatra, *Microporous and Mesoporous Materials* 2004. **73**, 137–149.
- [96]. K. Zhu; J. Hu, et al., *Catalysis Letters* 2005. **100**: (3), 195-199.
- [97]. L. X. Xu; C. H. He, et al., *Catalysis Communications* 2008. **9**: (5), 816-820.
- [98]. R. Zhao; D. Ji, et al., *Chemical Communications* 2004. (7), 904-905.
- [99]. D. C. M. Dutoit; M. Schneider, et al., *Journal of Catalysis* 1995. **153**, 165-176.
- [100]. R. Hutter; T. Mallat, et al., *Journal of Catalysis* 1995. **153**, 177-189.
- [101]. R. S. D. Cruz; M. D. M. Dauch, et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000. **130**, 1037.

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation

1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons la préparation des oxydes simples et mixtes ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans notre travail et en fin nous présenterons les réactions de tests catalytiques.

2. Synthèse des oxydes simples

Nous avons préparé trois types d'oxydes simples à savoir TiO_2 , SiO_2 et Al_2O_3 suivant la méthode sol-gel ; les trois précurseurs utilisés sont respectivement le Ti (IV) butylat $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ (97 % Aldrich), le tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ TEOS (Aldrich) et le tri-sec-butanolate d'aluminium $\text{Al}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (97 % Aldrich).

2.1. Synthèse de l'oxyde simple Al_2O_3

L'oxyde simple Al_2O_3 est préparé en utilisant la procédure de B. E. Yoldas [1-3]; pour préparer 2 g de boehmite, 8,48 g de $\text{Al}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (0,0334 mol) sont mis dans un bécher ensuite nous ajoutons 60,1 g (3,34 mol) d'eau ultra pure. Le mélange obtenu est agité pendant une heure à 60 °C, puis nous avons ajouté 3,3 mmol d'acide chlorhydrique. La température est portée à 80 °C et maintenue pendant deux heures. Le bécher contenant ce mélange a été couvert pendant le temps de chauffage par un verre de montre pour minimiser l'évaporation d'eau. Après deux heures de chauffage, le mélange est mis dans l'étuve à 120 °C pendant une nuit. Le gel obtenu est ensuite broyé et calciné.

2.2. Synthèse de l'oxyde simple SiO_2

L'oxyde SiO_2 est préparé selon la méthode sol-gel décrite par C. B. Wang [4] ; dans un bécher on mélange pendant 20 min d'agitation, 10,7 ml de TEOS avec 7,85 ml d'éthanol et 4 ml de HNO_3 (2,5 mol L^{-1}). Ce mélange est agité pendant 15 min tout en ajoutant 4,25 ml de HNO_3 (2,5 mol L^{-1}), l'agitation se poursuit pendant 2 h. Le gel formé est séché dans un bain de sable à 60 °C pendant 6 h ensuite dans l'étuve à 120 °C toute une nuit. Le matériau obtenu est ensuite broyé, pesé et calciné.

2.3. Synthèse de l'oxyde simple TiO_2

Pour la préparation de l'oxyde de titane (TiO_2) nous avons adopté la procédure suivante : dans un bécher on mélange 12.13 ml de T (IV) butylat (97 % Aldrich) et 36 ml d'éthanol absolu, le mélange est agité durant 30 min. Après on ajoute goutte à goutte une

solution d'environ 8 ml d'éthanol absolu et 4 ml d'acide nitrique (pH = 1-2) jusqu'à formation d'un gel de couleur blanche. Ce dernier est séché dans un bain de sable à 60 °C pendant 6 h, ensuite dans l'étuve à 120 °C pendant une nuit. Le matériau obtenu est broyé et pesé et broyé avant calcination.

3. Synthèse des oxydes mixtes

Dans notre travail nous avons préparé différents oxydes mixtes de type $X\%M_xO_y$ - TiO_2 , $X\%M_xO_y$ - SiO_2 et $X\%M_xO_y$ - Al_2O_3 ($M = Cr$ et V) avec trois pourcentages 5, 10 et 20 %. Si nous prenons par exemple le cas des oxydes mixtes $X\%M_xO_y$ - TiO_2 ; les pourcentages sont calculés selon l'équation (1) :

$$X\% = \frac{m(M)}{m(M) + m(Ti)} \quad (1)$$

Les oxydes mixtes sont préparés par voie sol-gel en utilisant les mêmes précurseurs cités précédemment pour la préparation des oxydes simples. Les précurseurs pour le vanadium et le chrome sont respectivement le vanadium (V) oxytripropoxide $OV(OC_3H_7)_3$ (98 % Aldrich) et le nitrate de chrome $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Aldrich). Le protocole expérimental sol-gel qui résume le mode opératoire de ces matériaux (oxydes simples et mixtes) est représenté dans la Figure 1.

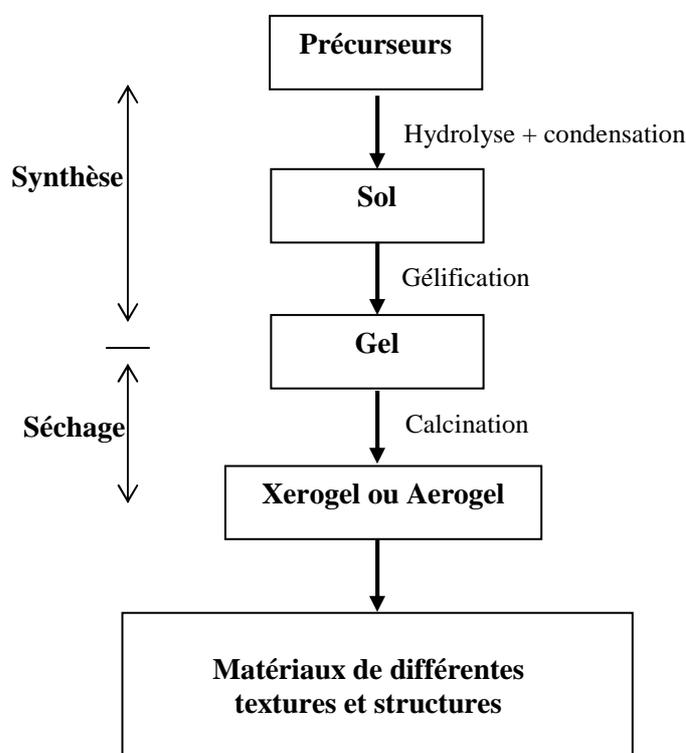


Figure 2 : Schéma général de la préparation des échantillons.

4. Séchage et calcination

Après avoir séché les échantillons dans l'étuve à 120 °C pendant une nuit, nous avons utilisé deux types de four pour la calcination ; un four de traitement sous débit gazeux (80 % Ar + 20 % O₂ 60 ml/min) ou sous débit d'oxygène et un four normal sous air. Les échantillons sont calcinés à 400 °C pendant quatre heures selon le protocole donné dans la Figure 2.

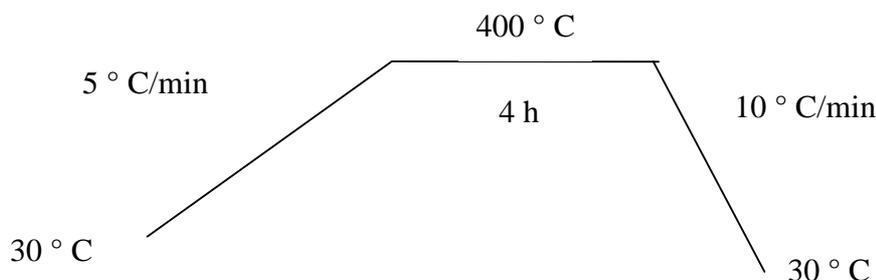


Figure 3 : Schéma général de la calcination des échantillons.

5. Techniques de caractérisation

Les matériaux préparés sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse à savoir l'analyse quantitative de plasma à couplage inductif (ICP), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrie et analyse thermique différentielle (ATG-ATD), l'analyse spectroscopique d'infrarouge (IR), microscopie électronique à transmission (MET) et détermination de la surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmett et teller (BET).

Il faut signaler que toutes les analyses ont été réalisées au laboratoire de Catalyse et Chimie Organique LACCO de l'université de Poitiers (France).

5.1. Mesure de surface spécifique

Le laboratoire LACCO de l'université de Poitiers possède deux appareils automatisés d'adsorption d'azote MICROMERITICS - ASAP 2010 et TRISTAR 3000 qui sont utilisés pour les mesures des surfaces spécifiques et de la porosité des solides micros et mésoporeux par adsorption d'azote à 77 K. Les surfaces spécifiques, les volumes poreux et les diamètres de tous nos échantillons calcinés à 400 °C ont été déterminés en utilisant le TRISTAR 3000 (Figure 3). La surface spécifique des matériaux est déterminée par l'étude des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K selon la méthode BET. Cette technique consiste à déterminer le volume d'une monocouche de molécules gazeuses adsorbées sur le solide

étudié. La surface de la monocouche étant égale à celle du solide, il suffit de connaître ce volume pour obtenir l'aire spécifique qui peut être calculée selon l'équation (2).

$$S_p = \frac{V_M \times N \times S}{V \times m} \quad (2)$$

S_p = surface spécifique (m^2/g)

V_M = volume du gaz adsorbé correspondant à une monocouche (cm^3)

N = nombre d'Avogadro

S = surface occupée par une molécule de gaz soit $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pour l'azote

V = volume molaire du gaz (cm^3/mol)

m = masse de l'échantillon (g).



Figure 4 : Photo du Micromeritics Tristar 3000.

La mesure commence aux faibles valeurs de pression relative et la quantité d'azote qui s'adsorbe sur la surface du matériau est mesurée. L'isotherme d'adsorption représente la dépendance entre le volume adsorbé et la pression à laquelle il s'adsorbe. L'isotherme de désorption est la mesure en sens inverse des quantités d'azote qui restent adsorbées aux pressions décroissantes. En général ces deux dernières isothermes ne sont pas superposables et forment ce qu'on appelle le phénomène d'hystérésis. Les formes des isothermes et des hystérésis ont fait l'objet d'une classification proposée par Brunauer. Les isothermes peuvent être décrites par différentes équations, la plus utilisée étant l'équation de BET.

Avant de commencer les mesures, les échantillons sont tout d'abord pesés (200-400 mg), ensuite dégazés à $90 \text{ }^\circ\text{C}$, au préalable pendant 1 h et enfin dégazés à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 h sous pression réduite (1 mbar). Par la suite les échantillons sont placés dans un vase de Dewar

rempli d'azote liquide. Enfin, le vase de Dewar est placé dans l'appareil de mesure (piloté par un micro-ordinateur). La procédure utilisée pour les mesures est appelée BJH [5, 6].

Le diamètre moyen global (dans l'hypothèse de pores cylindriques ouverts d'un côté) est calculé selon l'équation (3).

$$d = \frac{4 \times V}{S} \times 10^4 \quad (3)$$

d = diamètre moyen (Å)

V = volume poreux total (cm³ / g)

S = surface spécifique (m² / g)

5.2. Diffraction des Rayons X

La technique de diffraction des rayons X est l'une des techniques les plus utilisées pour caractériser les diverses phases cristallines présentes dans un composé donné, mais aussi pour estimer et déterminer la taille des cristallites. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, ayant une longueur de même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Lors du contact avec l'échantillon, les rayons X seront diffusés par les atomes de cristal. Le cristal présentant un ordre à grande distance, les rayons diffusés interfèrent et amènent au phénomène de diffraction.

Dans notre travail nous avons utilisé deux types de diffractomètre à savoir ; le diffractomètre D5005 (Bruker) (détecteur SOL-X) où les diffractogrammes sont obtenus à température ambiante et le diffractomètre D8 (Bruker) (détecteur PSD-VANTEC) où les diffractogrammes sont obtenus en fonction de la montée en température. Les deux diffractomètres sont équipés d'une anode en cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54188 \text{ \AA}$). Le D5005 possède en arrière un monochromateur et un logiciel qui élimine le rayonnement K_{β} et les rayonnements provenant de la fluorescence. Par contre le D8 possède un filtre en Ni qui élimine le rayonnement K_{β} .

La taille moyenne (d) des cristallites est déterminée à partir de la largeur intégrée (ou surface intégrée) (L.I) du pic en utilisant la relation de Scherrer (équation 4) [7].

$$d = \frac{K \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (4)$$

d = taille moyenne des cristallites en Å

λ = longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54188 \text{ \AA}$)

β = largeur intégrale (en radian)

θ = angle de Bragg pour le pic considéré (en radian)

K = constante de Scherrer (= 1)

Pour avoir une bonne précision, nous appliquons la correction pour la longueur instrumentale du diffractomètre selon la formule de Warren [8] (équation 5).

$$B_{cor} = \sqrt{B_{exp}^2 - B_{inst}^2} \quad (5)$$

avec B_{inst} déterminée à l'aide d'une référence bien cristallisée, LaB6 (INIST)

Cette technique d'analyse, nous a permis de connaître la cristallinité de nos produits, d'identifier les différentes phases présentes, d'avoir une idée sur la taille des cristallites et enfin d'étudier la cinétique de transition dans le cas de l'oxyde de titane seul et dopé. Nous avons réalisé deux types de mesures à savoir les mesures à température ambiante et les mesures in situ sous air à haute température.

5.2.1. Mesures à température ambiante

Ce type de mesures nous permet d'avoir une idée sur la texture et la cristallinité du produit. Une quantité de l'échantillon sous forme poudre est déposée sur un porte échantillon et ensuite placée dans l'appareil pour analyse.

Les diffractogrammes sont enregistrés dans le domaine de 2θ (2 thêta) compris entre 10° et 90° avec un pas de $0,04^\circ$ (en 2θ) et un temps d'acquisition de 2s. Pour ces mesures nous avons utilisé le diffractomètre D5005 (Bruker) qui est représenté dans la Figure 4.

L'échantillon est d'abord bien broyé, pesé et mis dans un porte échantillon en plastique dont on connaît sa masse, ou sur un wafer en silicium pur, coupé selon les plans (511). L'intérêt de ce type de wafer est l'absence quasi-totale d'un signal propre de diffraction X, mis à part un pic très fin est très intense correspondant aux plans (511), à $94,951^\circ$ (2θ , radian Cu- $K_{\alpha 1}$) ; par conséquent, nous pouvons utiliser pour les analyses très peu de produit. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante.



Figure 5 : Photo du Diffractomètre D5005 (Bruker)

5.2.2. Mesures in situ à haute température

Pour réaliser les mesures in situ à haute température nous avons utilisé le diffractomètre D8 (Bruker) représenté par la Figure 5. Ce dernier est équipé d'une chambre haute température et d'un détecteur linéaire type PSD-VANTEC-1. Le diffractomètre D8 possède la particularité, grâce à son détecteur et sa chambre haute température, d'avoir la possibilité de travailler soit à température ambiante soit à haute température et sous différents gaz. En utilisant cet appareil, on peut réaliser des mesures soit à PSD fixe soit à PSD variable. Les mesures à PSD variables sont très utiles pour les études cinétiques, en effet on peut traiter les différentes zones de 2θ pour n'importe quel échantillon.

La chambre haute température HTK 16 (Figure 6) intégrée au diffractomètre D8 est équipée d'un ruban ou d'une lame chauffante Kanthal (un alliage d'aluminium, fer et chrome) (110*10*1 mm) et de deux thermocouples Pt-10% RhPt pour contrôler la montée de la température.



Figure 6 : Photo du Diffractomètre D8 (Bruker)

Spécifications techniques de la chambre : température maximum 1600 °C (air, vide et gaz inerte) ; débit de chauffage maximum 5 °C / seconde.

Grâce à cette chambre, nous pouvons atteindre 800 °C dans moins de 3 min. Ceci est un avantage pour une étude cinétique.

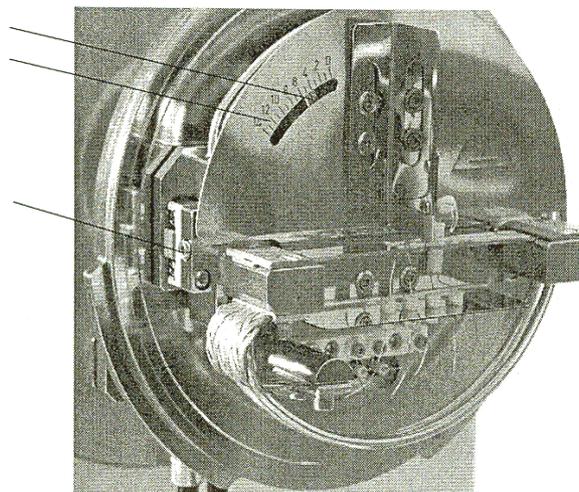


Figure 7 : Chambre haute température HTK 16

Concernant le détecteur PSD-VANTEC représenté par la Figure 7, il possède les caractéristiques suivantes :

- ◆ Nombre de canaux : 1600
- ◆ Pas minimum : $8 \cdot 10^{-3}$ en degré 2 θ
- ◆ Largeur de la fenêtre : jusqu'à 12° sur l'échelle 2 θ

- ◆ Enregistrements variables (efficace surtout pour suivre une cinétique de transition de phase d'un solide où il est nécessaire d'enregistrer le maximum de points pour les premiers temps de la réaction)



Figure 8: Détecteur PSD-VANTEC-1

Avant de mettre l'échantillon dans l'appareil D8 pour analyse, il faut au préalable le préparer. Il existe deux méthodes de préparation pour analyse par DRX in situ. La première consiste à le mettre directement sur le ruban de la chambre haute température et à commencer la montée en température. La deuxième méthode par contre, consiste à mélanger la poudre avec de l'éthanol. Quelques gouttelettes de la suspension sont prélevées et déposées sur le ruban. Une légère montée en température est nécessaire pour amorcer le séchage du produit. Il ne faut pas mettre un excès du matériau afin de minimiser la différence de température entre la surface de ce dernier et le ruban.

Dans notre étude nous avons réalisé deux types de mesure en utilisant le diffractomètre D8, à savoir des mesures en fonction de la montée en température et des mesures à température fixe en fonction du temps (étude cinétique).

5.2.2.1. Mesures in situ en fonction de la montée de température

Ces mesures nous aident à étudier l'effet de la montée en température sur la structure des matériaux. Les diffractogrammes sont mesurés à des températures données variant de 30 à 800 °C (pas de 100 °C) avec un pas de 0,05 °/2 θ en 2 s d'acquisition et 5 min d'attente. Toutes les mesures in situ sont effectuées sous air. La Figure 8 représente le schéma du protocole utilisé pour suivre l'évolution des matériaux en fonction de la montée de température.

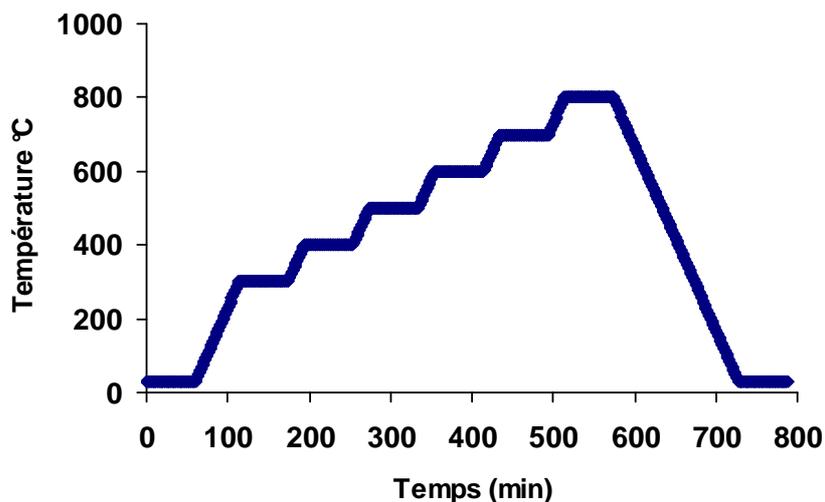


Figure 9 : Protocole utilisé par DRX in situ en fonction de la montée de T.

5.2.2.2. Mesures in situ à une température donnée (étude cinétique)

Ce type de mesures est réalisé en fixant une température donnée et en faisant varier le temps, ce qui nous permet d'avoir une idée sur des transformations au cours du temps à une certaine température. Pour avoir une étude cinétique convenable nous avons travaillé avec plusieurs valeurs de températures. Les diffractogrammes sont mesurés à une température fixe avec un détecteur fixe (PSD fixe) à 26° avec une fenêtre de 12° correspondant à un domaine 2θ entre 20° et 32° ; la montée en température voulue est de $5^\circ\text{C} / \text{s}$ et un temps d'enregistrement et d'attente variables.

Cette étude peut apporter des précisions sur les différentes transformations au cours du temps des échantillons analysés, et permet aussi de déterminer les énergies d'activation apparentes mises en jeu lors des transitions.

Pour une température donnée, nous suivrons l'évolution de l'échantillon en fonction du temps. Le schéma représenté dans la Figure 9 présente un exemple du protocole utilisé pour suivre l'évolution des matériaux en fonction du temps à une température donnée. L'échantillon traité dans cet exemple est $20\%\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ chauffé à 800°C . La courbe de la Figure 9 est divisée en trois parties :

- première partie : 10 points avec 1 min d'enregistrement et 1 min d'attente, ce qui donne un temps total de 20 min. Dans cette partie nous avons enregistré le maximum de points pour mieux voir l'évolution dès le début de la cinétique.
- deuxième partie : 6 points avec 1 min d'enregistrement et 4 min d'attente.

- Troisième partie : 4 points avec 1 min d'enregistrement et 29 min d'attente.

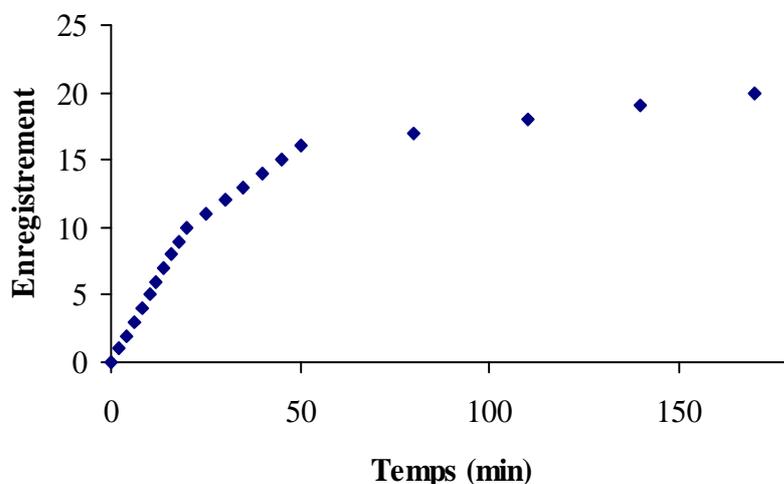


Figure 10 : Protocole utilisé par DRX in situ en fonction du temps à T fixe.

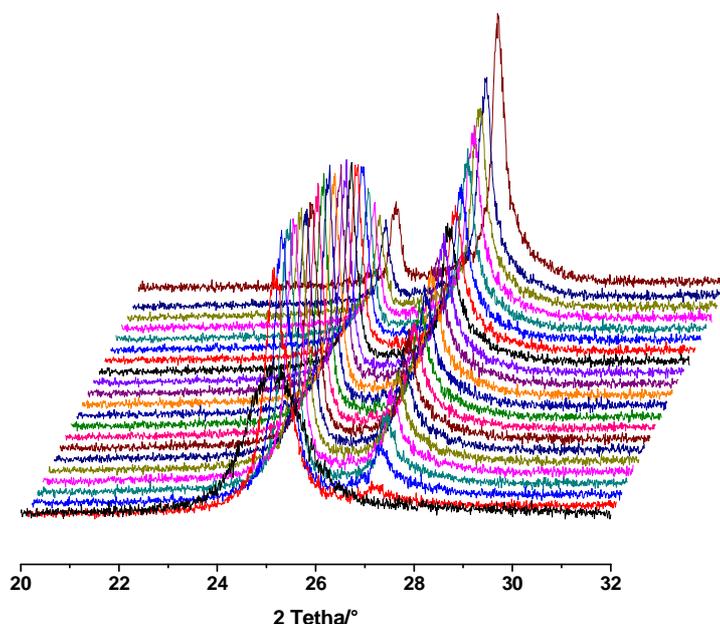


Figure 11 : Evolution de la transition anatase-rutile en fonction du temps ($T = 800^{\circ}\text{C}$).

A partir de ce protocole nous obtiendrons un ensemble qui contient 20 diffractogrammes, c'est-à-dire que chaque point sur la figure représente un diffractogramme. La Figure 10 présente le diffractogramme de l'échantillon $20\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ chauffé à 800°C enregistré en fonction du temps. Nous pouvons dire que l'intérêt dans ce cas est de mettre en évidence l'évolution progressive de la transition anatase-rutile en suivant, en fonction du

temps, le profil de disparition et d'apparition respectivement de la phase anatase et de la phase rutil.

En général les mesures in situ en fonction de la montée de température ou en fonction du temps permettent par exemple :

- De mettre en évidence des structures transitoires à courte durée de vie,
- D'élucider le mécanisme des transformations à partir de la mesure des modifications structurales et microstructurales subies par les cristallites de l'échantillon,
- D'étudier la cinétique des transformations à partir de l'évolution au cours du temps du diffractogramme de chacune des phases contenues dans l'échantillon

5.3. Analyse thermique (ATG-ATD)

Grâce à cette analyse on peut déterminer l'évolution thermique d'un composé ainsi que les différentes transformations liées aux phénomènes chimiques qui ont lieu lors du traitement.

L'analyse thermogravimétrique (ATG), donne la variation de la masse en fonction du temps et de la température.

L'analyse thermique différentielle (ATD), apparue en 1887, à la suite des travaux de H.Le Chatelier, consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et une substance de référence, soumise à la même loi d'échauffement. Cette technique d'analyse permet de suivre les phénomènes exo et endothermiques qui ont lieu lorsque les échantillons sont traités thermiquement.

Les échantillons préparés ont été analysés par analyse thermique (ATG/ATD) à l'aide de deux appareils de type STD 2960 TA et SDT Q600 Instruments (Figure 11). L'échantillon, de masse 20 à 30 mg environ, est introduit dans un creuset en platine, lequel est supporté par le fléau d'une balance située dans le four. L'analyse se fait sous air avec une rampe en température de 5 °C / min dans l'intervalle de 25 à 1000 °C.

Ce type d'analyse permet de déterminer l'évolution thermique d'un matériau ; on peut suivre les transformations qui ont lieu aux différentes températures et essayer de déterminer les phénomènes chimiques qui sont responsables des effets observés. Cette méthode permet aussi de donner une idée sur la stabilité thermique de nos échantillons par la détermination des quantités de masses perdues en fonction de la température et par la détermination de la température maximale de chauffage.



Figure 12 : Appareil d'analyse thermique « SDT Q600 Instruments ».

5.4. Spectroscopie IR

Nous avons utilisé deux spectromètres à transformée de Fourier THERMO NICOLET série NEXUS et 5700 (Figure 12). Ces deux appareils permettent de caractériser des sites acides par adsorption de molécules sondes basiques (Pyridine, ammoniac, quinoléines, lutidine) et des sites métalliques par adsorption de monoxyde de carbone ou du dioxyde de carbone.



Figure 13 : Spectromètre THERMO NICOLET série NEXUS et 5700

Les propriétés superficielles d'un catalyseur, lorsqu'elles sont dues à l'existence d'un groupement dont les vibrations se trouvent dans le domaine de 4000 à 1000 cm^{-1} , peuvent être étudiées directement. C'est le cas, par exemple, des groupements hydroxyles. Mais un grand nombre de sites superficiels ne peuvent être révélés que par l'utilisation d'une sonde, c'est-à-dire d'une molécule, susceptible de s'adsorber sur ces sites et présentant des vibrations dont les changements de fréquences seront liés à la nature des sites. Cette méthode indirecte permet de caractériser l'acidité de Lewis d'un support, les propriétés des particules

métalliques supportées. L'adsorption de molécules sondes, suivie par IR est un excellent outil de caractérisation de l'acidité et de la basicité des solides. Dans notre travail nous avons travaillé avec le dioxyde de carbone et la pyridine comme molécules sondes pour caractériser nos échantillons

5.4.1. Critères de choix d'une molécule sonde pour la caractérisation des sites acides

La plupart des supports utilisés en catalyse hétérogène possèdent dans la région 3600-3800 cm^{-1} , une ou plusieurs bandes dues à des groupements OH (groupes acides de Bronsted). L'adsorption de molécules sondes qui se comportent vis-à-vis de la surface comme des acides ou des bases permet de caractériser respectivement la basicité et l'acidité des oxydes étudiés. Les critères de choix d'une molécule sonde pour la caractérisation des sites acides en IR sont :

- ❖ Force basique adéquate : interaction optimum entre la sonde et les sites acides.
- ❖ Taille adaptée : accessibilité aux sites acides des différents systèmes poreux.
- ❖ Réponse spectrale adaptée, sensibilité : intensité importante, position des bandes d'interaction.
- ❖ Stabilité thermique : pas d'hydrolyse ou d'oxydation sur le support.

5.4.2. Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone CO_2 étant est une molécule amphotère, elle peut être utilisée comme sonde de basicité si elle s'adsorbe sous forme acide sur des sites basiques des oxydes métalliques ou comme sonde d'acidité si elle s'adsorbe sous forme base sur des sites acides des oxydes métalliques. Sur des surfaces incomplètement déshydroxylées l'interaction du CO_2 avec les groupements hydroxyles monodentés basiques donne lieu à des espèces hydrogénocarbonates. La structure de ces carbonates se rapproche de celle des carbonates massiques et ils peuvent se situer dans le cœur de l'oxyde. Il devient donc alors impossible de déterminer les quantités adsorbées en surface. L'infrarouge permet de reconnaître ces espèces extrêmement stables et qui sont caractérisées par des bandes larges autour de 1400 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} .

Les nombres d'onde caractéristiques de chaque espèce reflètent la structure de celle-ci. Un autre paramètre important est la stabilité thermique des espèces carbonate qui différencie les espèces polydentées (très stables) des espèces monodentées (peu stables).

5.4.3. La pyridine

La pyridine est une molécule basique ($pK_a = 5,2$) qui s'adsorbe fortement. Grâce à cette molécule on peut quantifier à la fois les sites de Brønsted et de Lewis. Par contre elle présente une faible sensibilité à la force des sites ce qui présente un inconvénient. La pyridine forme avec les molécules accepteurs d'électrons des complexes par liaison de coordination qui conduit à la formation de la pyridine coordonnée (Figure 13), et avec les molécules donneurs de protons, l'ion pyridinium (Figure 13). Elle peut aussi former des espèces liées par liaison pontale, hydrogène en général, réversiblement adsorbées à température ambiante. Les différentes bandes d'absorption IR caractéristiques de ces espèces sont rassemblées dans le tableau.

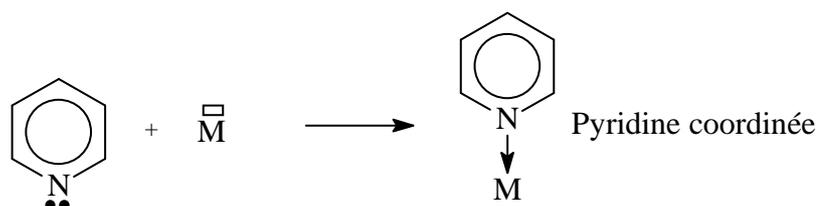


Figure 14 : Schéma de formation de pyridine coordonnée : $\nu_{19b} : 1454 \text{ cm}^{-1}$

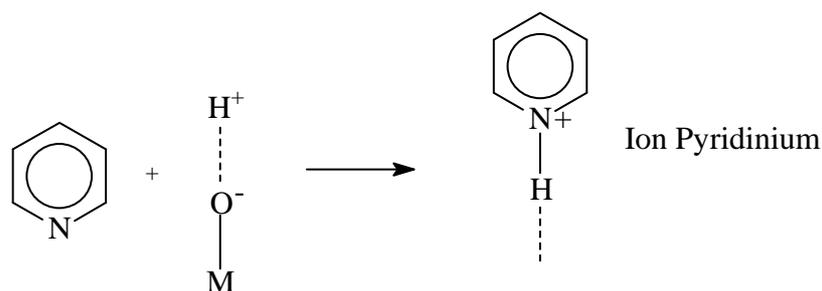


Figure 15 : Schéma de formation de l'ion pyridinium : $\nu_{19b} : 1545 \text{ cm}^{-1}$

Tableau : les positions des différentes bandes d'absorption, nombre d'onde en cm^{-1} , TF : très faible.

Type d'interaction	ν_{8a}	ν_{8b}	ν_{19a}	ν_{19b}
Liaison H	1595	1595	1490	1450
Sites de Lewis	1630-1600	1580 TF	1490	1450
Sites de Bronsted	1640	1610	1490	1540

La pyridine permet donc de bien différencier les espèces protonées (acidité de Brønsted), des espèces coordonnées (acidité de Lewis). Elle nous renseigne sur la force de

l'acidité de Lewis par le nombre de la vibration ν_{8a} tandis que l'intensité de la vibration ν_{19b} à 1450 cm^{-1} donne une approche du nombre de ces sites.

5.4.4. Aspect quantitatif

En se basant sur la loi de Beer-Lambert ($A=\epsilon.l.c$), on peut calculer ou mesurer l'intensité de l'absorbance intégrée et donc on peut calculer le nombre des sites acides à l'aide de l'équation (6) [9] :

$$A = \frac{\epsilon \times n}{S} \quad (6)$$

ϵ : coefficient d'extinction ($\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$)

n : quantité de pyridine absorbée (μmol)

S : surface de la pastille (cm^2)

A : surface intégrée ou absorbance intégrée (cm^{-1})

En utilisant des valeurs de ϵ obtenus au laboratoire ou disponible dans la littérature, on peut suivre l'évolution de la surface A d'une bande en fonction de la quantité de la molécule injectée et donc on peut calculer la quantité de pyridine absorbée à la surface.

5.4.5. Manipulations et mesures

Dans notre travail, nous avons commencé par l'utilisation de la molécule sonde CO_2 . Une quantité de quelques mg (15mg) de l'échantillon est transformée sous forme d'une pastille très fine. La pastille est transférée avec précaution dans le support d'une cellule. L'échantillon sous forme de pastille est ensuite dégazé sous air à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit. Ensuite le système (cellule et échantillon) est mis sous vide ($<10^{-6}$ mbar). Après ce traitement la cellule est approchée du spectromètre pour analyse. On injecte plusieurs doses de CO_2 jusqu'à saturation de l'échantillon. Le logiciel OMNIC a été utilisé pour traiter les spectres ce qui nous a permis de les interpréter.

Concernant l'analyse des échantillons par IR avec la pyridine comme molécule sonde, c'est pratiquement la même procédure que celle utilisée précédemment.

5.5. Microscopie électronique TEM/STEM

Les analyses sont effectuées sur un microscope Philips CM 120 couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie EDAX. Cet appareil possède une résolution linéaire de $3,5 \text{ \AA}$ muni d'un filament en LaB6. Après une coupe à l'ultramicrothome ou après broyage et

dispersion dans l'alcool, les échantillons sont déposés sur une grille en cuivre, préalablement carbonée. Les mesures en mode balayage nous révèlent la morphologie à l'échelle du micromètre. En mode transmission, nous pouvons observer les tailles de particules et déterminer la distribution statistique en taille ainsi que la taille moyenne.

Cette taille moyenne peut être déterminée de plusieurs façons ; par exemple, pour pouvoir faire une comparaison avec la taille obtenue à partir des mesures de dispersion métallique (qui dépend de la surface des particules), nous devons calculer une taille moyenne pondérée par la surface.



Figure 16 : Microscope Philips CM 120 couplé à un spectromètre EDAX

L'analyse EDX permet d'identifier et de quantifier les espèces atomiques présentes dans un matériau par l'énergie des photons X caractéristique émis lors de l'interaction avec les électrons du faisceau incident.

6. Références bibliographiques

- [1]. B. E. Yoldas, *American Ceramic Society Bulletin* 1975. **54**: (3), 289-290.
- [2]. B. E. Yoldas, *Journal of Materials Science* 1975. **10**, 1856.
- [3]. X. j. Ding; J. Z. Zhang, et al., *Materials Letters* 2001. **51**: (5), 429-433.
- [4]. C. B. Wang; R. G. Herman, et al., *Applied Catalysis A: General* 2003. **247**: (2), 321-333.
- [5]. P. D. L. Mercera; J. G. Van Ommen, et al., *Applied Catalysis* 1990. **57**: (1), 127-148.
- [6]. K. Balakrishnan; R. D. Gonzalez, *Journal of Catalysis* 1993. **144**: (2), 395-413.
- [7]. Ø. Borg; E. Blekkan, et al., *Topics in Catalysis* 2007. **45**: (1), 39-43.
- [8]. B. E. Warren, *Journal of Applied Physics* 1941. **12**: (5), 375-384.
- [9]. F. T. Starzyk; B. Gil, et al., *Microporous and Mesoporous Materials* 2004. **67**, 107–112.

CHAPITRE III

Etude des matériaux de type $X\%M_xO_y-$
TiO₂ (M=Cr et V)

1. Introduction

Dans cette partie de notre travail nous présenterons les résultats des différentes analyses pour tous les échantillons de type $X\%M_xO_y-TiO_2$ ($M=Cr$ et V ; $X=5,10$ et 20). Nous présenterons aussi les différents calculs et les méthodes de calcul avec des interprétations possibles.

2. Etude des systèmes $X\%Cr_xO_y-TiO_2$ ($X=0, 5, 10$ et 20)

2.1. Mesures de surface spécifique

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des matériaux de type $X\% Cr_xO_y-TiO_2$ sont représentées dans la Figure 1. Toutes les courbes montrent des isothermes de type IV avec présence de boucles d'hystérésis. Ces résultats indiquent l'existence des mésopores dans les produits. Pour tous les échantillons nous remarquons une brusque augmentation dans l'adsorption du volume de N_2 . Cette augmentation est située dans l'intervalle de P/P_0 entre 0,4 et 0,8 ; qui peut être attribuée à la condensation capillaire. Ceci indique une bonne homogénéité des produits avec des pores de petites tailles puisque la position de P/P_0 du point d'inflexion est rapportée à la dimension du pore.

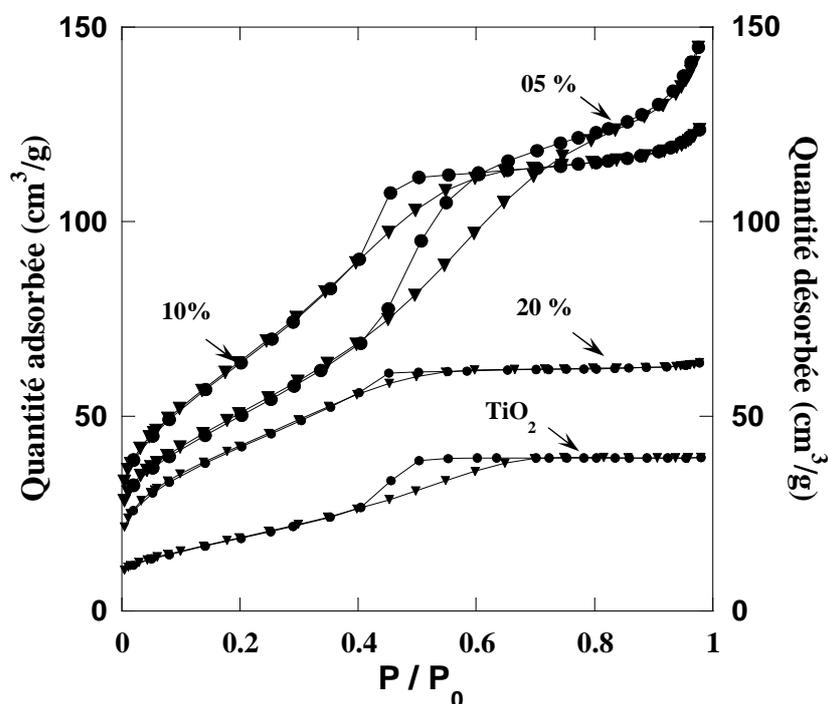


Figure 17 : Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 pour $X\% Cr_xO_y-TiO_2$

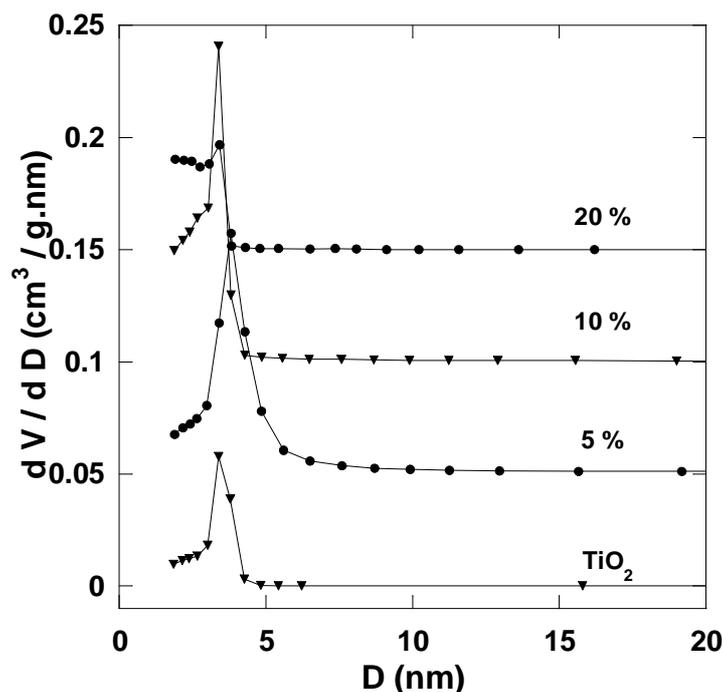


Figure 18 : Distribution BJH de tailles des pores pour $X\%Cr_xO_y-TiO_2$

La Figure 2 confirme ce dernier résultat et montre que la distribution des tailles des pores est presque identique avec un maximum dans l'intervalle 3-5 nm, indiquant une bonne qualité des produits préparés [1]. Dans le Tableau 1 sont résumées les valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille du pore des échantillons de type $X\%Cr_xO_y-TiO_2$. Nous remarquons que les valeurs des surfaces spécifiques sont 68, 180 et 230 m^2/g respectivement pour les échantillons 0, 5 et 10% $Cr_xO_y-TiO_2$. Cette augmentation peut être expliquée par la contribution de la grande dispersion du chrome à la surface. D'autre part, avec une teneur en chrome supérieur à 10 %, il y a une diminution de la surface spécifique de 230 à 152 m^2/g qui peut être attribuée probablement à l'élimination de quelques aires externes disponibles par une ségrégation de l'oxyde de chrome et formation d'autres espèces telle que CrO_x (CrO_x clusters) [2, 3]. Nous pouvons conclure que l'excès de la teneur en chrome, au delà de 10 %, joue un rôle d'inhibiteur pour l'augmentation de la surface spécifique.

Par ailleurs, nous remarquons que, l'addition du chrome fait augmenter le volume poreux de l'oxyde mixte par rapport à TiO_2 seul. Notons aussi que la présence d'un excès de chrome (20 %) fait diminuer le volume poreux. Cette variation est similaire à celle de la surface spécifique. En ce qui concerne la variation des diamètres des pores, nous signalons une légère différence par rapport à la variation des volumes poreux. L'augmentation de la concentration en chrome ($\geq 10\%$) fait diminuer le diamètre des pores. Ce dernier résultat est

bien en accord et renforce le résultat trouvé ; l'excès de chrome se dépose et élimine quelques surfaces externes.

Tableau 8 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores

Echantillon	Aire BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
0 % $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$	67,5	0,06	3,61
5 % $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$	180	0,22	5
10 % $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$	229,7	0,19	3,3
20 % $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$	151,7	0,10	2,6

2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse des échantillons par DRX nous a permis d'étudier la structure texturale et l'évolution de sa variation soit en fonction du temps soit en fonction de la température.

Les différents diffractogrammes de TiO_2 calcinés à différentes températures pendant 2 h sont représentés dans la Figure 3.

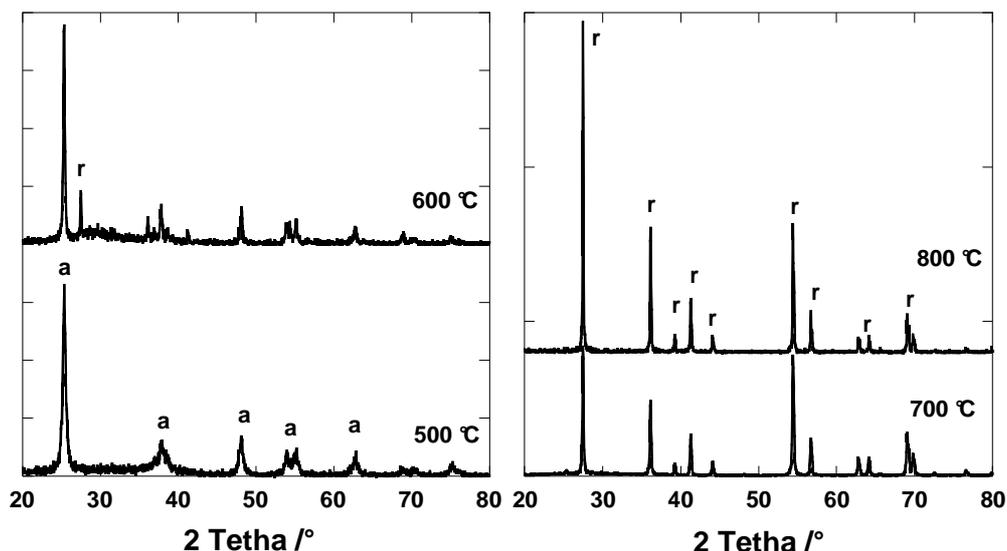


Figure 19 : Diffractogrammes de TiO_2 à différentes températures de calcination ; r : rutile, a : anatase

Entre 400 °C et 500 °C nous avons la présence que de la phase anatase. Cette dernière existe aussi à 600 °C en présence de la phase rutile minoritaire. A partir de 700 °C, nous

remarquons la disparition complète de la phase anatase et la présence uniquement de la phase rutile. Donc la transformation de la phase anatase en rutile commence à partir de 600 °C et elle est totale à partir de 700 °C. Ce dernier résultat est en accord avec les résultats trouvés dans d'autres études [4, 5]. Dans ces études les auteurs ont trouvé que la transition est totale entre 600 °C et 800 °C en l'absence de dopants. Par ailleurs, d'autres études [6, 7] ont trouvé que la transition anatase-rutile commence entre 700 °C et 800 °C et est partielle même pour une température de 900 °C.

La Figure 4 présente les diffractogrammes des différents échantillons de type $X\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ ($X = 0, 5, 10$ et 20) à différentes températures. Ces diffractogrammes ont été réalisés in situ. Signalons que les échantillons ont été analysés par DRX après calcination à 400 °C. Normalement nous avons suivi l'évolution de la transition anatase-rutile en fonction de la température dans l'intervalle allant de 400 °C à 800 °C (voir annexe), mais nous présenterons seulement trois températures (400 °C, 600°C et 800 °C).

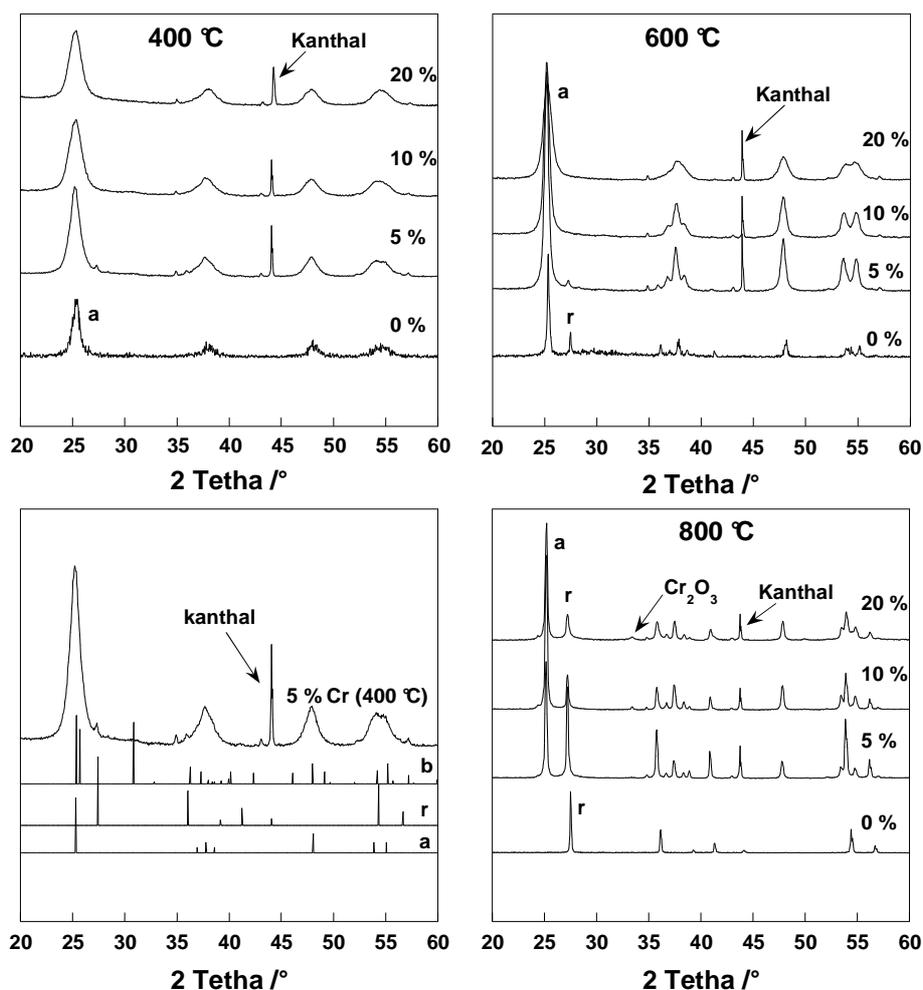


Figure 20: Diffractogramme de $X\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ à 400-800 °C

Le pic situé à 44° , qui est présent dans tous les diffractogrammes, correspond au pic du KANTHAL. Ce pic n'apparaît pas dans le cas de 0 % (TiO_2 seul) parce que les mesures ont été faites à température ambiante en utilisant un porte-échantillon standard et non le ruban de Kanthal. Nous remarquons l'absence de la phase brookite dans tous les diffractogrammes. La phase anatase est présente dans tous les échantillons à différentes températures sauf dans le cas de TiO_2 pur à 800°C .

En ce qui concerne la phase rutile, nous remarquons que cette dernière est absente à 400°C pour tous les échantillons. Le même résultat est obtenu à 600°C sauf dans le cas de l'échantillon TiO_2 où la phase rutile se présente avec une quantité assez considérable. Par contre à 800°C , nous retrouvons les deux phases anatase et rutile pour les échantillons 5, 10 et 20 % tandis que pour l'échantillon 0 % (TiO_2), il y a présence uniquement de la phase rutile. La transformation de l'anatase en rutile, à 800°C , est donc partielle pour tous les échantillons dopés en chrome et elle est totale pour l'échantillon 0 % (TiO_2).

Par ailleurs, les diffractogrammes montrent bien l'absence de toute forme cristalline du chrome pour tous les échantillons chauffés entre 400°C et 600°C . La phase cristalline Cr_2O_3 (Eskolaite, PDF n° 00-038-1479) apparaît seulement dans le cas de 10 % et 20 % entre 700°C et 800°C ; indiquant que la ségrégation reste modérée [8]. D. Niemeyer et coll. [9] ont identifié la phase CrTiO_3 , dans leurs échantillons de Ti-Cr, caractérisée par la présence des pics à $27,5^\circ$, 41° et 54° . Dans notre cas le pic à $27,5^\circ$ correspond à la phase rutile (110) ce qui rend difficile la détection de cette phase CrTiO_3 . L'oxyde Cr_2O_3 apparaît après la transformation partielle de la phase anatase en rutile. Donc nous pouvons dire que la transition anatase-rutile empêche l'apparition de Cr_2O_3 qui se manifeste à des fortes concentrations en chrome et à haute température. D'après toutes ces observations et remarques, nous pouvons dire que plus la teneur en chrome dans $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ est forte et plus cela empêche la transition anatase-rutile qui elle-même empêche l'apparition de la phase Cr_2O_3 . L'addition du chrome comme dopant fait retarder la transition anatase-rutile même à haute température. Ce résultat est en désaccord avec l'étude menée par Y. Iida en 1961 [10] qui a montré que l'addition de Cr_2O_3 augmente partiellement la transformation par rapport à TiO_2 pur. Par ailleurs les résultats trouvés par Ana M. Ruiz et coll. [8] ont montré que :

- l'addition de chrome retarde la transition anatase-rutile, qui passe de 600°C à 700°C ,
- à 700°C , la phase rutile se manifeste pour des fortes teneurs en chrome (20-30 %),
- tous les échantillons calcinés à 800°C et à 900°C ne présentent que la phase rutile.

Ces résultats sont un peu différents des nôtres. Toutes fois cette légère différence est due probablement à la différence de la méthode de préparation et aussi au précurseur utilisé.

2.2.1. Calcul des pourcentages des phases

Nous avons vu précédemment, que la variation de la transformation de la phase anatase en rutile dépend de la température et de la teneur en chrome. Pour cela, nous avons calculé les pourcentages de la phase anatase et de la phase rutile en fonction de la température en utilisant l'équation (1) [11] :

$$W_r = \frac{1}{1 + 0,8I_a / I_r} \quad (1)$$

Avec W_r : fraction de la phase rutile présente ; I_a et I_r représentent respectivement les surfaces intégrées des pics de diffraction de l'anatase (101) et du rutile (110). La Figure 5 représente les résultats obtenus pour seulement trois températures (600 °C, 700 °C et 800 °C).

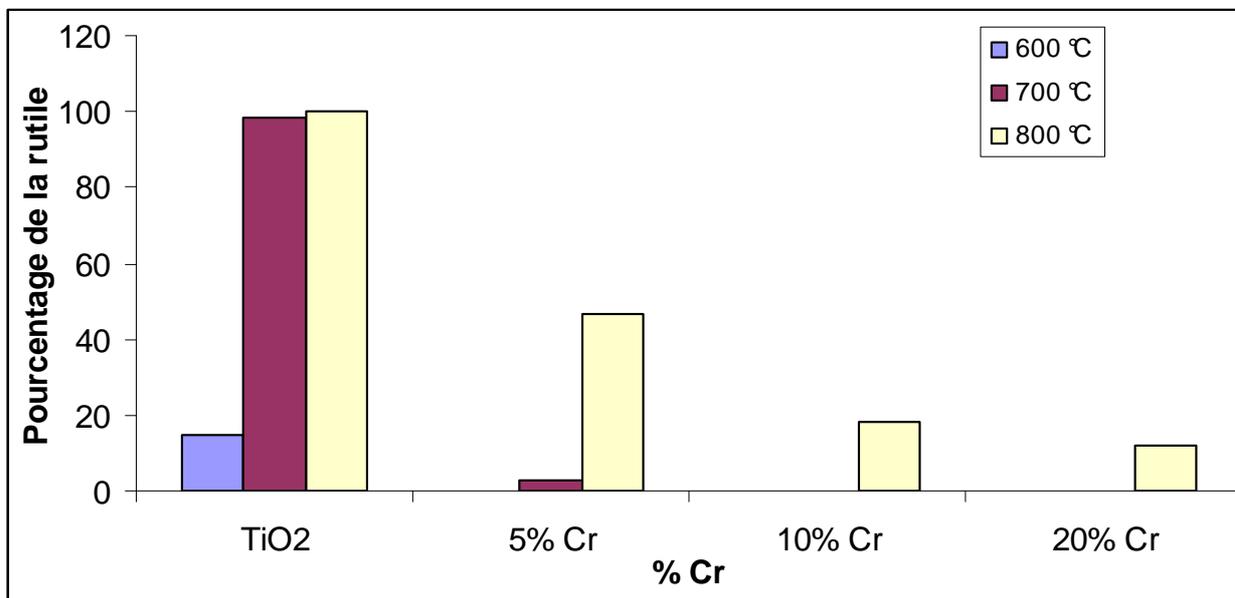


Figure 21: Variation de la fraction rutile en fonction de la température de $X\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$

Nous remarquons que le pourcentage de la phase rutile varie en fonction de la température et aussi en fonction de la teneur en chrome. A 600 °C on constate que la phase rutile apparaît uniquement dans le cas de TiO_2 pur. Par contre, nous remarquons que, pour une température de 700 °C, la phase rutile représente pratiquement 99 % et moins de 10 % respectivement dans les deux cas TiO_2 pur et 5 % $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$. La phase rutile est présente dans tous les échantillons, avec des pourcentages différents, à partir de 800 °C. Nous avons une transformation totale de la phase anatase en rutile (100 %) dans le cas de TiO_2 pur. Les fractions de la phase rutile sont 47 %, 18 % et 12 % respectivement pour 5 %, 10 % et 20 % $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$. Ces résultats montrent bien que la transition anatase-rutile en présence du chrome est partielle même à 800 °C. D'après les résultats trouvés dans les travaux précédents

[12], nous pouvons dire que le chrome est dissous dans le volume de TiO_2 et non pas à la surface ce qui augmente la température de la transition anatase-rutile. Nous pouvons aussi suggérer que la présence du chrome réduit le nombre des lacunes anioniques (d'oxygène) qui conduit à l'inhibition de la transition [13-15].

2.2.2. Calcul des tailles moyennes des cristallites (d)

Plusieurs études ont montré que la taille des particules (cristallites), possède une influence sur la vitesse et la température de la transition anatase-rutile [16-19]. Pour notre part, nous avons essayé de voir l'évolution des tailles des cristallites en fonction de la température et de la teneur en chrome. A partir des expériences réalisées en DRX nous avons calculé les tailles moyennes (d) des cristallites des échantillons en utilisant la relation de Scherrer (voir la partie expérimentale). Les tailles des cristallites ont été calculées à partir de largeur intégrale des pics. Le Tableau 2 regroupe les tailles moyennes des différents échantillons à différentes températures.

Tableau 9 : Variation de la taille des cristallites pour $X\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$, A : anatase, R : rutile

T / °C	0 % (nm)		5 % (nm)		10 % (nm)		20 % (nm)	
	A	R	A	R	A	R	A	R
400	10	/	7	/	6	/	6	/
500	16	/	10	/	13	/	7	/
600	27	41	16	/	13	/	9	/
700	37	36	22	32	22	/	20	/
800	/	40	32	37	32	39	30	35

Il faut signaler que les calculs ont été faits pour les pics (101) et (110) respectivement de la phase anatase et de la phase rutile. Pour les échantillons dopés par le chrome, les résultats montrent qu'il y a un frittage de la phase anatase dans tous les cas (0, 5, 10 et 20 % en chrome) en allant de 400 °C à 700 °C. Les tailles passent de 9-10 nm à 30-40 nm. Par contre les tailles de la phase rutile sont presque semblables et on trouve 41, 36 et 40 nm respectivement à 600, 700 et 800 °C dans le cas de 0%. A 600 °C, en allant de 0% à 20 %, la taille de la phase anatase diminue et passe de 27 à 9 nm. Tandis qu'à 800 °C, en allant de 0% à 20%, la taille de la phase rutile est presque constante. D'après ces résultats, nous pouvons dire

que pour une température donnée la présence du chrome fait retarder le frittage de la phase anatase et n'influe pas sur la taille des cristallites de la phase rutile.

D'autre part, nous remarquons que la transition anatase-rutile a eu lieu dans le cas de TiO_2 non dopé à partir des tailles des cristallites supérieures à 16 nm ; autrement dit la phase anatase est stable pour des tailles de cristallites inférieures ou égale à 16 nm. Dans le cas des échantillons dopés par le chrome, cette transition se manifeste pour des tailles de cristallites comprises entre 16 nm et 22 nm. Nous pouvons dire que la phase anatase reste stable pour des tailles de particules allant de 6 nm à 22 nm par contre la phase rutile est présente à partir des tailles de 32 nm. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par d'autres études [19, 20] qui ont montré que la phase anatase est plus stable pour des faibles tailles. Par ailleurs, une étude, en utilisant TiO_2 seul, a montré que la diminution de la taille de particules, fait accélérer la transformation anatase en rutile avec une diminution de la température de transition en passant de 23 nm à 17 nm et en fin à 12 nm.

2.2.3. Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales et calculées

En utilisant les données (taille et masse volumique) des cristallites déterminées par l'analyse DRX et en donnant une forme définie des cristallites, nous pouvons aussi calculer des surfaces de nos échantillons (A_{XRD}). Dans le but de comparer notre surface spécifique trouvée (expérimentale), nous avons calculé la surface A_{XRD} en supposant que les cristallites possèdent une forme cubique simple. A_{XRD} a été calculée selon l'équation (2).

$$A_{\text{XRD}} = \frac{6}{\rho d} \quad (\text{m}^2\text{g}^{-1})$$

(2)

Avec ρ = masses volumique du solide (g.m^{-3}), d = taille de particule (m).

Les masses volumiques de la phase anatase et de la phase rutile sont respectivement 3,893 et 4,250. La comparaison entre la surface spécifique BET (A_{BET}) et la surface DRX (A_{XRD}) est reportée dans le Tableau 3. Nous remarquons que A_{BET} est très inférieure aux valeurs de A_{XRD} ; ce résultat peut être expliqué par le fait que l'oxyde de titane seul TiO_2 et dopé par le chrome présentent des cristaux qui peuvent être agglomérés et contiennent plusieurs défauts et par conséquent la majorité des frontières des grains sont inaccessibles au gaz [21].

Tableau 10 : Comparaison des aires spécifiques des échantillons mesurées par adsorption de N_2 à 77 K (A_{BET}) et calculées à partir des résultats DRX (A_{XRD})

Samples	A_{BET} (m ² /g)	A_{XRD} (m ² /g)
TiO ₂	67,5	154
5 % Cr ₂ O ₃ -TiO ₂	180	220
10 % Cr ₂ O ₃ -TiO ₂	229,7	257
20 % Cr ₂ O ₃ -TiO ₂	151,7	257

2.3. Spectroscopie IR

2.3.1. Détermination des sites acides et basiques par IR in situ

Nous avons essayé de déterminer les sites acides et les sites basiques des échantillons en utilisant CO₂ comme une molécule sonde. L'utilisation de cette dernière molécule ne nous a pas permis de détecter les deux types de site. Cette absence de sites basiques ou acides est due peut être aux faibles interactions entre la molécule sonde (CO₂) et les oxydes mixtes. L'étude réalisée par A. Sahibed-Dine et coll. [22] sur l'oxyde mixte ZrO₂-TiO₂, a montré la présence seulement de sites basiques avec des intensités faibles par rapport aux oxydes simples séparés. Par conséquent nous avons changé la molécule sonde et nous avons utilisé la pyridine comme molécule sonde dans le but de détecter les sites acides de Lewis et de Bronsted.

La pyridine est très utilisée comme sonde pour déterminer le nombre des sites acides de Lewis et de Bronsted. Cette molécule forme avec les molécules accepteurs d'électrons des complexes par liaison de coordination et, avec les molécules donneurs de protons, l'ion pyridinium. Elle peut aussi former des espèces liées par liaison pontale, hydrogène en général, réversiblement adsorbées à l'ambiante. Les différentes bandes d'absorption IR caractéristiques de ces espèces sont rassemblées dans le Tableau 4.

Tableau 11: Bandes d'absorption IR des sites et liaisons pour la pyridine (ν en cm⁻¹)

Type d'interaction	ν_{8a}	ν_{8b}	ν_{19a}	ν_{19b}
Liaison H	1595	1595	1490	1450
Sites de Lewis	1630-1600	1580 TF	1490	1450
Sites de Bronsted	1640	1610	1490	1540

TF : très faible

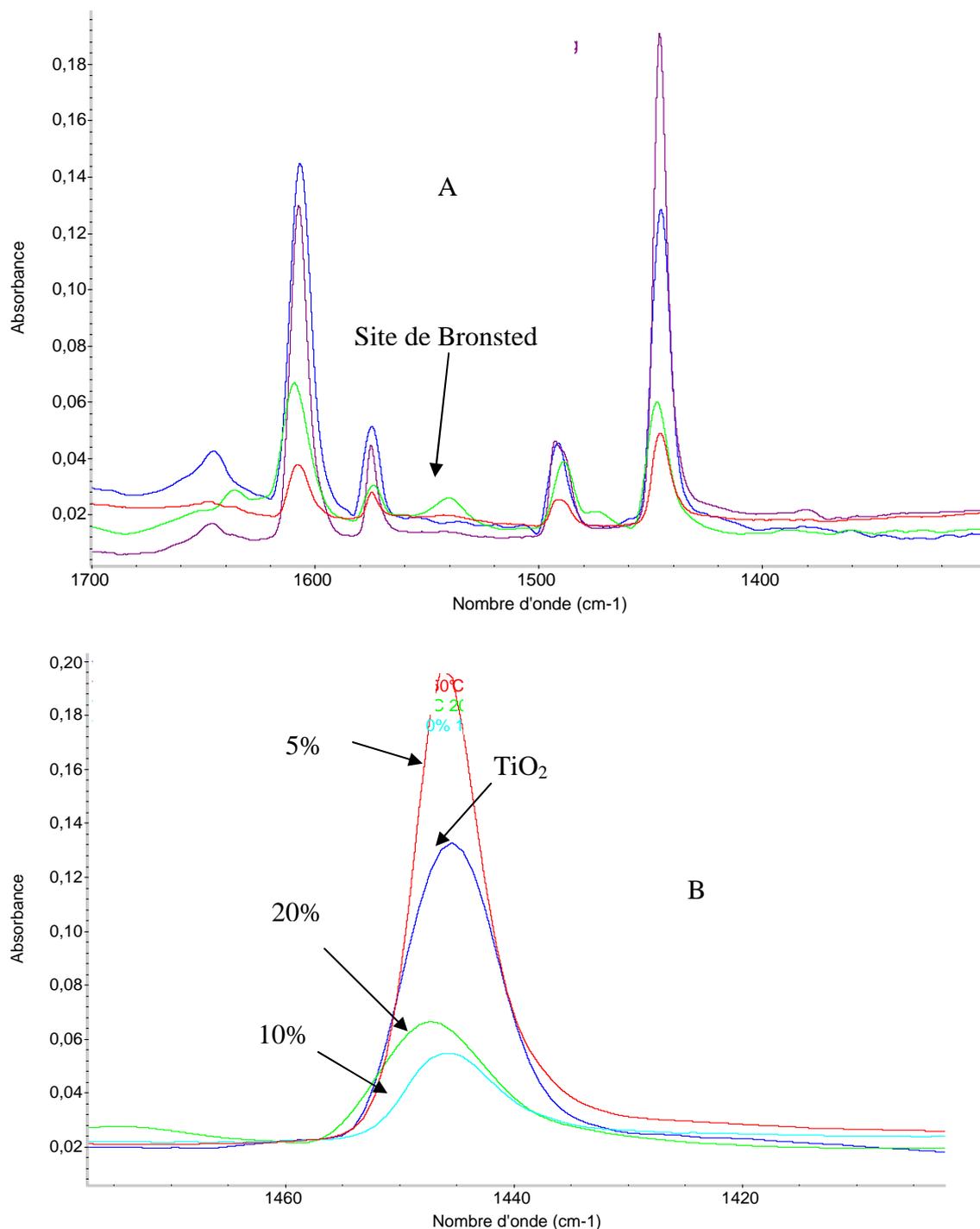


Figure 22 : Spectre IR de l'adsorption de la pyridine sur $X\%Cr_xO_y\text{-TiO}_2$; évacuation à 150°C .

La pyridine permet donc de bien différencier les espèces protonées (acidité de Bronsted), des espèces coordonnées (acidité de Lewis). Elle nous renseigne sur la force de l'acidité de Lewis par le nombre d'onde de la vibration ν_{8a} tandis que l'intensité de la vibration

ν_{19b} à 1450 cm^{-1} donne une approche du nombre de ces sites. La Figure 6 présente le spectre IR de l'adsorption de la pyridine in situ des échantillons $X\%Cr_xO_y-TiO_2$ ($X = 5, 10$ et 20). Les spectres ont été tracés dans l'intervalle entre $1700-1400\text{ cm}^{-1}$. Nous remarquons qu'il y a présence des sites acides de Lewis pour tous les échantillons (B). Les sites acides de Bronsted sont présents uniquement dans le cas de 20% (A).

Sur la (B), nous remarquons que la quantité des sites de Lewis est plus importante dans le cas de l'échantillon dopé par 5% en chrome que celle de TiO_2 pur. L'échantillon 10% en chrome possède la plus faible valeur de la quantité de sites acides cela est due à la cassure brusque de la pastille au cours de la manipulation. Nous observons que l'échantillon 20% en chrome possède une acidité de Lewis plus faible que celle de TiO_2 et que celle de 5% en chrome. Cette diminution de l'acidité de Lewis est due à l'apparition des sites acides de Brönsted dans cet échantillon. D'après ces résultats, nous pouvons dire que l'excès de chrome favorise l'augmentation de l'acidité de Lewis. Mais, avec des faibles quantités en chrome, l'oxyde de titane en grande quantité empêche et rend difficile la détection des sites acides de Brönsted présents. Ces résultats sont en concordance avec l'évolution du diamètre des pores des échantillons (Tableau 1). Nous pouvons dire aussi que l'addition d'une teneur en chrome supérieure à 5% fait baisser la quantité et la force des sites acides de Lewis et que les sites de Brönsted n'apparaissent qu'à partir des teneurs en chrome importantes ($\geq 20\%$). Les valeurs des quantités des sites acides de Lewis et de Bronsted sont résumées dans le Tableau 5. Ces résultats sont presque semblables à ceux trouvés par A. Sahibed-Dine et coll. [22] qui ont montré (en utilisant la pyridine) que l'acidité de Lewis dans l'oxyde mixte ZrO_2-TiO_2 augmente avec l'augmentation de la teneur en oxyde de titane. Par contre nos résultats sont différents de ceux de T. Onfroy et coll. [23, 24], ces derniers ont suivi l'adsorption de la lutidine par spectroscopie IR in situ des catalyseurs de type WO_x/TiO_2 . Ils ont trouvé que l'abondance des sites acides de Lewis diminue avec l'augmentation de la teneur en W, et cette tendance est accompagnée par une augmentation progressive de la quantité des sites acides de Brönsted.

Tableau 12 : Quantité des sites acides de Lewis (L) et de Bronsted (B) ; évacuation à $150\text{ }^\circ\text{C}$

	$0\%Cr_xO_y-TiO_2$	$5\%Cr_xO_y-TiO_2$	$10\%Cr_xO_y-TiO_2$	$20\%Cr_xO_y-TiO_2$
Qte L $\mu\text{mol.g}^{-1}$	197	239	28	74
Qte B $\mu\text{mol.g}^{-1}$	0	0	0	16

2.4. Microscopie électronique en transmission (MET)

En général, l'analyse par microscopie électronique, nous permet d'avoir une idée sur l'homogénéité des échantillons, la taille des particules et la distribution en taille des particules. Par contre l'abondance des espèces présentes est vérifiée par l'analyse EDX.

Dans notre cas, nous avons travaillé avec des oxydes mixtes (pas de particules métalliques), de ce fait il est impossible d'estimer la distribution des particules. Nous avons analysé seulement l'échantillon $20\%Cr_xO_y\text{-TiO}_2$ par MET. Dans ce travail nous présentons uniquement les spectres EDX d'une seule zone de mesure (Figure 7).

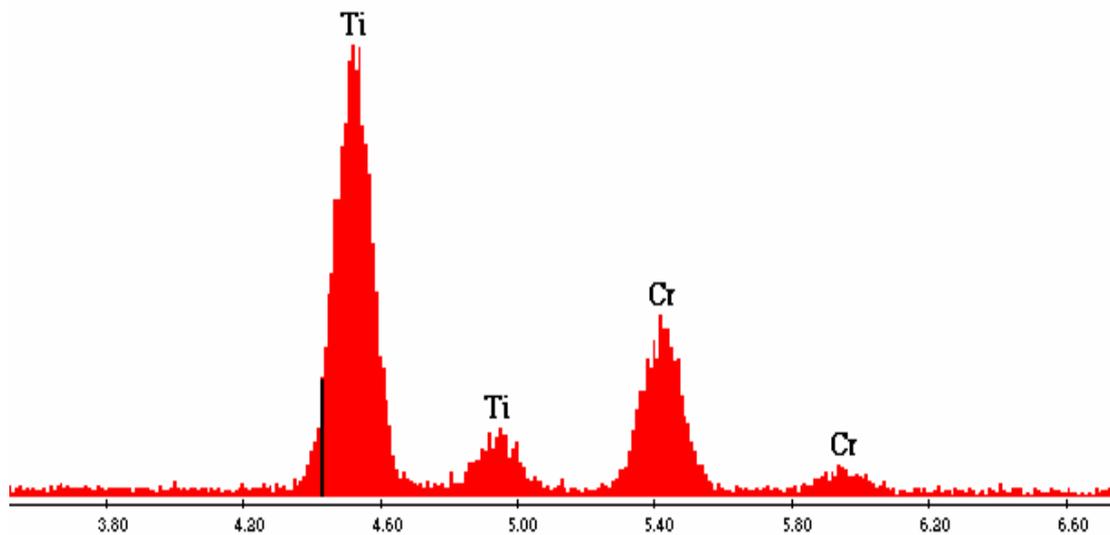


Figure 23 : Analyse EDX de $20\%Cr_xO_y\text{-TiO}_2$

Nous remarquons bien qu'il y a présence uniquement de Ti et de Cr. Pour vérifier le pourcentage de chaque métal dans l'oxyde mixte, nous avons calculé leur abondance. Le calcul du pourcentage du chrome et du titane a été fait par mesure des surfaces. Le rapport entre la quantité de Ti et celle de Cr est calculé à partir des données des intensités relevées à partir sur les spectres EDX. Les données sont présentées dans le Tableau 6, nous remarquons que les pourcentages de présence de Cr et de Ti sont presque identiques dans les différentes zones de mesure. Le pourcentage de Cr obtenu par EDX pour l'échantillon $20\%Cr_xO_y\text{-TiO}_2$ est légèrement différent de celui supposé au départ qui est de 20 %. Nous pouvons dire que notre échantillon est constitué de 20 % de chrome et 80 % de titane.

Tableau 13 : Pourcentage de Ti et de Cr calculé à partir des intensités dans l'échantillon $20\%\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$

Zone de mesure	1	2	3
% Ti	73	77	76
% Cr	27	23	24

2.5. Analyse thermique ATD-ATG

Les résultats d'analyse thermique de TiO_2 non calciné et des échantillons calcinés à $400\text{ }^\circ\text{C}$ sont représentés respectivement dans les figures 8 et 9. La Figure 8 de TiO_2 avant calcination présente trois pics. Le premier pic endothermique caractérise l'évaporation de l'eau physisorbée, le deuxième pic exothermique, à $251\text{ }^\circ\text{C}$, correspond peut être à l'élimination par oxydation du précurseur de Ti (alcoxyde) et le troisième pic exothermique situé à $343\text{ }^\circ\text{C}$ correspond au passage de l'oxyde de titane de l'état amorphe à la phase anatase puisque les analyses DRX ont montré que la phase anatase est présente après une calcination à $400\text{ }^\circ\text{C}$. Ce résultat est confirmé par l'étude réalisée par X. Jiang et X. Chen [25], ces derniers ont attribué le pic exothermique situé à $335\text{ }^\circ\text{C}$ au passage de l'oxyde de titane de l'état amorphe à la phase anatase.

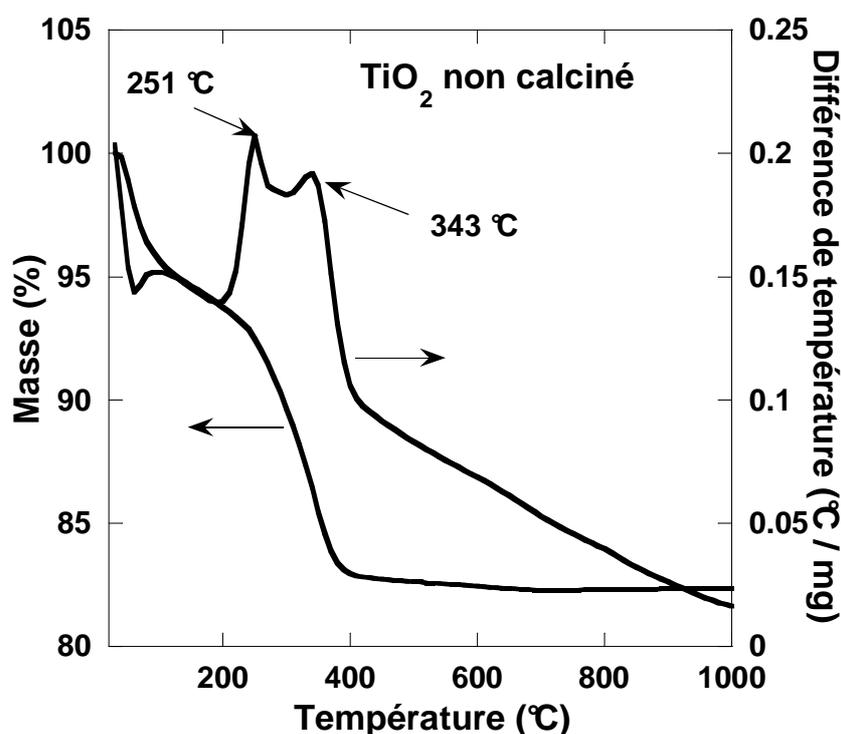


Figure 24 : Analyse ATG-ATD de TiO_2 avant calcination (sous flux d'air)

Pour les échantillons de type $X\%Cr_xO_y-TiO_2$, les courbes de la Figure 9 montrent un pic endothermique qui correspond à la perte de l'eau physisorbée (perte de masse entre 3 et 7 %). A 400 °C nous pouvons observer une perte de masse de 4 %, 9 %, 11 % et 9 % respectivement pour les échantillons contenant 0 %, 5 %, 10 % et 20 % de chrome. D'autre part, les pertes totales de masse entre 400 °C et 800 °C sont 0,6, 0,6, 0,94 et 1,45 % respectivement pour 0%, 5%, 10% et 20% $Cr_xO_y-TiO_2$. Ce dernier résultat peut être expliqué par le fait que cette perte est due soit à la présence de groupes hydroxyles qui augmentent en fonction de la teneur en chrome et qui peuvent être éliminés par augmentation de la température, soit à l'élimination des nitrates (précurseur du chrome). Les courbes ne montrent aucun pic exothermique qui caractérise le passage de la phase anatase en rutile tout simplement car à 400 °C les échantillons présentent seulement la phase anatase.

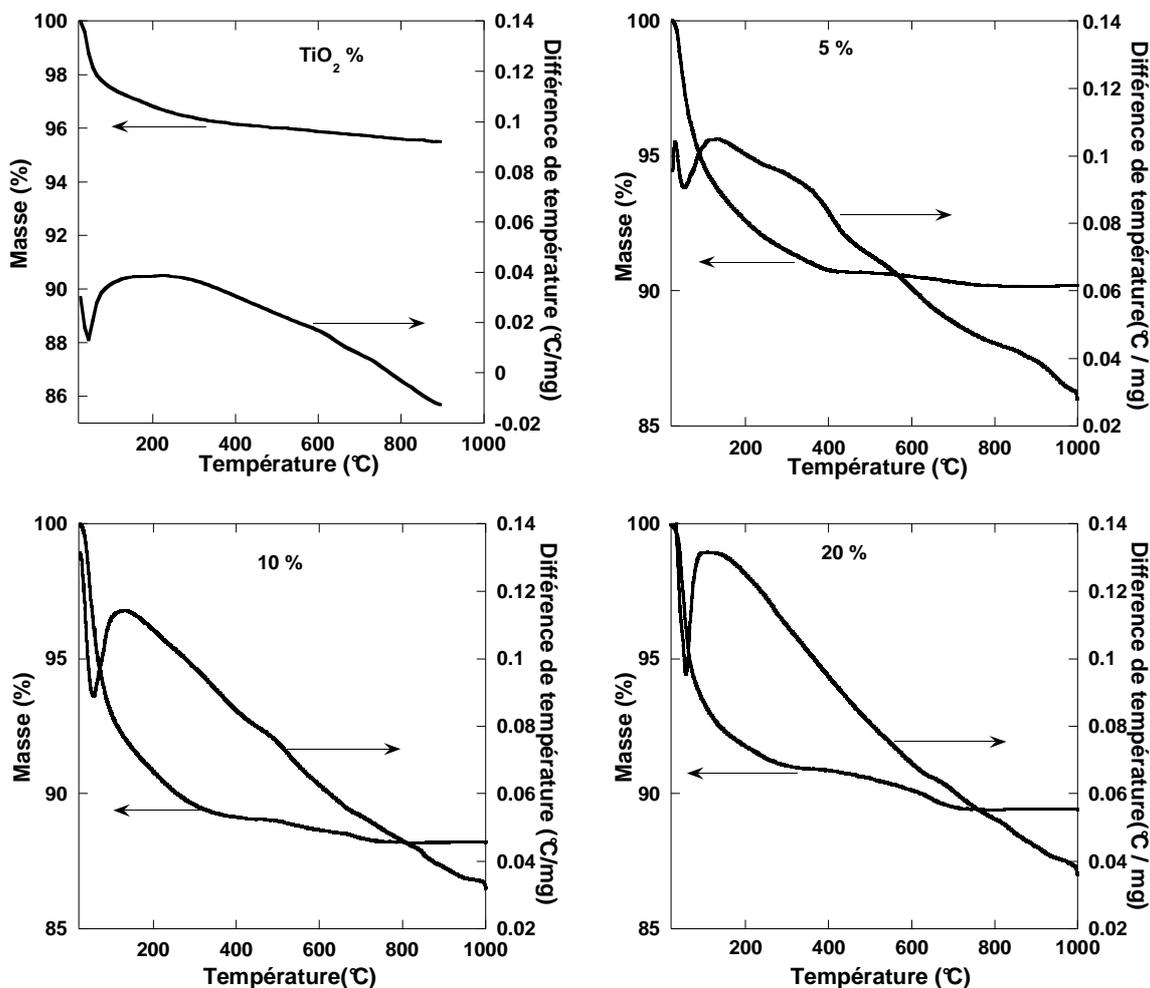


Figure 25 : Analyse ATG-ATD des différents échantillons $X\%Cr_xO_y-TiO_2$ (sous flux d'air)

3. Etude des systèmes $X\%V_xO_y-TiO_2$ ($X=0, 5, 10$ et 20)

3.1. Mesures de surface spécifique

Concernant les échantillons de type $X\% V_xO_y-TiO_2$ les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 sont représentées dans la Figure 10. Toutes les courbes montrent des isothermes de type IV avec présence de boucles d'hystérésis. Ces courbes présentent les mêmes allures que les courbes de la Figure 1 ; nous pouvons dire qu'il y a présence de mésopores et que ces produits présentent une bonne homogénéité avec des petites tailles des pores équitables puisque la position de P/P_0 du point d'inflexion est rapportée à la dimension du pore.

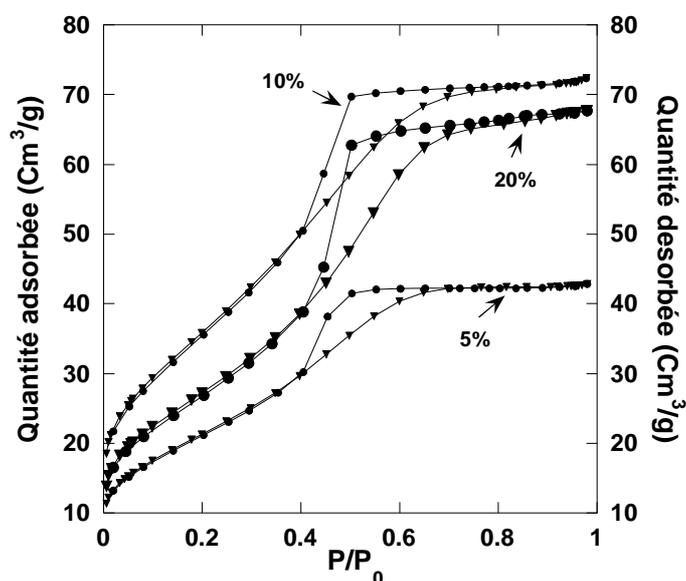


Figure 26 : Isothermes d'adsorption de N_2 pour $X\% V_xO_y-TiO_2$

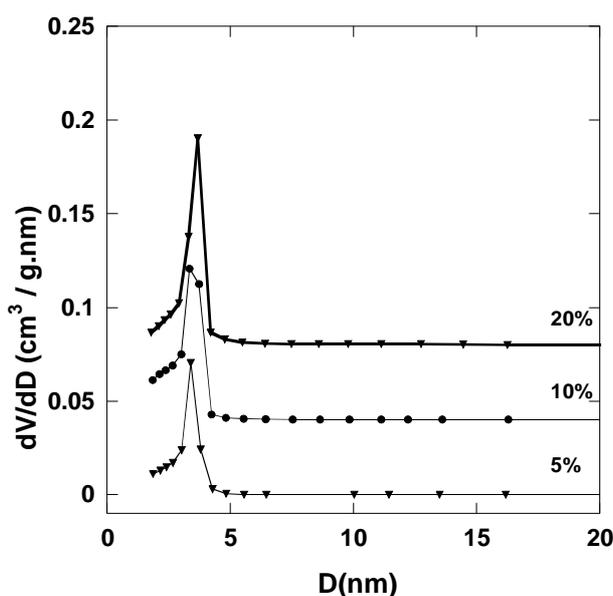


Figure 27 : Distribution BJH de tailles des pores pour $X\% V_xO_y-TiO_2$

La Figure 11 confirme ce dernier résultat et montre que la distribution des tailles des pores est presque identique avec forte densité de présence de pores de taille dans l'intervalle 3-5 nm, indiquant une bonne qualité des produits préparés.

Dans le Tableau 7 sont résumées les valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille du pore des échantillons de type $X\%V_xO_y\text{-TiO}_2$. Nous remarquons que la surface est égale respectivement à 68,76 et 129 m^2/g pour 0, 5 et 10% $V_xO_y\text{-TiO}_2$. Cette augmentation peut être expliquée par la contribution de la grande dispersion du vanadium à la surface de l'oxyde mixte. Les résultats trouvés sont presque semblables à ceux obtenus dans le cas de $X\%\text{Cr}_xO_y\text{-TiO}_2$ ($X = 0, 5, 10$ et 20%), c'est-à-dire que l'addition de vanadium fait augmenter la surface spécifique.

Tableau 14 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores

Echantillon	Aire BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
0% $V_xO_y\text{-TiO}_2$	67,5	0,06	3,61
5% $V_xO_y\text{-TiO}_2$	76	0,07	3,47
10% $V_xO_y\text{-TiO}_2$	129	0,11	3,47
20% $V_xO_y\text{-TiO}_2$	97,7	0,10	4,28

D'autre part, nous constatons que l'augmentation de la teneur en vanadium n'influe pratiquement pas sur la porosité et sur la taille des pores.

Par ailleurs, la surface spécifique de l'oxyde mixte 20% $V_2O_5\text{-TiO}_2$ calciné sous flux d' O_2 est de l'ordre de 27 m^2/g . Cette valeur est inférieure à celle déterminée pour l'échantillon calciné sous air libre (97,7 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Cette diminution est due peut être à la présence d'un grand pourcentage important de la phase rutile. Cette dernière phase possède généralement une surface plus petite que celle de la phase anatase que nous allons analyser dans ce qui suit. C.B. Rodella et coll. [3] ont préparé des catalyseurs de type V_2O_5/TiO_2 avec différents pourcentage en vanadium (3, 6 et 9 %) et les mesures des surfaces spécifiques ont donné respectivement 45, 70 et 87 m^2/g (Tableau 8). Selon ces résultats nous pouvons prévoir qu'il y a un seuil de pourcentage de vanadium pour lequel la surface spécifique diminuera. Ce résultat est en accord avec ce que nous avons trouvé ; au delà de 10 % en vanadium la surface spécifique passe de 129 à 97,7 m^2/g .

Tableau 15 : Surfaces spécifiques des catalyseurs à base de TiO_2 [3]

Catalyseur	Surface spécifique (m^2/g)		
	Xérogel	Aérogel	Commercial
3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	45	120	-
6% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	70	84	-
9% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	87	97	-
V_2O_5	-	-	2
TiO_2	24	37	10

3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des échantillons de type $X\% \text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ ($X = 5, 10$ et 20) traités in situ entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ et $800\text{ }^\circ\text{C}$ sont regroupés dans la Figure 12. Nous remarquons qu'il y a trois domaines de variation des deux phases anatase et rutile. Le premier situé entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ et $500\text{ }^\circ\text{C}$ montre la présence uniquement de la phase anatase pour tous les pourcentages sauf quelques trace de rutile dans le cas de l'échantillon à 20% . Le deuxième domaine est autour de $600\text{ }^\circ\text{C}$; les deux phases anatase et rutile se manifestent avec des pourcentages variés. Plus la teneur en vanadium est importante plus l'abondance de rutile est grande. Enfin, le troisième palier est entre $700\text{ }^\circ\text{C}$ et $800\text{ }^\circ\text{C}$; pratiquement il y a transformation totale de la phase anatase en phase rutile sauf dans le cas de l'échantillon à 5% où il reste des traces de la phase anatase. Signalons, aussi l'absence de la phase brookite dans tous les diffractogrammes.

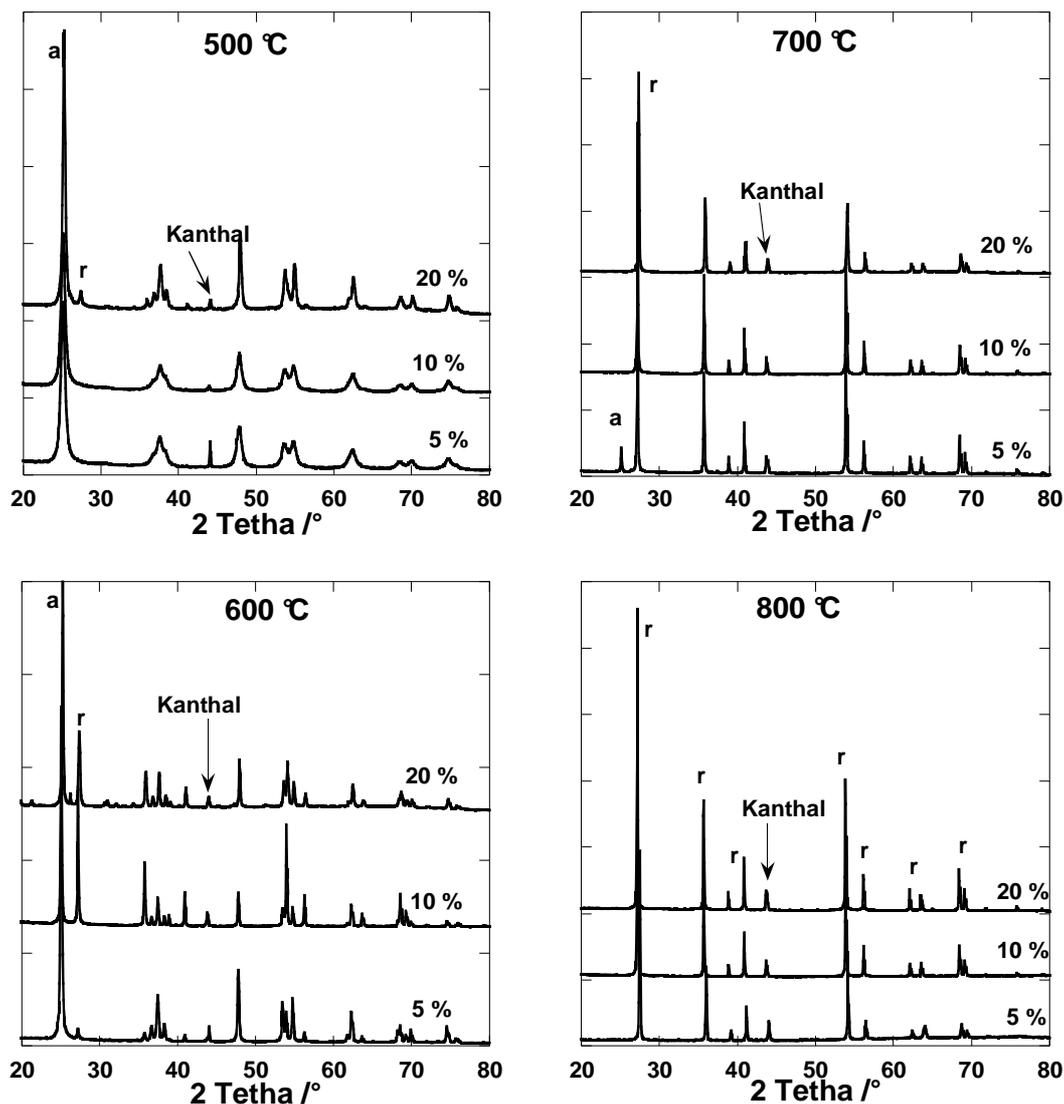


Figure 28 : diffractogramme de $V_xO_y\text{-TiO}_2$ chauffé in situ entre 400 °C et 800 °C

3.2.1. Calcul des pourcentages des phases

Pour mieux voir la variation de la transformation de la phase anatase en rutile, nous avons calculé les pourcentages de la phase anatase et de la phase rutile en fonction de la température en utilisant l'équation (1) comme dans le cas des échantillons $X\%\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$. La variation du pourcentage de la phase rutile en fonction de la teneur en vanadium et de la température des échantillons $X\%V_xO_y\text{-TiO}_2$ est représentée sur la Figure 13.

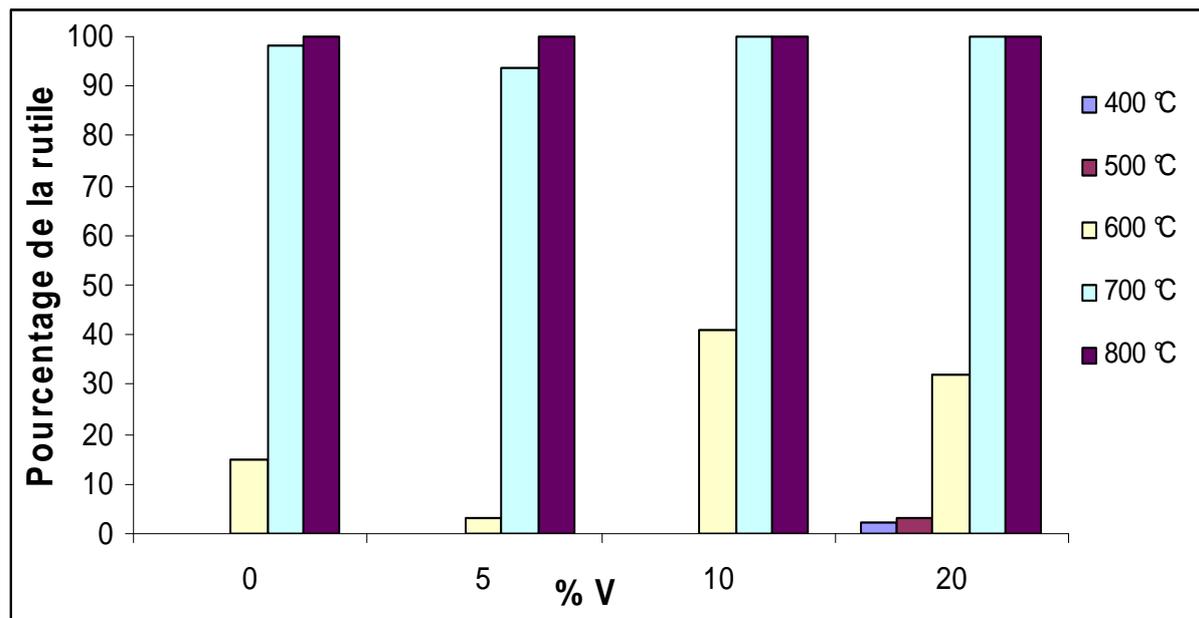


Figure 29: variation de la fraction rutile en fonction de la température de $X\% V_xO_y\text{-TiO}_2$

Nous remarquons une variation complètement différente à celle trouvée dans le cas précédent. Entre 400 °C et 500 °C la phase rutile est présente seulement dans le cas de l'échantillon 20 % mais avec un pourcentage faible. A partir de 600 °C la phase rutile est présente dans tous les échantillons. Le pourcentage de présence de la phase rutile est dans l'ordre suivant : $10\% V_xO_y\text{-TiO}_2 > 20\% V_xO_y\text{-TiO}_2 > 0\% V_xO_y\text{-TiO}_2 > 5\% V_xO_y\text{-TiO}_2$. A 700 °C la transformation de la phase anatase en rutile est totale pour les deux cas 10 et 20% $V_xO_y\text{-TiO}_2$, tandis que la transformation n'est pas complète pour les deux autres cas. Nous remarquons que l'échantillon 5% $V_xO_y\text{-TiO}_2$ présente le plus faible pourcentage à 700 °C. La transition anatase-rutile est totale pour tous les échantillons à 800 °C. En tenant compte des résultats de l'analyse DRX et de ceux obtenus en calculant l'abondance de la phase rutile, nous pouvons dire que la transition anatase-rutile est partiellement retardée pour des teneurs en vanadium $\leq 5\%$. Par contre pour des teneurs plus grandes, cette transition est favorisée. Ces résultats sont en bonne corrélation avec ceux trouvés par J. P. Balikdjian et coll. [26]. Les résultats de cette étude ont montré que la présence de V ($V/Ti = 0,06$) retarde l'apparition de la phase rutile. Dans cette étude, il a été suggéré que la masse des espèces de vanadium ne favorise pas la formation du rutile tandis que la surface de ces espèces est peut être responsable de la diminution du seuil de température à partir duquel le rutile se forme.

3.2.2. Calcul des tailles moyennes des cristallites (d)

A partir des données de l'analyse DRX, nous avons aussi calculé les tailles moyennes (d) des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer. Le Tableau 9 résume les valeurs des tailles des cristallites des échantillons $X\%V_xO_y\text{-TiO}_2$.

Tableau 16: variation de la taille des cristallites pour $X\%V_xO_y\text{-TiO}_2$, A : anatase, R : rutile

T / °C	0 % (nm)		5 % (nm)		10 % (nm)		20 % (nm)	
	A	R	A	R	A	R	A	R
400	10	/	9	/	9	/	10	32
500	16	/	11	/	12	/	19	28
600	27	41	24	34	37	40	36	31
700	37	36	41	42	/	57	/	40
800	/	40	/	47	/	60	/	41

Les résultats montrent que la taille moyenne des cristallites d'anatase est de l'ordre de 9-10 nm à 400 °C. Nous constatons qu'il y a un frittage de l'anatase en fonction de la montée en température pour tous les échantillons. En revanche, la taille des cristallites d'anatase varie différemment en fonction de la quantité du dopant. A 500 °C, la phase anatase est stable sauf dans le cas de 20 % en vanadium et avec une taille située dans l'intervalle 11-19 nm.

A 600 °C, vu le résultat trouvé précédemment, nous constatons que la taille des cristallites de l'anatase augmente avec l'abondance de la phase rutile. D'autre part, pour une température donnée, il y a un frittage de la phase rutile en fonction de la teneur en vanadium.

Par ailleurs, la phase anatase, sans présence de vanadium, est stable pour des tailles de cristallites ≤ 16 nm. En présence de vanadium, avec des pourcentages inférieurs ou égaux à 10 %, la phase anatase reste stable pour des tailles de cristallites ≤ 12 nm. Au delà de 10 % en vanadium la phase anatase est instable pour des tailles de 10 nm.

3.2.3. Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales et calculées

Nous avons calculé la surface spécifique en utilisant les données de l'analyse DRX, cette surface est notée A_{XRD} . Nous avons supposé que les cristallites possèdent une forme cubique simple. La surface A_{XRD} est calculée en utilisant l'équation (2) avec les données citées précédemment. Nous avons calculé les surfaces A_{XRD} pour la phase anatase qui est la seule phase présente à 400 °C. Les valeurs de la surface spécifique A_{BET} ainsi que de la surface A_{XRD} sont regroupées dans le Tableau 10.

Tableau 17 : Comparaison des aires spécifiques des échantillons mesurées par adsorption de N_2 à 77 K (A_{BET}) et calculées à partir des résultats DRX (A_{XRD})

Samples	A_{BET} (m^2/g)	A_{XRD} (m^2/g)
TiO_2	67,5	154
5 % $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$	76	171
10 % $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$	129	171
20 % $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$	97,7	154

Nous remarquons que A_{BET} est très inférieure aux valeurs de A_{XRD} ; ce résultat peut être expliqué par le fait que l'oxyde de titane seul TiO_2 et dopé par le vanadium présentent des cristaux qui peuvent être agglomérés et contiennent plusieurs défauts et de ce fait la majorité des frontières des grains sont inaccessibles au gaz [21].

3.2.4. Effet de l'atmosphère de calcination

D'autre part, nous avons essayé de voir l'effet de la calcination en utilisant une atmosphère différente de l'air. Nous avons choisi l'échantillon qui possède le plus grand pourcentage en vanadium (20% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$). Ce dernier a été calciné à 300 °C sous flux d'oxygène pendant 6 h. L'analyse DRX est représentée dans la Figure 14.

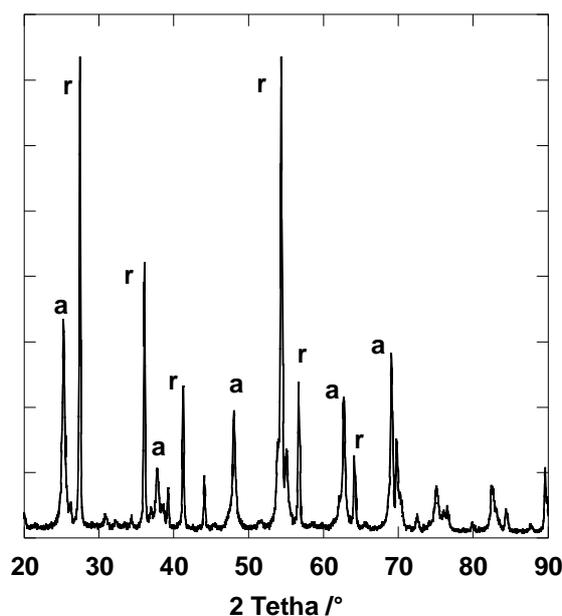


Figure 30 : diffractogramme de 20 % $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ sous O_2 pendant 6 h ;
a : anatase ; r : rutile

Le diffractogramme montre la présence des deux phases cristallines d'oxyde de titane à savoir l'anatase (pics "a", ICDD n° 21-1272) et la rutile (pics "r", ICDD n° 21-1276). La phase anatase est généralement obtenue dans des conditions d'acidité moins forte et à température basse. Le titane forme l'oxyde TiO_2 de variété rutile en milieu très acide et à température élevée (600 et 1200 °C) ou en présence des éléments tétravalents qui adoptent la coordinence 6 (V, Sn, Pb). Vu les conditions faibles d'acidité et de température à laquelle notre échantillon $20\%V_xO_y\text{-TiO}_2$ a été préparé, nous pouvons dire que l'apparition de la variété rutile avec la variété anatase est due essentiellement à la présence du vanadium [27]. Comparativement aux résultats trouvés pour les échantillons calcinés à 400 °C sous air, les résultats trouvés sont très différents. Nous avons la présence de la phase rutile à basse température (300 °C), certes avec un temps plus long (6 h) mais la fraction de la phase rutile représente plus que le double de la phase anatase. Nous pouvons dire que la calcination sous O_2 accélère la transformation de la phase anatase en rutile. Ce dernier résultat est semblable aux résultats trouvés par N. Wetchakun et S. Phanichphant [7]. Ces derniers ont montré que la phase rutile des échantillons calcinés sous air, apparaît à partir de 800 °C et 900 °C avec des pourcentages faibles. Une autre étude menée par S. Riyas et coll. [6] a montré que TiO_2 non dopé ne présente aucune transition jusqu'à 900 °C et la transformation en rutile est plus importante dans le cas de TiO_2 dopé sous atmosphère d'Ar et d' H_2 que dans le cas de TiO_2 non dopé sous air.

Par ailleurs, l'analyse DRX ne donne aucun pic caractéristique de V_2O_5 ce qui peut être lié au faible pourcentage massique de ce dernier. Ce retard d'apparition de l'oxyde de vanadium est peut être dû aussi à la transformation partielle de la phase anatase en phase rutile plus stable, ce qui ne permet pas de voir la phase contenant le vanadium. Nous pouvons suggérer aussi que le vanadium est bien dispersé dans la phase de TiO_2 . Une étude semblable a été réalisée par J.P. Balikdjian et coll. [26] qui ont trouvé que la totalité des espèces contenant V sont incorporées à l'intérieur de l'anatase ; au dessous de 600 °C (sous O_2), il y a migration des espèces de vanadium à partir du volume (bulk) de l'anatase vers sa surface associée par un frittage des particules de l'anatase. Au delà de 600 °C, il y a formation d'une solution solide de rutile $V_x\text{Ti}_{1-x}\text{-O}_2$.

3.3. Spectroscopie IR

3.3.1. Détermination des bandes caractéristiques

La Figure 15 présente le spectre IR de 20% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ (A) et TiO_2 (B) calciné à 300 °C sous flux d'oxygène.

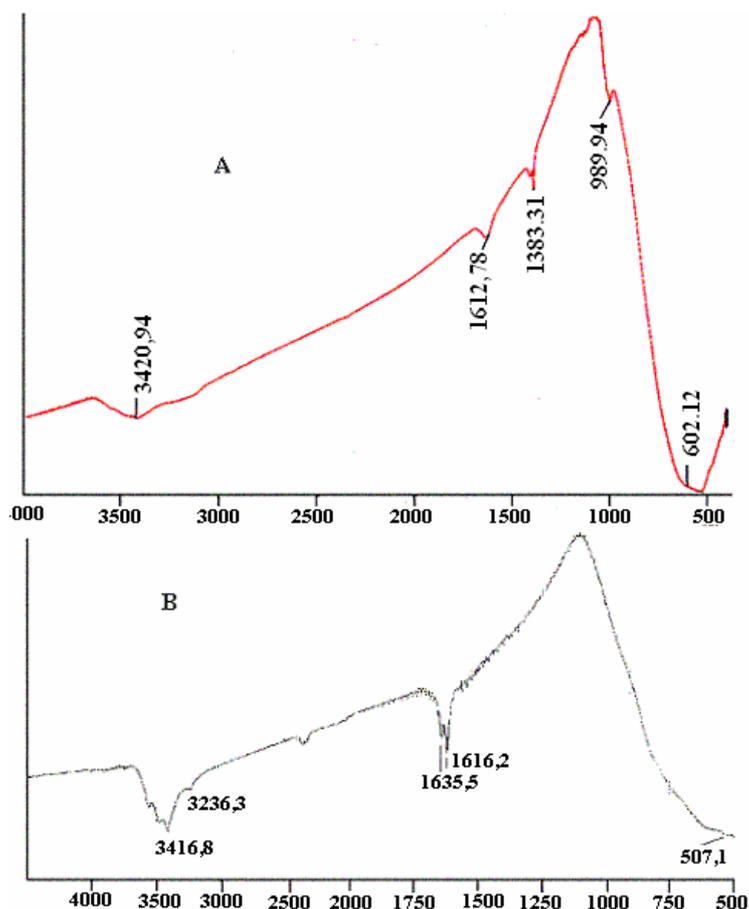


Figure 31: Spectres IR-TF de 20% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ (A) et TiO_2 (B) calciné à 300 °C sous O_2 pendant 6 h.

Le spectre IR de l'échantillon 20% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ est pratiquement identique à celui obtenu par T. Ivanova et coll. [28], où l'on trouve pratiquement les mêmes bandes. La bande large située à 3420 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison OH de H_2O , il existe aussi la bande de déformation de H_2O située à 1500-1612 cm^{-1} . La bande qui apparaît autour de 1400-1390 cm^{-1} est due au groupement CH_3 [29]. Le pic situé entre 1000-900 cm^{-1} est peut être attribué à la liaison Ti-O-C. D'autres auteurs ont attribué cette bande à la liaison V=O de l'oxyde de vanadium V_2O_5 [30], ceci est confirmé sur le spectre IR du V_2O_5 traité thermiquement à 300 °C (Figure 16) où l'on trouve une bande à 1020 cm^{-1} qui correspond à la liaison V=O. Le principal pic d'adsorption de TiO_2 est attribué à la liaison Ti-O qui apparaît à

$510\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (Figure 15 (B)), et qui correspond à la phase anatase. Cette dernière apparaît aussi dans la Figure 15 (A) avec un autre pic situé vers 550 cm^{-1} correspondant à la présence de la phase rutile, ce résultat est un support et complément de l'analyse DRX. Le pic situé à $600\text{-}610\text{ cm}^{-1}$ correspond à la bande de la liaison V-O [31].

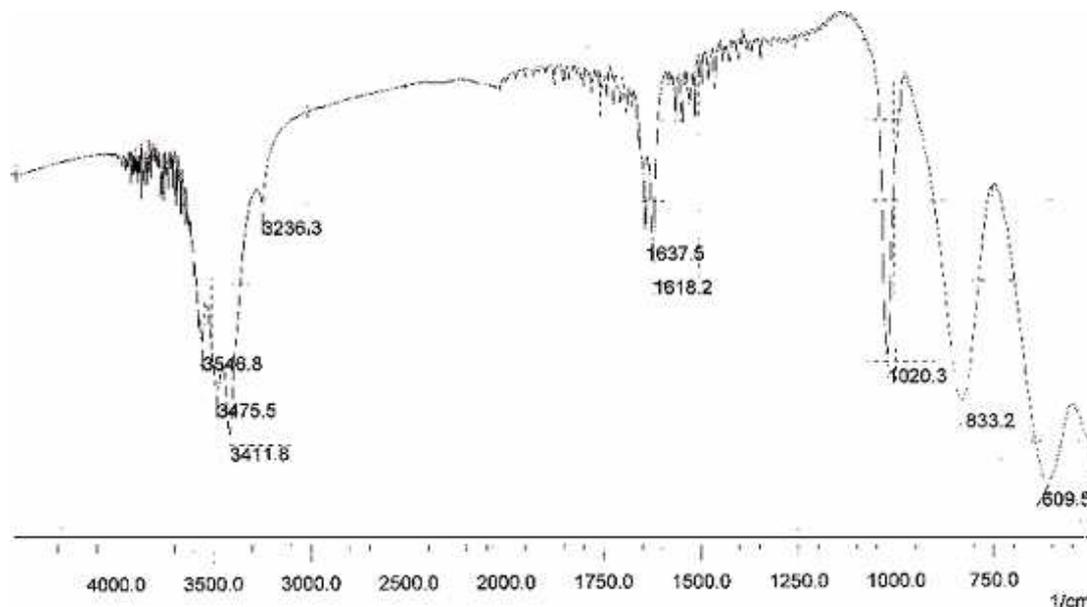


Figure 32: Spectre IR-TF de V_2O_5 calciné à 300 °C pendant 6 h

3.3.2. Détermination des sites acides et basiques par IR in situ

Nous avons analysé par IR in situ en utilisant la pyridine comme molécule sonde, uniquement les échantillons de forte et de faible teneur en métal dopant (5 % et 20 %). La Figure 17 représente la comparaison d'acidité entre les deux échantillons 5 et 20% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$.

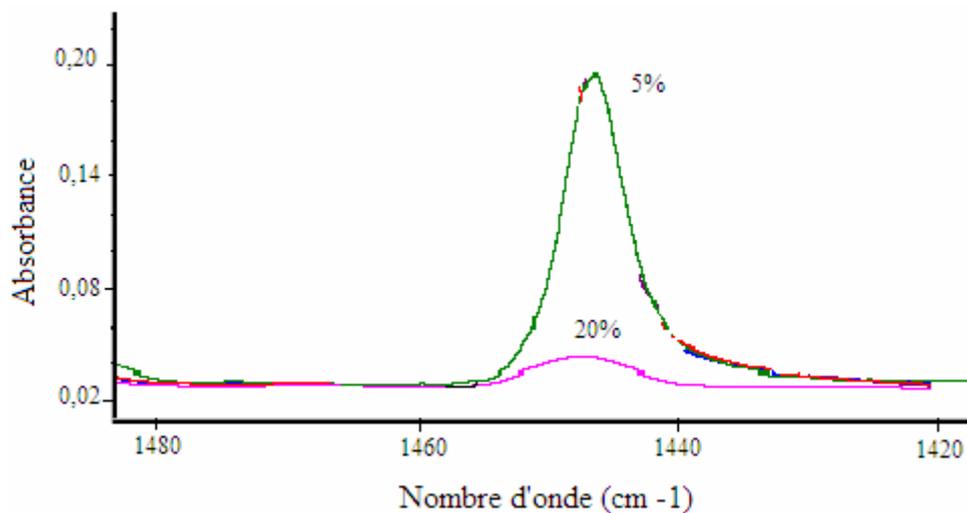


Figure 33 : Spectre IR de l'adsorption de la pyridine pour 5 et 20% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$; évacuation à 150 °C .

Nous remarquons que les deux échantillons présentent seulement des sites acides de Lewis. Cette acidité est nettement plus importante dans le cas de l'échantillon à 5 % par rapport à celui contenant 20 %. Les valeurs de la quantité d'acide de Lewis pour les différents échantillons sont regroupées dans le Tableau 11. La quantité de sites acides de Lewis est égale à 197, 177 et 23 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ respectivement pour TiO_2 pur, 5% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ et 20% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$. Nous remarquons que l'acidité diminue avec la teneur en vanadium. C'est à dire que la diminution du pourcentage de l'oxyde de titane fait abaisser l'acidité de Lewis. Ce résultat est semblable à celui trouvé par A. Sahibed-Dine et coll. [22] qui ont montré que l'acidité de Lewis dans l'oxyde mixte $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ augmente avec l'augmentation de la teneur en oxyde de titane.

Tableau 18 : Quantité des sites acides de Lewis (L) et de Bronsted (B) ; évacuation à 150 °C

	0% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$	5% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$	10% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$	20% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$
Qte L $\mu\text{mol.g}^{-1}$	197	177	/	23
Qte B $\mu\text{mol.g}^{-1}$	0	0	/	0

3.4. Microscopie électronique en transmission (MET)

En ce qui concerne la caractérisation des échantillons par microscopie électronique, nous avons analysé seulement l'échantillon de forte teneur en métal dopant (20% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$). Nous présentons uniquement deux clichés de l'analyse MET, les autres clichés figurent dans la partie annexe. Les résultats de l'analyse par MET sont représentés dans la Figure 18.

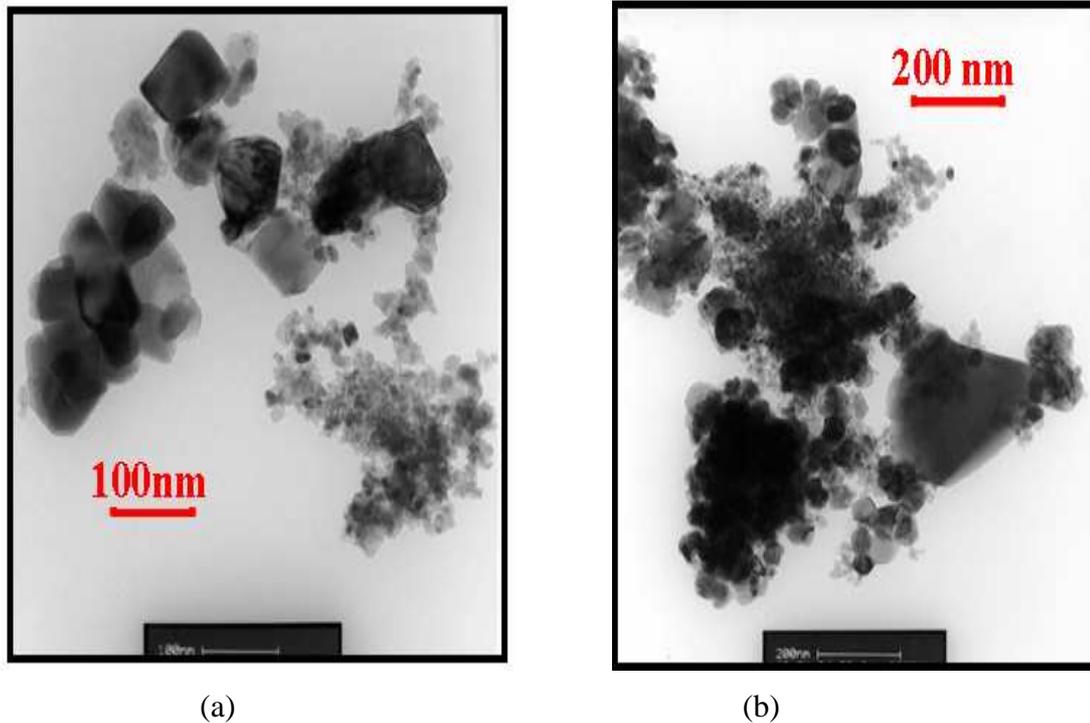


Figure 34 : Clichés de MET de 20% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$

D'après les deux clichés, nous remarquons que notre matériau $20\% \text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ présente trois types de morphologies : des petits grains agglomérés au tour de 20 nm (Figure 18 (a)), des grains moyens lisses autour de 85 nm (Figure 18 (a)) et des grains larges lisses autour de 300 nm (Figure 18 (b)).

Par ailleurs, l'analyse EDX focalisée dans les différentes zones de l'échantillon (Figure 19) montre que le principal pic d'émission de vanadium autour de 5000 eV est superposé au pic du titane. Cependant, l'intensité relative de ce pic, comparée avec le pic d'émission du titane pur autour de 4500 eV, n'est pas constante. En effet, pour les grains larges, l'intensité du pic de vanadium (500 eV) représente seulement 38 % du pic de titane seul (zone 1). Ce rapport augmente pour atteindre 44 % pour les grains moyens (zone 2) et 63 % pour les petits grains (zone 3). Donc, l'analyse EDX a mis en évidence que le matériau possède une distribution hétérogène de titane et de vanadium dans l'oxyde mixte $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$. (Voir la partie annexe)

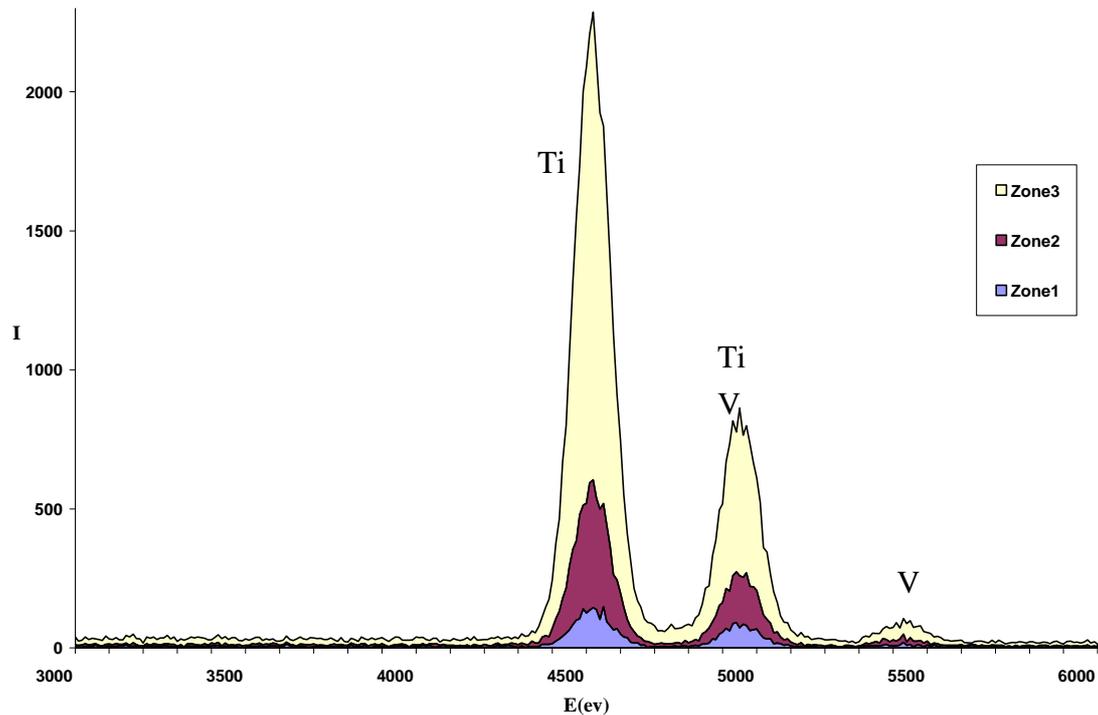


Figure 35 : Analyse de différentes zones de 20% $V_xO_y\text{-TiO}_2$

Les analyses DRX ne permettent pas de tirer des conclusions précises sur la répartition du vanadium sur l'échantillon. Pour cette raison nous avons essayé, à l'aide des analyses MET et EDX, de connaître la disposition du vanadium par rapport au titane.

Dans la Figure 20, sont représentés le cliché de l'analyse MET et l'analyse EDX de l'échantillon 20% $V_xO_y\text{-TiO}_2$. Nous observons l'existence de petites particules (5 nm) sur l'échantillon (Figure 20 (a)). Nous pouvons dire que le titane est supporté sur le vanadium, mais l'analyse EDX, réalisée sur une de ces particules, montre uniquement la présence du titane et pas de trace du vanadium (Figure 20 (b)).

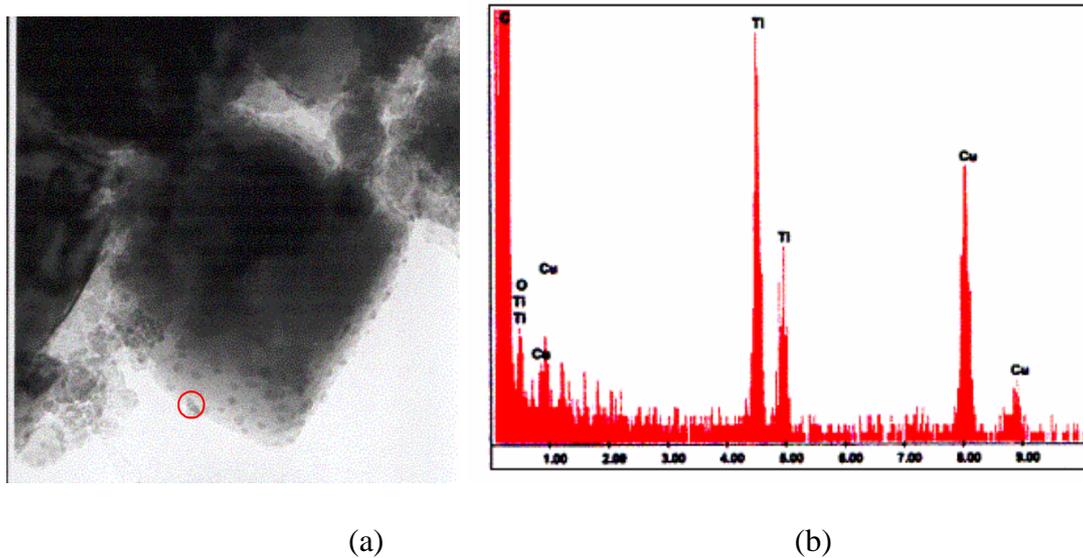


Figure 36: Cliché de l'analyse MET (a) et analyse EDX de la particule (b) de 20% $V_xO_y\text{-TiO}_2$

D'après ces résultats obtenus par analyse MET et EDX, nous pouvons dire que notre matériau présente une structure cristalline avec la présence à la fois des deux variétés rutile et anatase de TiO_2 et que le titane et le vanadium sont répartis d'une façon hétérogène. En plus, on peut dire aussi que l'oxyde mixte 20 % $V_xO_y\text{-TiO}_2$ présente des petites particules de TiO_2 supportées sur des larges grains contenant à la fois l'oxyde de titane et l'oxyde de vanadium. En plus, vu le pourcentage massique de l'oxyde mixte (80% d'oxyde de titane et 20% d'oxyde de vanadium), nous pouvons suggérer que les grains supportés sont constitués par un oxyde mixte où le vanadium est inséré dans la maille de TiO_2 . Cette supposition est renforcée par l'analyse DRX qui montre seulement la présence des deux phases cristallines anatase et rutile de l'oxyde de TiO_2 .

3.5. Analyse thermique ATD-ATG

L'analyse thermique des échantillons $X\%V_xO_y\text{-TiO}_2$ est représentée dans la Figure 21, toutes les courbes présentent un pic endothermique qui correspond à la perte de l'eau physisorbée, avec une perte de masse comprise entre 2 et 3 %. La perte totale en masse jusqu'à 1000 °C est entre 3 et 4 % sauf dans le cas de TiO_2 où nous avons plus de 4 % de perte. Dans le cas de l'échantillon 20% $V_xO_y\text{-TiO}_2$, nous observons un pic exothermique et un pic endothermique respectivement à 520 °C et à 670 °C. Le premier pic correspond peut être à la transition de la phase anatase en rutile. Ce résultat est en accord avec celui de la DRX où la phase rutile apparaît à 500 °C pour 20% $V_xO_y\text{-TiO}_2$. Tandis que le pic endothermique correspond à la fusion de l'oxyde V_2O_5 .

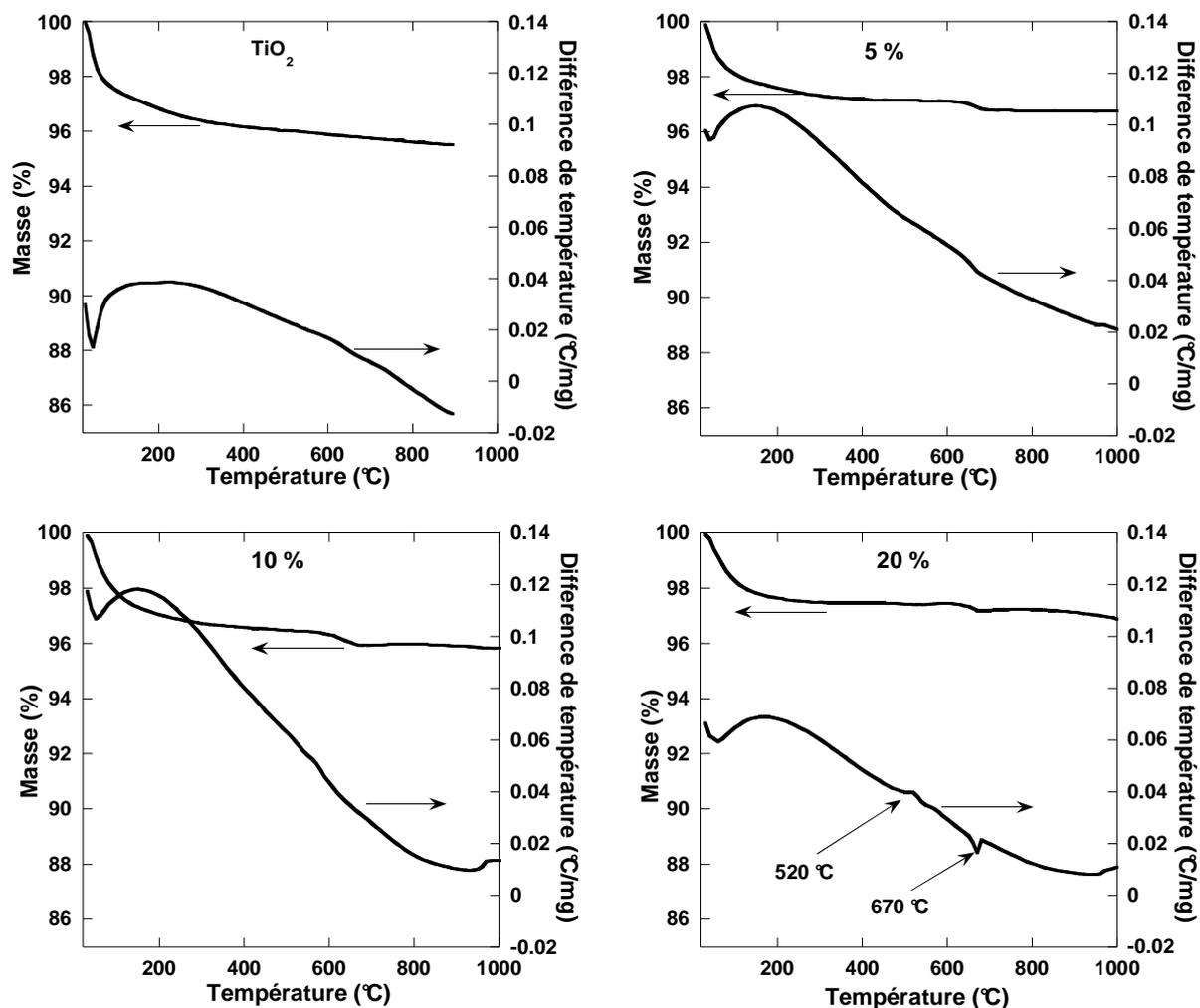


Figure 37 : Analyse ATG-ATD des différents échantillons $X\%V_xO_y\text{-TiO}_2$

4. Conclusion

L'exploitation des résultats expérimentaux, nous a permis de constater que tous les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des échantillons $X\%M_xO_y\text{-TiO}_2$ ($M=\text{Cr}$ et V) sont de type IV avec présence de boucles d'hystérésis. Par conséquent, il y a présence des mésopores. Nous avons constaté que l'addition du vanadium ou du chrome avec l'oxyde de titane pour former l'oxyde mixte $X\%MO_x\text{-TiO}_2$ ($M=\text{Cr}$ ou V ; $X = 5, 10$ et 20) augmente la surface spécifique, mais au delà de 10 % l'excès du métal joue le rôle inverse. La porosité et la taille des pores ne sont pas trop influencées par l'addition du chrome ou du vanadium.

L'analyse par DRX a révélée la présence de la phase anatase seule à 400 °C pour tous les échantillons et l'absence de la phase brookite. La transition de la phase anatase en phase rutile dépend de la température de traitement et de la nature du dopant. En effet les résultats ont montré que l'apparition de la phase rutile a eu lieu à des températures élevées en présence

du chrome dans l'oxyde mixte par rapport à l'oxyde simple. Par contre la présence du vanadium provoque une diminution de la température de la transformation de la phase anatase. La calcination sous O_2 accélère la transformation de la phase anatase en rutile par rapport à la calcination sou air. Il est à noter que la phase cristalline Cr_2O_3 apparaît entre 700-800 °C pour des teneurs en chrome élevée (20 %), par contre aucune phase cristalline du vanadium n'a été signalée. Les résultats montrent aussi qu'il y a un frittage de la phase anatase pour tous les échantillons entre 400 °C à 700 °C. Par contre les tailles de la phase rutile restent presque constantes en fonction de la température.

Concernant la caractérisation des échantillons par spectroscopie IR in situ, les résultats montrent que la pyridine est une molécule sonde plus appropriée pour la détection des sites acides que le dioxyde de carbone. L'oxyde simple (TiO_2) ne présente que des sites acides de Lewis par contre la présence du chrome (excès) engendre les sites acides de Lewis et de Brönsted. Dans le cas de oxydes mixtes $X\%V_xO_y\text{-TiO}_2$ nous avons signalé la présence que des sites acides de Lewis. La diminution du pourcentage de l'oxyde de titane diminue la quantité des sites acides de Lewis.

La microscopie électronique en transmission (MET) a mis en évidence que le matériau $20\%V_xO_y\text{-TiO}_2$ possède une distribution hétérogène du titane et du vanadium. Le pourcentage de Cr obtenu par EDX pour l'échantillon $20\%Cr_xO_y\text{-TiO}_2$ est légèrement différent à celui supposé au départ qui est de 20 %.

L'analyse thermique ATG-ATD de TiO_2 non calciné a montré un pic exothermique à 343 °C correspondant au passage de l'oxyde de titane amorphe à la phase cristalline anatase. Le pic exothermique situé à 520 °C caractéristique de la transition anatase-rutile a été signalé uniquement dans le cas de l'échantillon $20\%V_xO_y\text{-TiO}_2$.

5. Références bibliographiques

- [1]. T. Sreethawong; Y. Suzuki, et al., *Journal of Solid State Chemistry* 2005. **178**: (1), 329-338.
- [2]. S. Pavasupree; Y. Suzuki, et al., *Journal of Solid State Chemistry* 2005. **178**: (1), 128-134.
- [3]. C. B. Rodella; L. A. O. Nunes, et al., *Quimica Nova* 2002. **25**: (2), 209-213
- [4]. Z. Liu; B. Guo, et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2005. **66**: (1), 161-167.
- [5]. S. C. Pillai; P. Periyat, et al., *J. Phys. Chem. C* 2007. **111**: (4), 1605-1611.
- [6]. S. Riyas; G. Krishnan, et al., *Advanced in Applied Ceramics* 2007. **106**: (5), 255-264.
- [7]. N. Wetchakun; S. Phanichphant, *Current Applied Physics* 2008. **8**, 343-346.
- [8]. A. M. Ruiz; G. Sakai, et al., *Sensors and Actuators B: Chemical* 2003. **93**: (1-3), 509-518.
- [9]. D. Niemeyer; D. E. Williams, et al., *J. Mater. Chem* 2002. **12**, 667-675.
- [10]. Y. Iida; S. Ozaki, *Journal of the American Ceramic Society* 1961. **44**, 120-127.
- [11]. R. Arroyo; G. Cordoba, et al., *Materials Letters* 2002. **54**: (5-6), 397-402.
- [12]. B. Grzmil; M. Rabe, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. **46**: (4), 1018-1024.
- [13]. R. D. Shannon; J. A. Pask, *Journal of the American Ceramic Society* 1965. **48**: (8), 391-398.
- [14]. S. A. Borkar; S. R. Dharwadkar, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2004. **78**, 761-767.
- [15]. D. J. Reidy; J. D. Holmes, et al., *Journal of the European Ceramic Society* 2006. **26**: (9), 1527-1534.
- [16]. H. Zhang; J. F. Banfield, *Journal of Physical Chemistry B* 2000. **104**: (15), 3481-3487.
- [17]. W. Li; C. Ni, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 2004. **96**: (11), 6663-6668.
- [18]. R.-B. Zhang, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2005. **351**: (24-26), 2129-2132.
- [19]. K. R. Zhu; M. S. Zhang, et al., *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* 2005. **A403**: (1-2), 87-93.
- [20]. H. Zhang; J. F. Banfield, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1998. **481**: (Phase Transformations and Systems Driven Far from Equilibrium), 619-624.
- [21]. J. Mikulova; S. Rossignol, et al., *Journal of Solid State Chemistry* 2006. **179**: (8), 2511-2520.
- [22]. A. Sahibed-Dine; B. Bouanis, et al., *Annales de Chimie Science des Matériaux* 1998. **23**: (1-2), 139-142.

- [23]. T. Onfroy; G. Clet, et al., *Microporous and Mesoporous Materials* 2005. **82**: (1-2), 99-104.
- [24]. T. Onfroy; G. Clet, et al., *Applied Catalysis A: General* 2006. **298**, 80-87.
- [25]. X. Jiang; X. Chen, *Journal of Crystal Growth* 2004. **270**, 547–552.
- [26]. J. P. Balikdjian; A. Davidson, et al., *J. Phys. Chem. B* 2000. **104**: (38), 8931-8939.
- [27]. J. P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, 1994. **InterEditions/CNRS**, 99.
- [28]. T. Ivanova; A. Harizanova, et al., *Materials Letters* 2002. **55**: (5), 327-333.
- [29]. S. Doeuff; M. Henry, et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* 1987. **89**: (1-2), 206-216.
- [30]. Y.-M. Li; T. Kudo, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1995. **39**: (2-4), 179-190.
- [31]. O. Harizanov; A. Harizanova, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2000. **63**: (2), 185-195.

CHAPITRE IV

Etude des matériaux de type $X\%M_xO_y-$
 Al_2O_3 et $X\%M_xO_y-SiO_2$ ($M=Cr, V$)

1. Introduction

Dans cette partie de notre travail, nous allons essayer de discuter et d'exploiter les résultats des différentes analyses des oxydes mixtes de type $X\%M_xO_y-Al_2O_3$ et $X\%M_xO_y-SiO_2$ ($M=Cr, V$).

2. Etude des systèmes $X\%Cr_xO_y-Al_2O_3$ ($X=0, 5, 10$ et 20)

2.1. Mesures de surface spécifique

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des matériaux de type $X\%Cr_xO_y-Al_2O_3$ sont représentées dans la Figure 1.

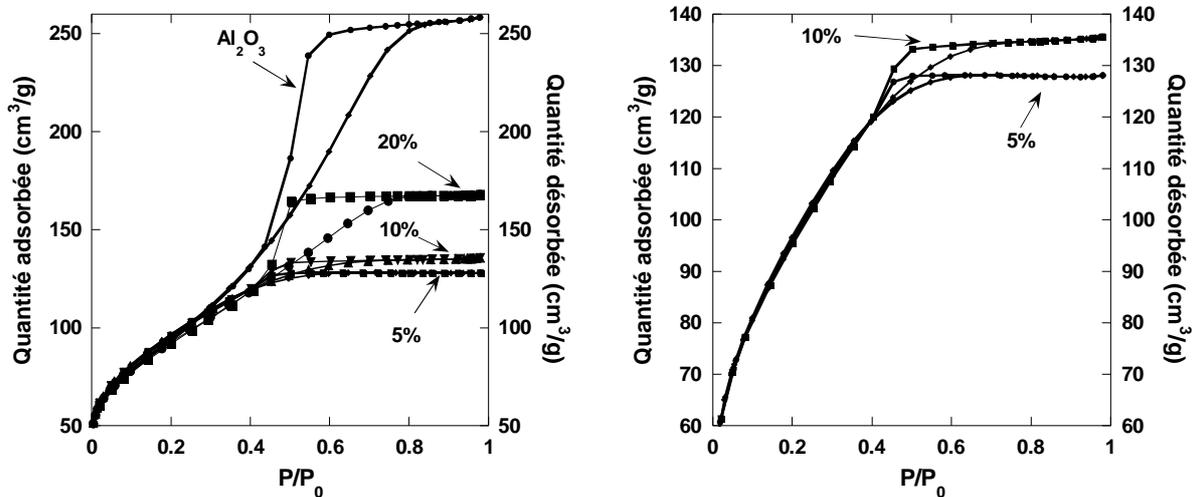


Figure 38 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 pour $X \% Cr_xO_y-Al_2O_3$

Toutes les courbes montrent, selon le classement IUPAC [1], des isothermes de type IV avec présence de boucles d'hystérésis. Ces résultats indiquent l'existence des mésopores dans les produits. Pour tous les échantillons nous remarquons une brusque augmentation dans l'adsorption du volume de N_2 . Cette augmentation est attribuée à la condensation capillaire. Ceci indique une bonne homogénéité des produits avec des petites tailles des pores identiques puisque la position de P/P_0 du point d'inflexion est rapportée à la dimension du pore [2]. La Figure 2 confirme ce dernier résultat et montre que la distribution des tailles des pores est presque identique avec des pores dans l'intervalle 3-5 nm, indiquant une bonne qualité des produits préparés.

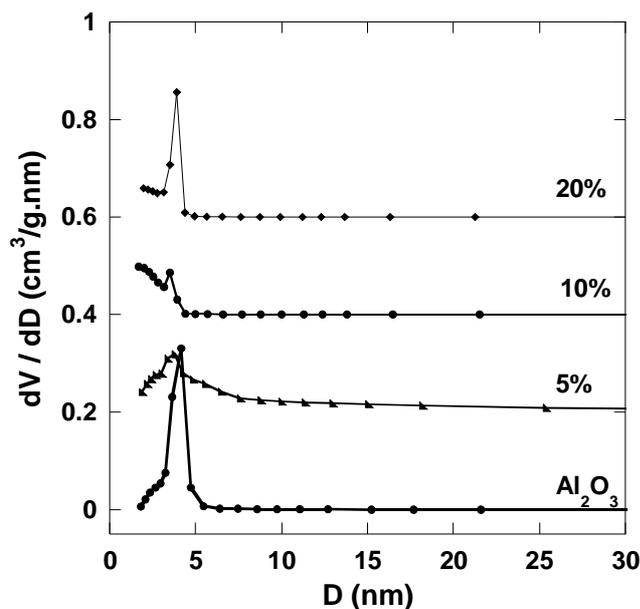


Figure 39 : Distribution BJH de tailles des pores pour X % $Cr_xO_y-Al_2O_3$

Dans le Tableau 1 sont résumées les valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille de pores des échantillons X % $Cr_xO_y-Al_2O_3$.

Tableau 19 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores

Echantillon	Aire BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
Al_2O_3	336	0,4	4,75
5% $Cr_xO_y- Al_2O_3$	343	0,20	2,30
10% $Cr_xO_y- Al_2O_3$	339	0,21	2,47
20% $Cr_xO_y- Al_2O_3$	328	0,26	3,17

Nous remarquons que la présence du chrome, avec des pourcentages inférieurs à 20 %, augmente la surface spécifique de l'oxyde mixte par rapport à l'oxyde simple seul. Cette augmentation peut être expliquée par la contribution de la grande dispersion du chrome sur la surface. Par contre, nous observons une légère diminution de la surface spécifique dans le cas de l'échantillon contenant 20 % de chrome qui peut être attribuée probablement à l'élimination de quelques aires externes disponibles par une ségrégation de l'oxyde de chrome [3].

Par ailleurs, nous remarquons que la présence du chrome fait diminuer à la fois le volume poreux et le diamètre des oxydes mixtes par rapport à l'oxyde simple. Nous pouvons dire que le chrome se trouve à l'intérieur du volume (bulk) de l'oxyde simple Al_2O_3 .

2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse des échantillons par DRX nous a permis d'étudier la structure et l'évolution de sa variation en fonction de la température. Les différents diffractogrammes des échantillons de type $X\%Cr_xO_y-Al_2O_3$ traités in situ thermiquement entre 400 °C et 800 °C sont regroupés dans la Figure 3.

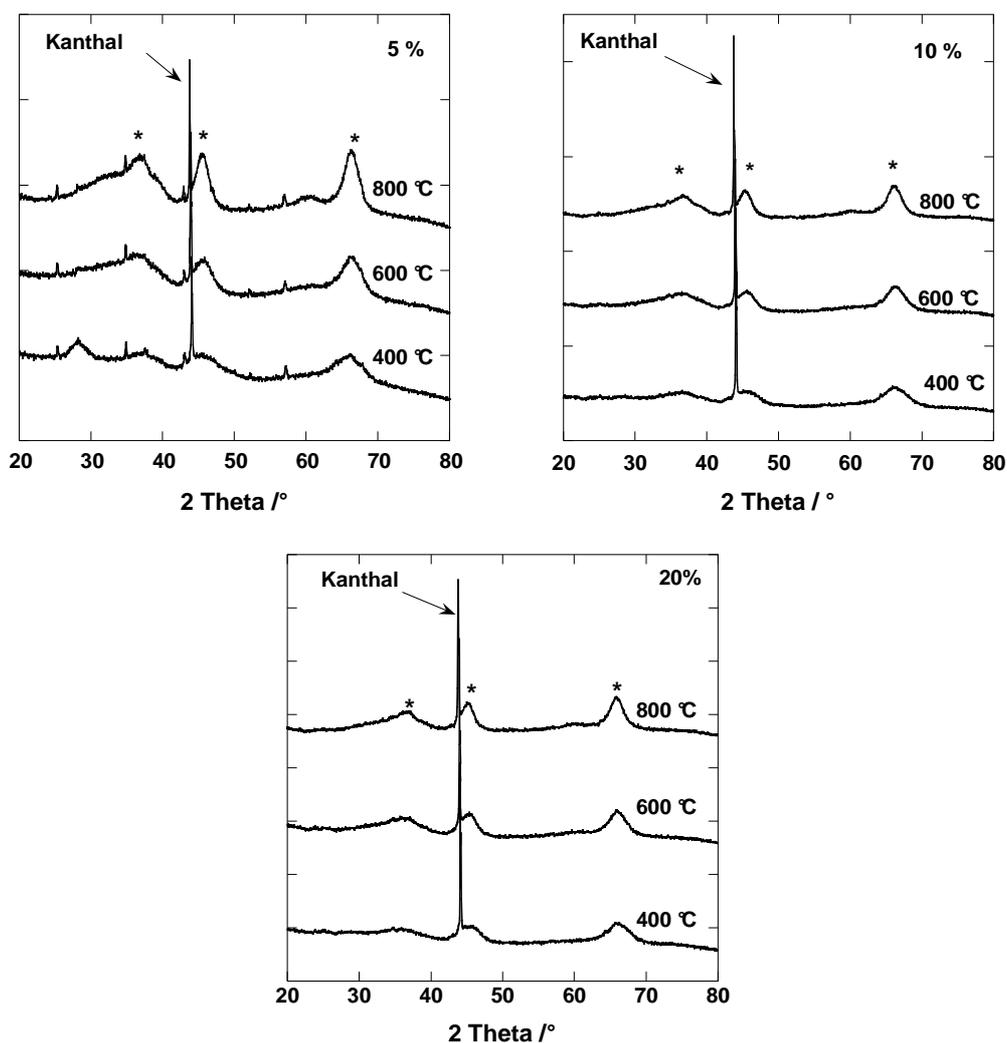


Figure 40 : Diffractogrammes de $X\%Cr_xO_y-Al_2O_3$ en fonction de la température
* : $\gamma-Al_2O_3$.

Les diffractogrammes présentent pratiquement les mêmes phases. Le pic situé vers 44° et qui apparaît dans tous les diffractogrammes est attribué au ruban chauffant kanthal (alliage de Fe et Cr, fiche PDF 34-396). Nous remarquons la présence de la phase $\gamma-Al_2O_3$ (fiche PDF

050-741) pour tous les échantillons [4]. Par ailleurs, nous remarquons qu'il n'y a pas de présence de trace de chrome quelque que soit la teneur en chrome. Cette absence de composé du chrome est due peut être à son faible pourcentage par rapport au pourcentage de l'alumine ou peut être que la transformation de l'alumine empêche aussi son apparition. Nous pouvons attribuer l'absence des phase cristallines de chrome à la bonne dispersion des espèces de chrome à la surface de l'oxyde mixte [5].

2.3. Spectroscopie IR

2.3.1. Détermination des sites acides et basiques par IR in situ

Nous avons essayé de déterminer les sites acides et les sites basiques des échantillons en utilisant CO_2 comme molécule sonde [6]. L'utilisation de cette dernière molécule ne nous a pas permis de détecter les deux types de site. Par conséquent nous avons changé la molécule sonde et nous avons utilisé la pyridine comme molécule sonde pour détecter les sites acides de Lewis et de Bronsted.

La pyridine forme avec les molécules accepteurs d'électrons des complexes par liaison de coordination et, avec les molécules donneurs de protons, l'ion pyridinium. Elle peut aussi former des espèces liées par liaison pontale, hydrogène en général, réversiblement adsorbées à l'ambiante. La pyridine permet donc de bien différencier les espèces protonées (acidité de Bronsted), des espèces coordonnées (acidité de Lewis).

La Figure 4 présente les différents spectres IR de l'adsorption in situ de la pyridine sur $\gamma-Al_2O_3$ évacués à différentes températures après soustraction du spectre à blanc. Les spectres après soustraction ont été obtenus dans l'intervalle entre $1700-1400\text{ cm}^{-1}$. Nous observons la présence des sites acides de Lewis et pas de traces de sites de Bronsted. Ce résultat est en bonne corrélation avec le résultat trouvé par Thomas T. Onfroy et coll. [7]. Dans leur étude, ils ont détecté que les sites acides de Lewis en travaillant avec la lutidine comme molécule sonde.

La Figure 5 présente les spectres IR de l'échantillon $5\%Cr_xO_y-Al_2O_3$ évacués à différentes températures après soustraction du spectre à blanc. Nous remarquons qu'il y a présence des sites acides de Lewis et pas de sites de Bronsted. Les valeurs des quantités de sites acides de Lewis sont regroupées dans le Tableau 2. Nous signalons une baisse de la quantité des sites acides de Lewis en présence du chrome comme dopant. Ce résultat peut être expliqué par le fait que le chrome empêche la formation de la pyridine coordonnée. Par ailleurs et dans le même contexte Thomas T. Onfroy et coll. [8] ont montré, en utilisant la lutidine,

que la quantité des sites acides de Lewis diminue avec l'augmentation de la teneur du métal et que cette tendance est accompagnée par une augmentation des sites acides de Bronsted.

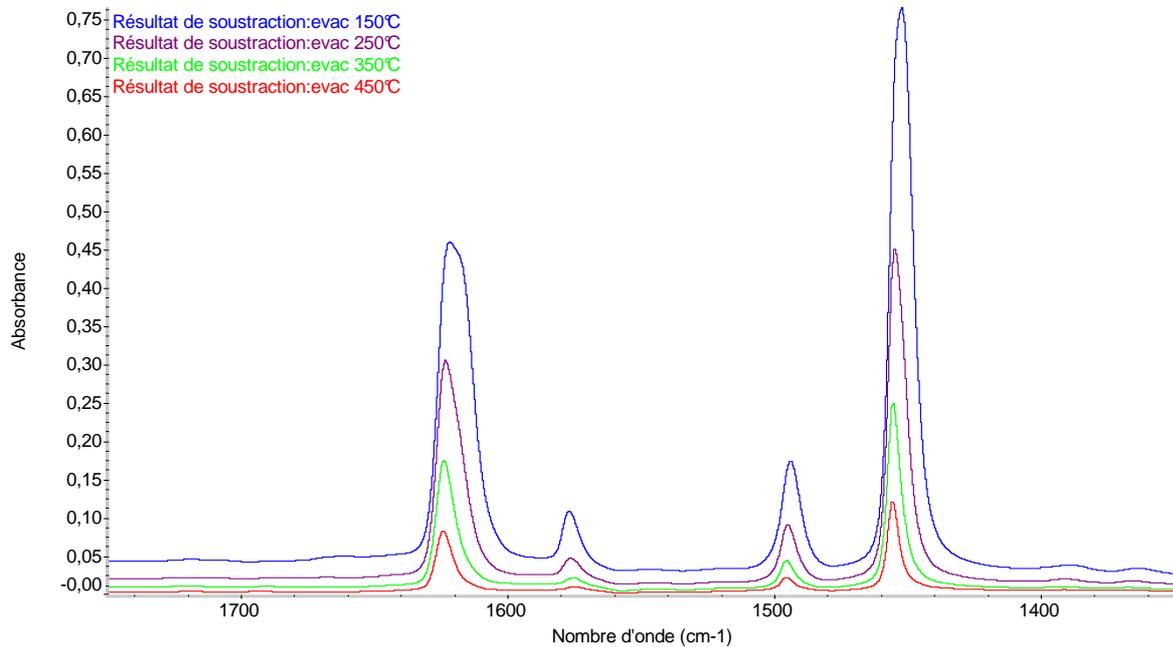


Figure 41 : Spectre IR de l'adsorption de la pyridine pour Al_2O_3 ; évacuation à différentes températures.

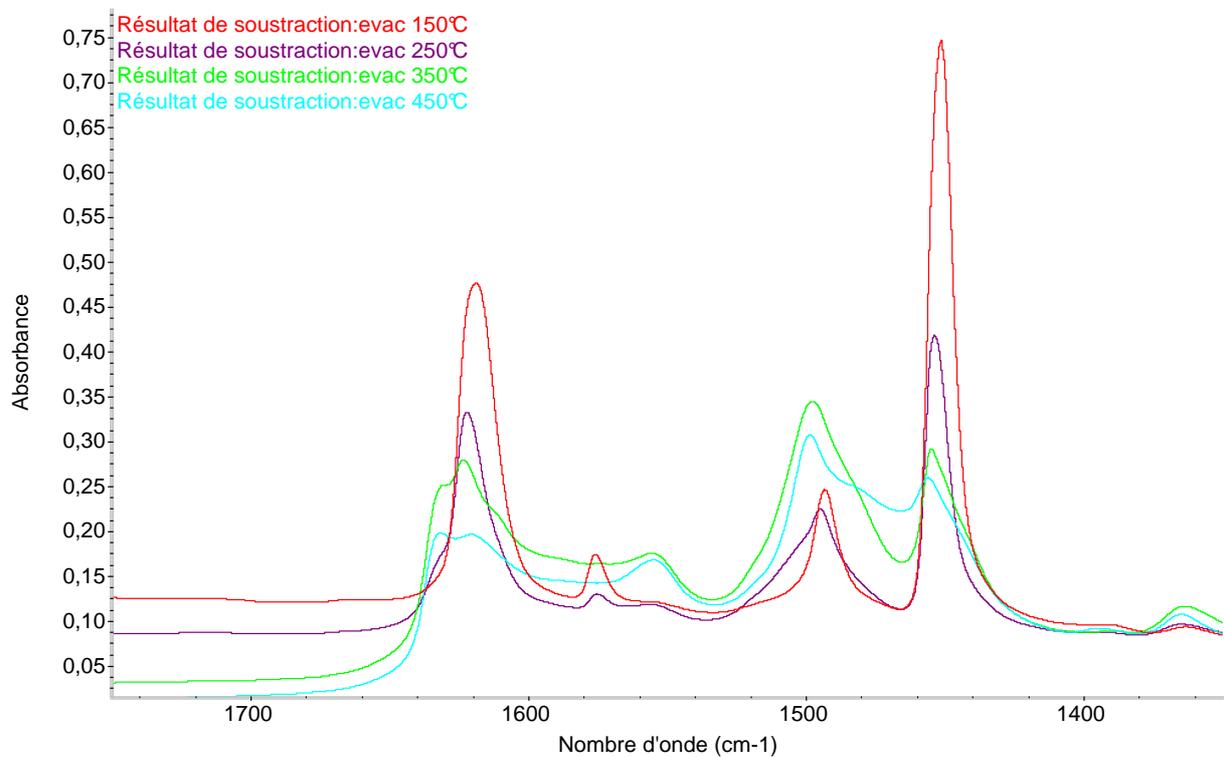


Figure 42 : Spectre IR de l'adsorption de la pyridine pour 5% $Cr_xO_y-Al_2O_3$; évacuation à différentes températures.

Tableau 20 : Quantité des sites acides de Lewis (L) et de Bronsted (B) ; évacuation à 150 °C

	0%Cr _x O _y -Al ₂ O ₃	5%Cr _x O _y -Al ₂ O ₃	10%Cr _x O _y Al ₂ O ₃	20%Cr _x O _y Al ₂ O ₃
Qte L μmol.g ⁻¹	485	481	/	/
Qte B μmol.g ⁻¹	0	0	/	/

2.4. Analyse thermique ATG-ATD

Les courbes d'analyse thermique des échantillons M_xO_y-Al₂O₃ (M=Cr, V) calcinés à 400 °C sont regroupées dans la Figure 6. Pour les échantillons de type X%Cr_xO_y-Al₂O₃ (X=10 et 20%), la variation de la perte de masse ainsi que la variation de différence de température sont pratiquement les mêmes pour les deux échantillons.

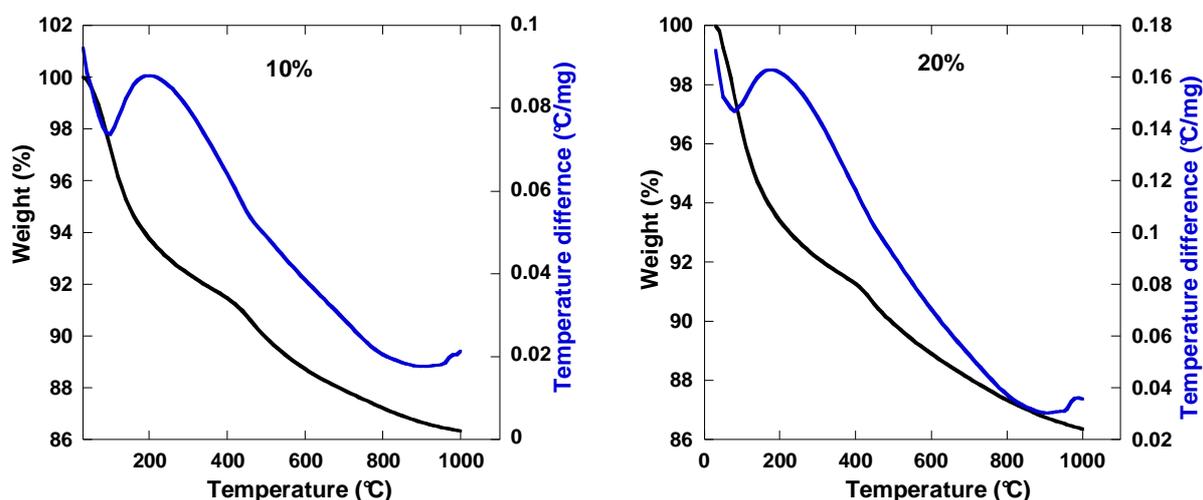


Figure 43 : Analyse ATG-ATD des différents échantillons $X\%Cr_xO_y-Al_2O_3$

Les courbes montrent un pic endothermique qui correspond à la perte de l'eau physisorbée avec une perte de masse entre 3 et 5 %. A 400 °C nous observons une perte de masse de l'ordre de 9 % pour les deux échantillons. D'autre part, les pertes totales de masse entre 400 °C et 800 °C sont autour de 4 % dans les deux cas. Ce dernier résultat peut être expliqué par le fait que cette perte est due à la formation des groupes hydroxyles liés à la présence de chrome et qui peuvent être éliminés par augmentation de la température. Nous pouvons aussi expliquer cette perte par le fait qu'il y a présence de traces de nitrate (précurseur du chrome) et du précurseur de Al. Les courbes ne montrent aucun pic exothermique qui caractérise le changement de phase.

2.5. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les analyse par MET des échantillons de type $MxOy-Al_2O_3$ ont été réalisées uniquement pour le cas de $20\%Cr-Al_2O_3$ et en faisant uniquement l'analyse EDX représentée dans la Figure 7. Nous remarquons bien qu'il y a uniquement la présence du chrome et de l'aluminium (Cr et Al) et pas d'autres éléments. Ce résultat montre bien que notre échantillon préparé par voie sol-gel ne présente aucun autre résidu.

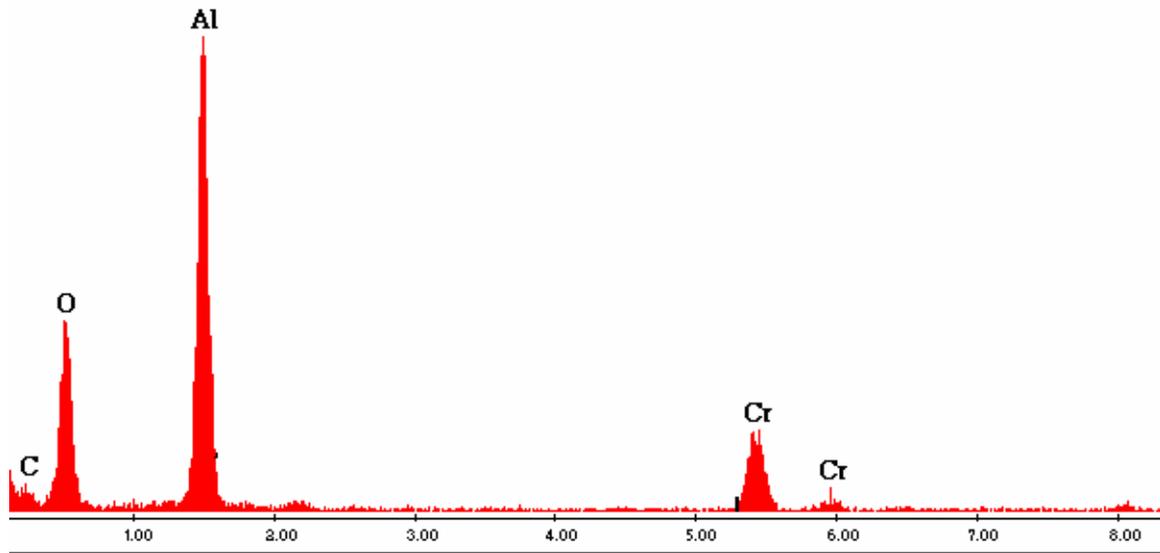


Figure 44 : Analyse EDX de $20\%Cr_xO_y-Al_2O_3$

Le rapport entre la quantité de Al et celle de Cr est calculé à partir des données des intensités relevées à partir des spectres EDX. Les données des rapports sont résumées dans le Tableau 3, où nous remarquons que les pourcentages de Cr et de Al sont presque identiques dans les différentes zones de mesure. Le pourcentage de Cr dans $20\%Cr_xO_y-Al_2O_3$ obtenu par EDX est légèrement différent à celui supposé au départ qui est de 20 %.

Tableau 21 : Pourcentages de Al et de Cr calculé à partir des intensités ; 20 % $Cr_xO_y-Al_2O_3$.

Zone de mesure	1	2	3
% Al	83	84	85
% Cr	17	16	15

3. Etude des systèmes $X\%V_xO_y-Al_2O_3$ ($X=0, 5, 10$ et 20)

3.1. Mesures de surface spécifique

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des matériaux de type $X\%V_xO_y-Al_2O_3$ sont représentées dans la Figure 8.

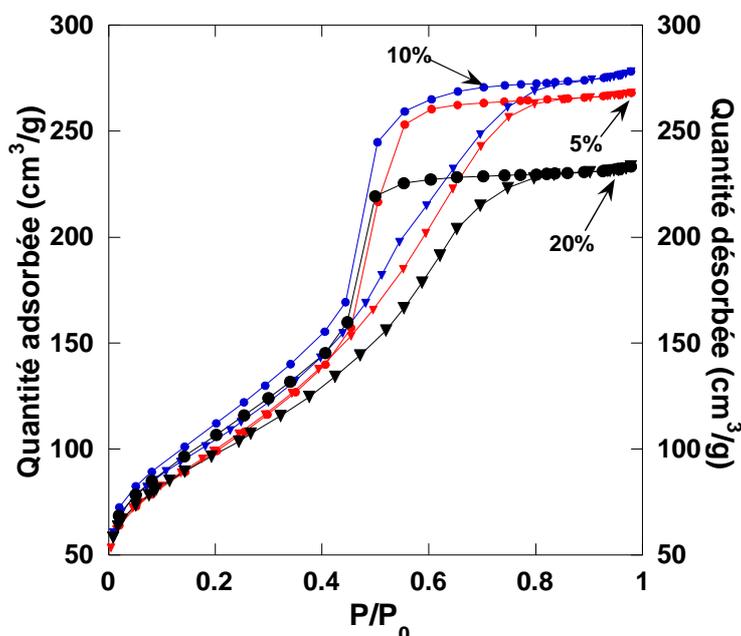


Figure 45 : Isothermes d'adsorption de N_2 pour $X\%V_xO_y-Al_2O_3$

Toutes les courbes montrent des isothermes de type IV avec présence de boucles d'hystérèse. Ces résultats indiquent l'existence des mésopores. Il y a une brusque augmentation dans l'adsorption de N_2 située dans l'intervalle de P/P_0 entre 0,4 et 0,8 ; qui peut être attribuée à la condensation capillaire. Ceci indique une bonne homogénéité des produits avec des petites tailles des pores équitables puisque la position de P/P_0 du point d'inflexion est rapportée à la dimension du pore [9]. Ce dernier constat est confirmé par la distribution des tailles des pores qui sont presque identiques avec une forte densité de pores de taille dans l'intervalle 3-5 nm (Figure 9).

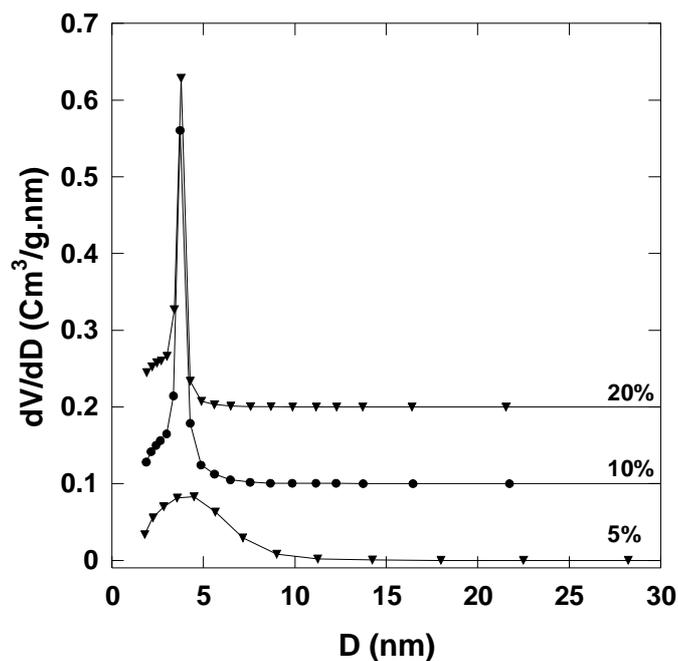


Figure 46 : Distribution BJH de tailles des pores pour X % $V_xO_y-Al_2O_3$

Tableau 22: Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores

Echantillon	Aire BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
Al_2O_3	336	0,4	4,75
5% $V_xO_y- Al_2O_3$	355	0,40	4,67
10% $V_xO_y- Al_2O_3$	375	0,40	4,58
20% $V_xO_y- Al_2O_3$	346	0,36	4,17

Dans le cas des échantillons X% $V_xO_y-Al_2O_3$ les résultats trouvés sont très différents à ceux dans le cas de X% $Cr_2O_3- Al_2O_3$ (Tableau 4). L'ajout du vanadium comme métal dopant augmente la surface spécifique de l'oxyde mixte par rapport à l'oxyde simple, jusqu'à une teneur de 20 % où la surface spécifique diminue. Cette diminution peut être due à l'élimination de quelques aires externes par une ségrégation de l'oxyde de vanadium.

Par ailleurs, nous constatons bien que les valeurs des volumes poreux ainsi que celles des diamètres des pores restent pratiquement inchangées avec l'addition de vanadium. Signalons toute fois une légère variation de ces valeurs pour une teneur en vanadium de 20 %.

3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par DRX des échantillons $X\% V_xO_y-Al_2O_3$ a été réalisée in situ entre 400 °C et 800 °C. Les différents diffractogrammes de cette analyse sont regroupés dans la Figure 10.

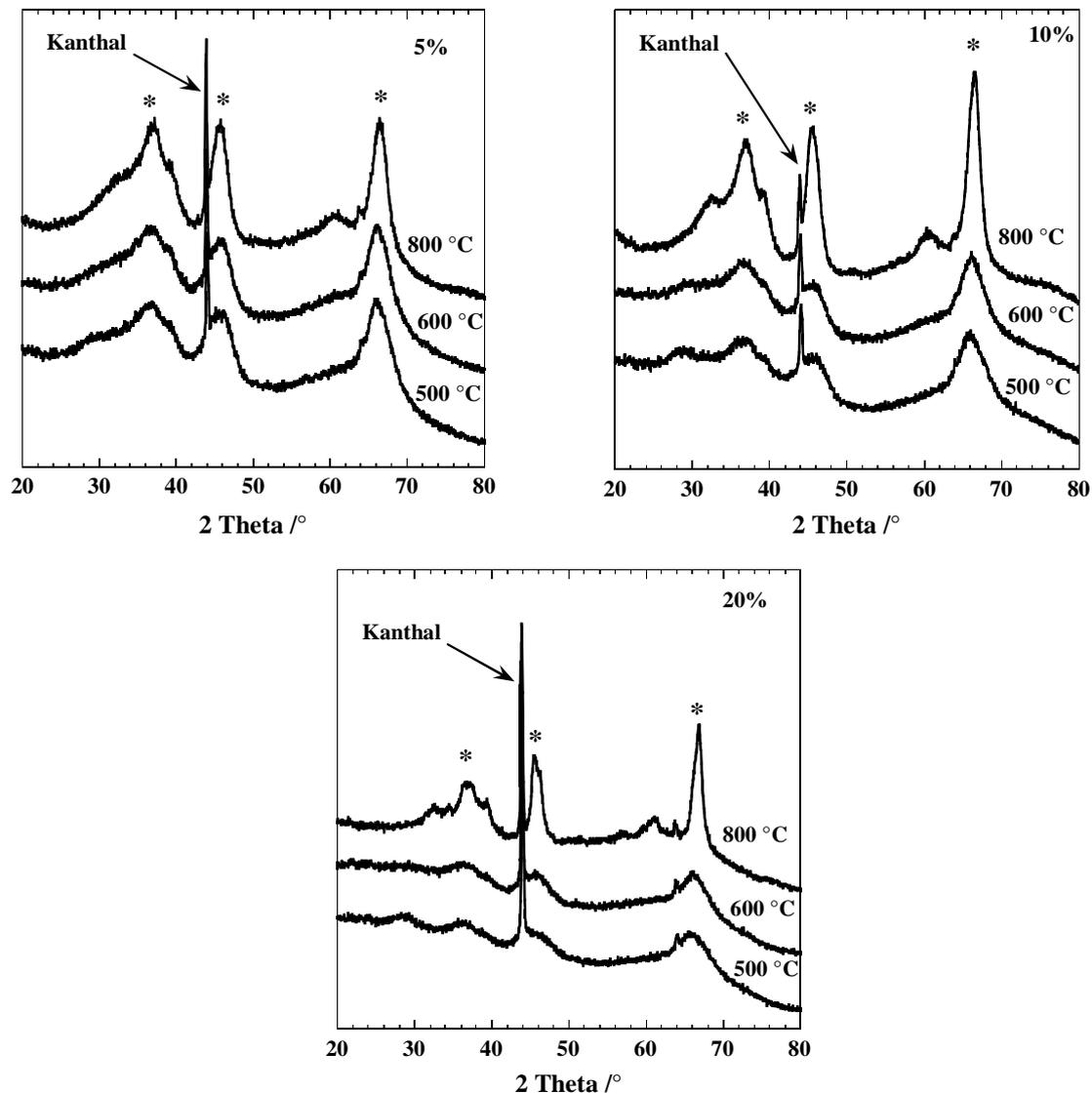


Figure 47 : Diffractogrammes de $X\%V_xO_y-Al_2O_3$ en fonction de la température
* : γAl_2O_3 .

Le pic situé vers 44° et qui apparaît dans tous les diffractogrammes est attribué au ruban chauffant de kanthal (alliage de Fe et Cr, fiche PDF 34-396). Les résultats montrent bien la présence uniquement de la phase $\gamma-Al_2O_3$ (fiche PDF 50-741) pour tous les échantillons [4]. Cette dernière varie en fonction de la teneur du vanadium ajoutée. Sa présence est plus marquée pour des teneurs en vanadium de 5 et 10 %, et elle l'est moins pour une teneur de 20 %. Nous pouvons dire que l'excès du vanadium joue le rôle d'un retardateur pour la phase cristalline $\gamma-Al_2O_3$. Par ailleurs, il faut signaler l'absence totale des pics

correspondant à la présence de phase contenant du vanadium même à haute température. Cette absence est peut être due à la présence de la phase $\gamma-Al_2O_3$ qui n'est pas une phase bien cristallisée et qui empêche de voir les autres phases présentes. Nous pouvons dire aussi que les espèces de vanadium sont bien dispersées dans l'oxyde mixte [10].

3.3. Spectroscopie IR

3.3.1. Détermination des sites acides et basiques par IR in situ

Les spectres in situ de l'absorption de la pyridine de l'échantillon $5\%V_xO_y-Al_2O_3$ évacué à différentes températures après soustraction du spectre à blanc sont regroupés dans la Figure 11. Les pics situés entre 1460 cm^{-1} et 1440 cm^{-1} correspondent aux bandes caractéristiques des sites acides de Lewis. La quantité de ces sites acides de Lewis déterminée à $150\text{ }^\circ\text{C}$ est égale à $520\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$ soit une quantité supérieure à celle observée dans le cas de l'oxyde simple Al_2O_3 seul. Nous pouvons dire que la présence du vanadium augmente les sites acides de Lewis de l'oxyde mixte par rapport à l'oxyde simple.

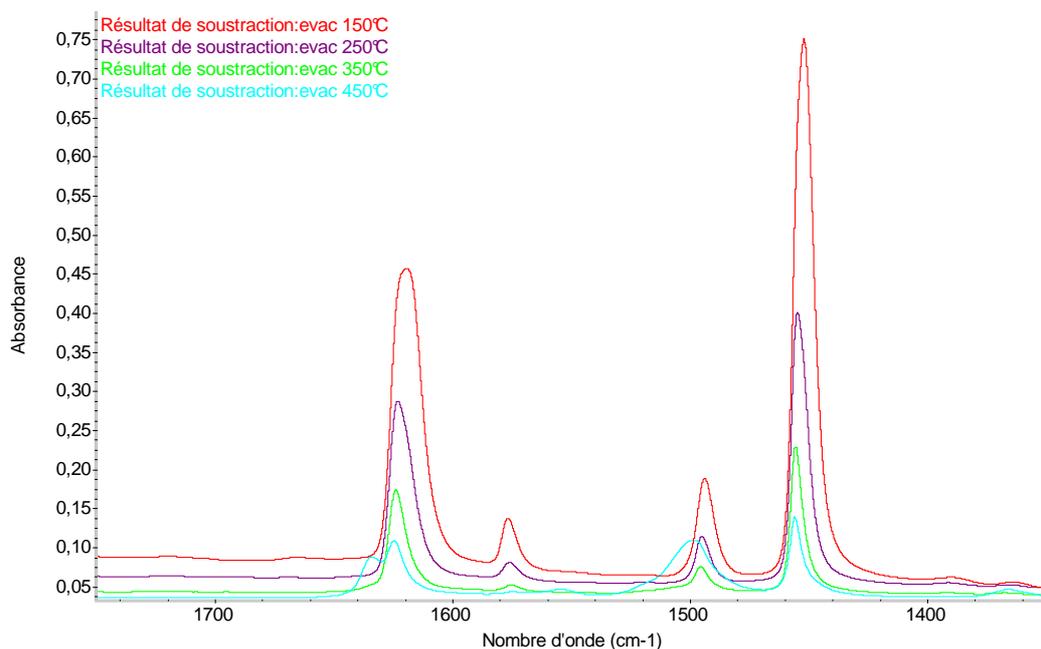


Figure 48 : Spectre IR de l'adsorption de la pyridine pour $5\%V_xO_y-Al_2O_3$; évacuation à différentes températures.

3.4. Analyse thermique ATG-ATD

Les courbes de l'analyse thermique des échantillons de type $X\%V_xO_y-Al_2O_3$ sont regroupées dans la Figure 12.

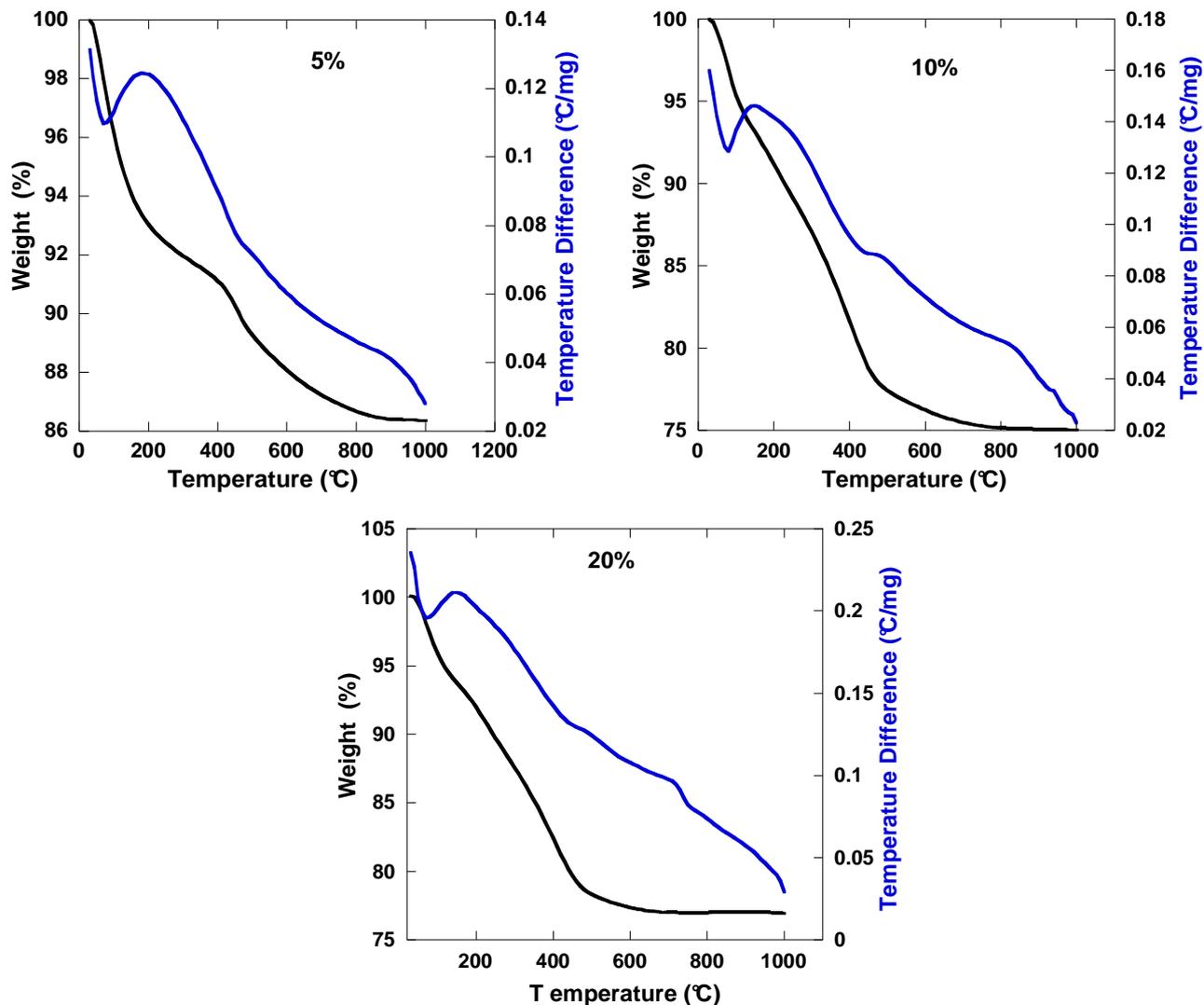


Figure 49 : Analyse ATG-ATD des différents échantillons $X\%V_xO_y-Al_2O_3$

Les allures des courbes sont pratiquement semblables avec une légère différence dans le cas de 5%. Les courbes montrent un pic endothermique qui correspond à la perte de l'eau physisorbée avec une perte de masse de l'ordre de 7 %. A haute température et précisément à 400 °C, nous pouvons observer des pertes de masse de l'ordre de 9 %, 18 %, 18 % respectivement pour 5%, 10% et 20% $V_xO_y-Al_2O_3$. Les pertes totales de masse entre 400 °C et 800 °C varient entre 4 % et 7 %. Nous remarquons, qu'au delà de 5 % de la teneur en vanadium, la perte de masse est quasiment doublée. Nous pouvons expliquer ces résultats par le fait qu'il y a formation d'autant de groupes d'hydroxyles avec l'augmentation de la quantité

du vanadium. Nous pouvons aussi expliquer cette perte par le fait qu'il reste des traces du précurseur de vanadium. Les courbes ne montrent aucun pic exothermique qui caractérise le changement de phase.

4. Etude des systèmes $X\%Cr_xO_y-SiO_2$ ($X = 0, 5, 10$ et 20)

4.1. Mesures de surface spécifique

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des différents matériaux $X\%Cr_xO_y-SiO_2$ sont représentées dans la Figure 13. Toutes les courbes montrent des isothermes de type I avec absence de boucles d'hystérésis.

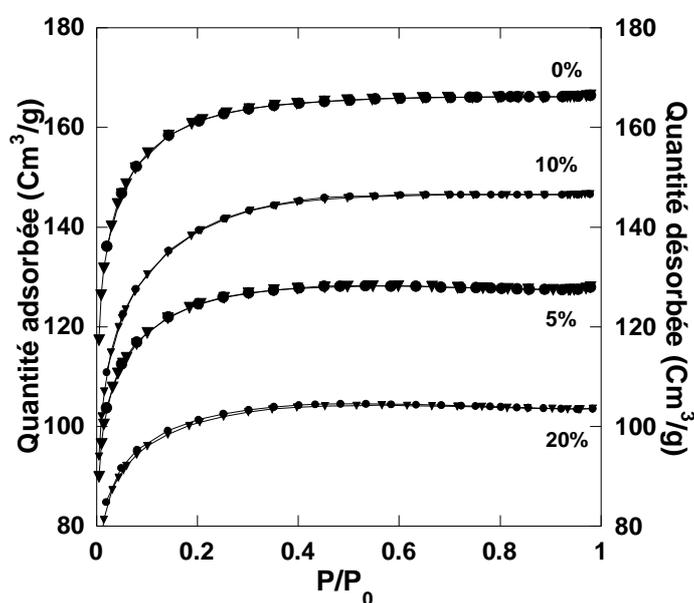


Figure 50 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 pour $X\%Cr_xO_y-SiO_2$

Tableau 23 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores

Echantillon	Aire BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
SiO_2	544	0,25	1,89
$5\%Cr_2O_3-SiO_2$	422	0,20	1,87
$10\%Cr_2O_3-SiO_2$	473	0,22	1,92
$20\%Cr_2O_3-SiO_2$	342	0,15	2,20

Les valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre du pore sont regroupées dans le tableau 5. La plus grande valeur de la surface spécifique est dans le cas de

l'oxyde simple SiO_2 . D'une part, la présence du chrome dans l'oxyde mixte diminue la surface spécifique et le volume poreux et d'autre part elle augmente le diamètre des pores. Ce résultat peut être expliqué par le fait que le chrome se trouve à l'intérieur du volume de l'oxyde SiO_2 .

4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes ont été enregistrés en fonction de la température entre 400 °C et 800°C. Dans le cas des oxydes mixtes de type $Cr_xO_y-SiO_2$, tous les diffractogrammes ont montré la présence uniquement de la phase amorphe de SiO_2 . Nous n'avons signalé aucune présence de phase cristalline contenant du chrome même à 800 °C. Cette absence est due probablement à la présence de la phase amorphe de silice (20-30 °) qui empêche de détecter les phases cristallines du chrome surtout que le pic principal de la phase cristalline Cr_2O_3 sort vers 30 °.

4.3. Analyse thermique ATG-ATD

Les courbes de l'analyse thermique des échantillons (Figure 14) montrent un pic endothermique qui correspond à la perte de l'eau physisorbée ; avec une perte de masse de l'ordre de 2 % et 9 % respectivement pour 5% $Cr_xO_y-SiO_2$ et 20% $Cr_xO_y-SiO_2$. A 400 °C, les pertes de masse sont respectivement de l'ordre de 3,5 %, 13,5 %. Les pertes totales entre 400 °C et 800 °C varient entre 3 % et 4 %. Nous remarquons, que la perte en masse est très importante dans le cas d'un excès en chrome. Nous pouvons expliquer ces résultats par le fait qu'il y a autant de formation de groupes d'hydroxyles avec l'augmentation de la quantité du chrome.

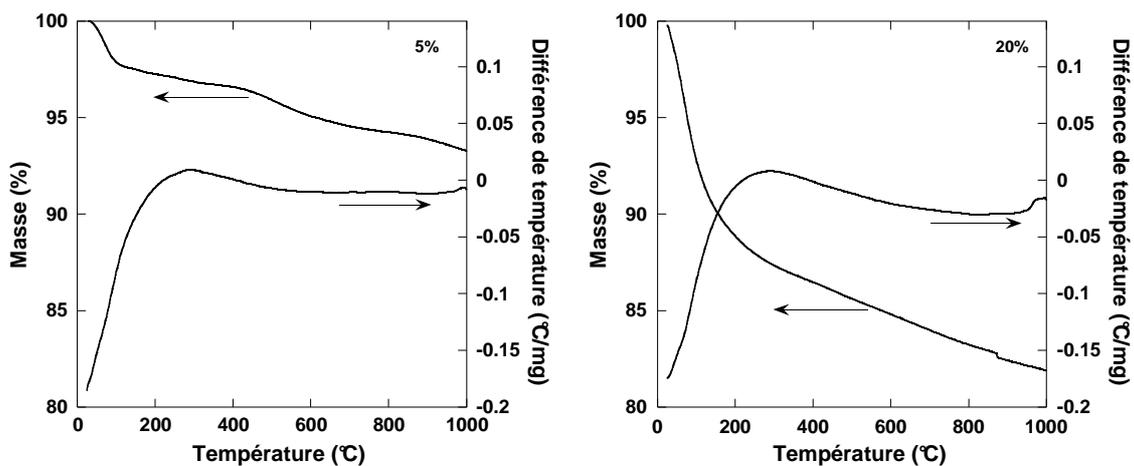


Figure 51 : Analyse ATG-ATD des différents échantillons $X\%Cr_xO_y-SiO_2$

4.4. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les analyse par MET des échantillons de type $M_xO_y-SiO_2$ ont été réalisées uniquement pour l'échantillon $20\%Cr_xO_y-SiO_2$ et en faisant uniquement l'analyse EDX représentée dans la Figure 15. Nous remarquons bien qu'il y a uniquement la présence du chrome et de silicium (Cr et Si) et pas d'autres éléments. Ce résultat montre bien que notre échantillon préparé par voie sol-gel ne présente aucun résidu.

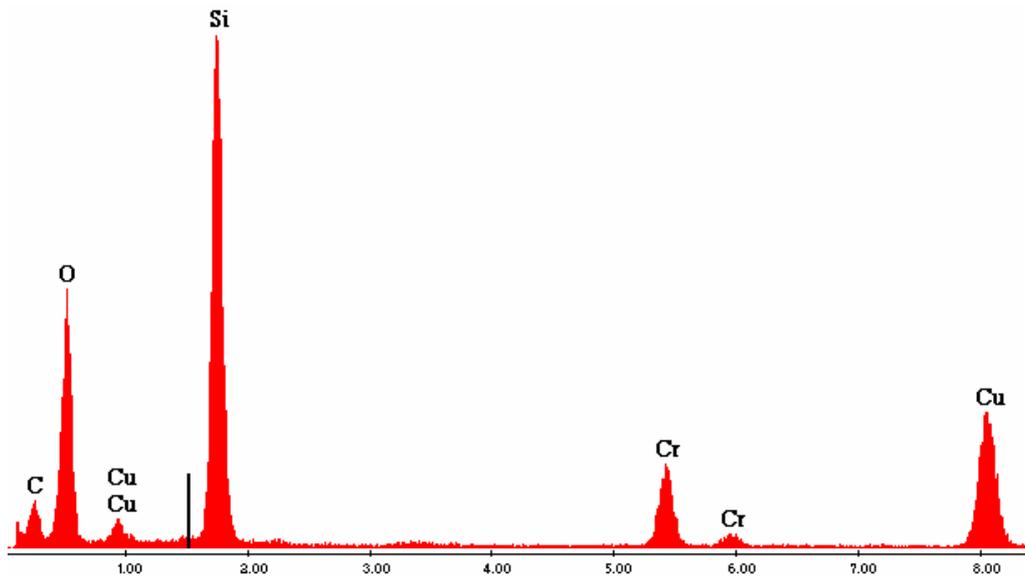


Figure 52 : Analyse EDX de 20 % $Cr_xO_y-SiO_2$

Les valeurs des pourcentages atomiques élémentaires (Tableau 6) sont proches pour les différentes zones de mesure avec néanmoins un excès de silicium. Le pourcentage de Cr dans l'oxyde mixte $20\%Cr_xO_y-Al_2O_3$ obtenu par EDX est légèrement différent à celui supposé au départ qui est de 20 %.

Tableau 24 : Pourcentages de Si et de Cr calculé à partir des intensités ; 20 % $Cr_xO_y-SiO_2$.

Zone de mesure	1	2	3
% Si	82	83,5	86
% Cr	18	16,5	14

5. Etude des systèmes $X\%V_xO_y-SiO_2$ ($X = 0, 5, 10$ et 20)

5.1. Mesures de surface spécifique

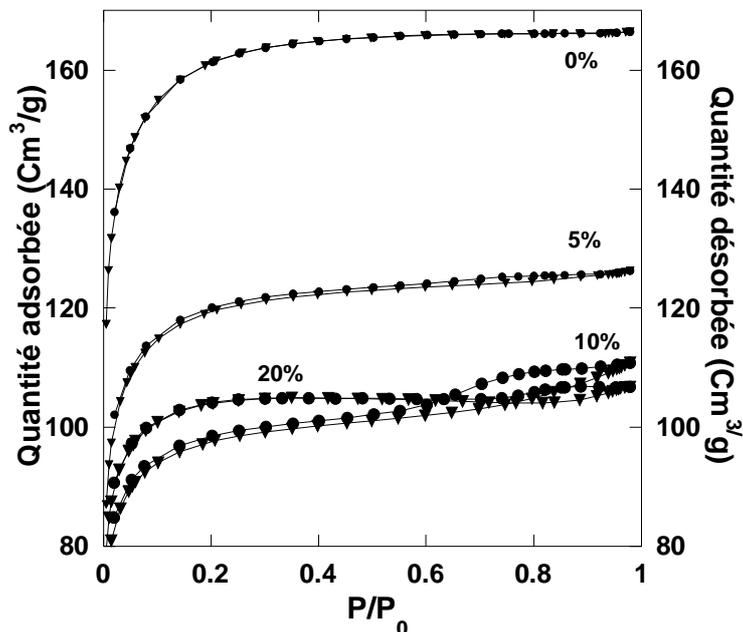


Figure 53 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 pour $X \% V_xO_y-SiO_2$

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des différents matériaux $X\%V_xO_y-SiO_2$ ($X = 5, 10$ et 20) sont représentées dans la Figure 16. Nous remarquons des isothermes de type IV avec des petites boucles d'hystérésis pour tous les échantillons sauf l'échantillon 0 et 5 % (SiO_2) qui présente une isotherme de type I. Pour tous les échantillons dopés en vanadium il y a une brusque augmentation dans l'adsorption du volume de N_2 adsorbé dans l'intervalle de P/P_0 entre 0 et 0,4 qui peut être attribuée à la condensation capillaire.

Les différentes valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre des pores sont regroupées dans le Tableau 7. Nous remarquons aussi que la présence du vanadium diminue la surface spécifique et le volume poreux, mais augmente (légèrement) le diamètre des pores. Ce résultat nous laisse supposer que le vanadium se trouve à l'intérieur du volume de la silice. Ces résultats sont pratiquement identiques à ceux de C.B. Wang et coll. [11] qui ont trouvé que la surface spécifique ainsi que le volume poreux diminuent avec la teneur en vanadium dans l'oxyde mixte $V_2O_5-SiO_2$.

Tableau 25 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores

Echantillon	Aire BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
SiO ₂	544	0,25	1,89
5% V ₂ O ₅ -SiO ₂	403	0,19	1,93
10% V ₂ O ₅ -SiO ₂	330	0,17	2,1
20% V ₂ O ₅ -SiO ₂	352	0,16	1,87

5.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure 17 regroupe les différents diffractogrammes des oxydes mixtes $X\%V_xO_y-SiO_2$ réalisés entre 400°C et 600 °C. Tous les diffractogrammes présentent les deux phases de la silice amorphe et la phase cristalline de V₂O₅ (Shcherbinaite, PDF : 41-1426). Cette dernière est de plus en plus présente en fonction de l'augmentation de la teneur en vanadium. Nous remarquons que dans le cas de l'échantillon contenant 5 % en vanadium, la phase cristalline de V₂O₅ est presque cachée par la phase amorphe de la silice ce qui est dû à la petite taille des cristallites du vanadium (2-4 nm) qui ne sont pas détectables par DRX. Ce résultat est similaire à celui trouvé par C.B. Wang et coll. [11].

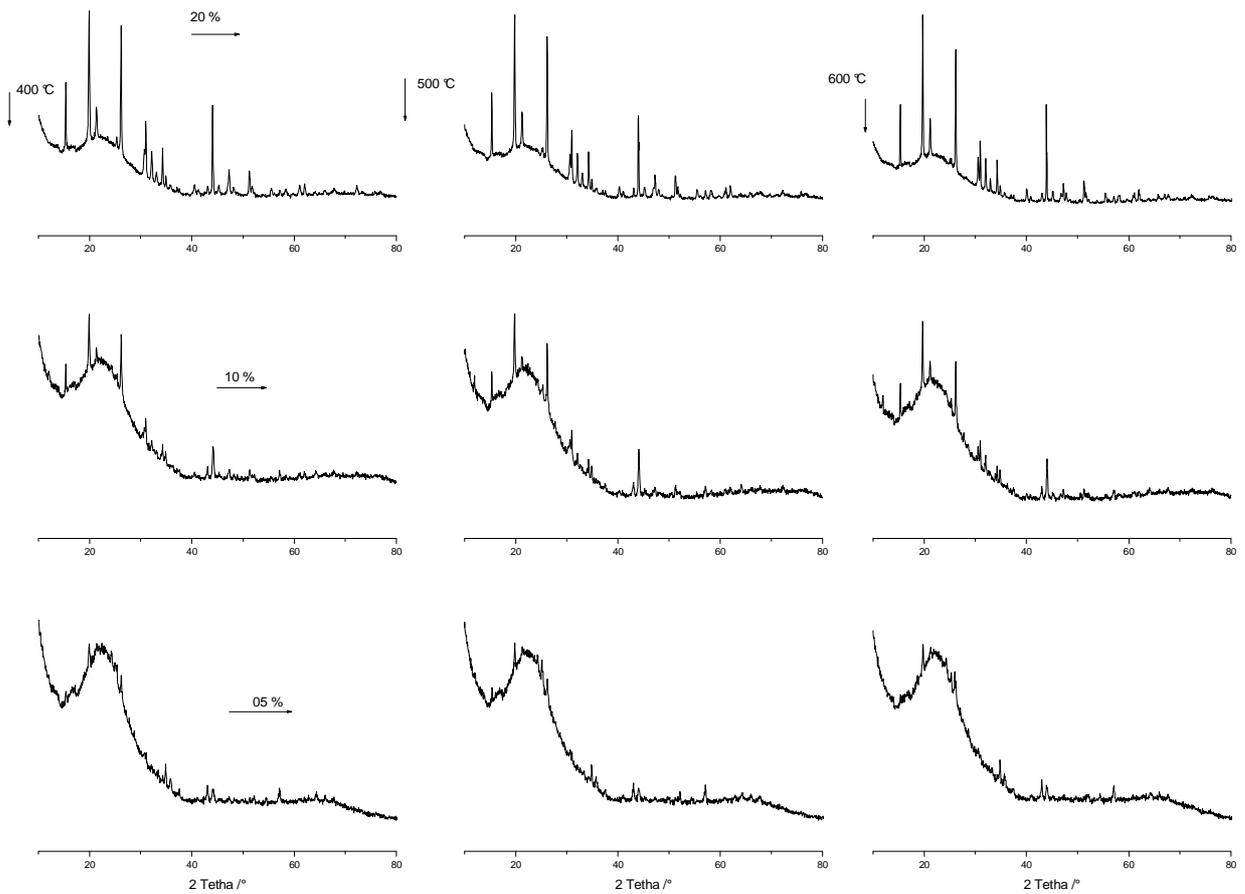


Figure 54 : Diffractogrammes de $X\%V_xO_y-SiO_2$ en fonction de la température

Pour mieux voir l'évolution de la phase cristalline de V_2O_5 , nous avons tracé les diffractogrammes de l'échantillon $20\%V_2O_5-SiO_2$ entre 400 °C et 800 °C et qui sont représentés par la Figure 18. A partir de 700 °C, il y a disparition de la phase cristalline V_2O_5 . Cette disparition peut être expliquée par le fait de la fusion de l'oxyde de vanadium surtout qu'en sachant que la température de fusion est autour de 700 °C. Par ailleurs, nous constatons qu'il y a un déplacement des pics de la phase cristalline vers les faibles valeurs de 2 thêta en fonction de la montée de température. Ce dernier résultat est du à la dilatation du ruban chauffant Kanthal.

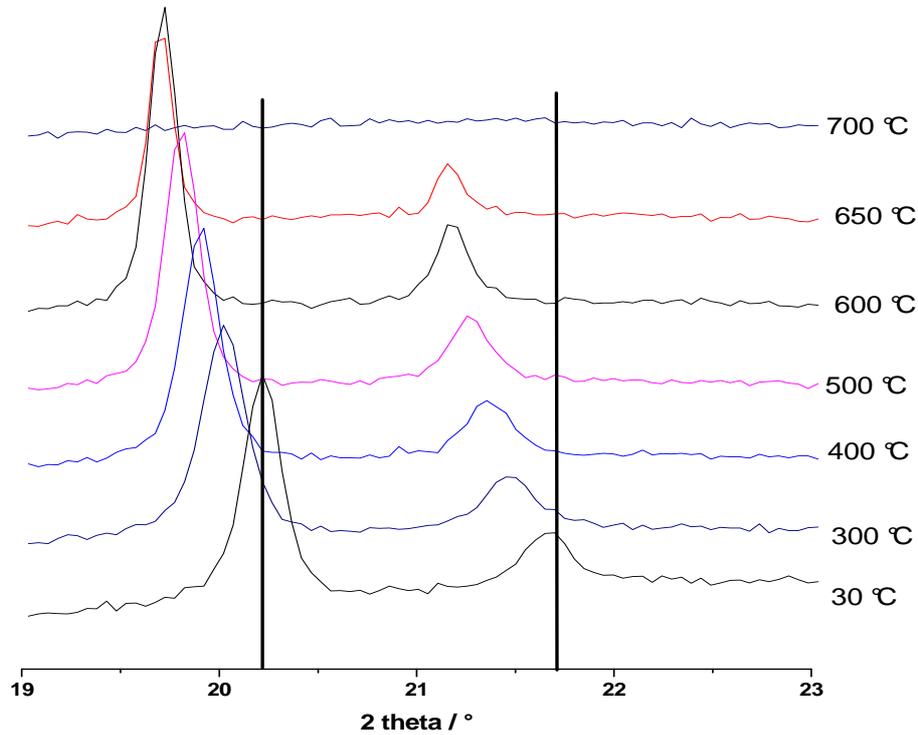


Figure 55 : Diffractogrammes de 20 % $V_2O_5-SiO_2$ (400-800 °C)

5.3. Analyse thermique ATD-ATG

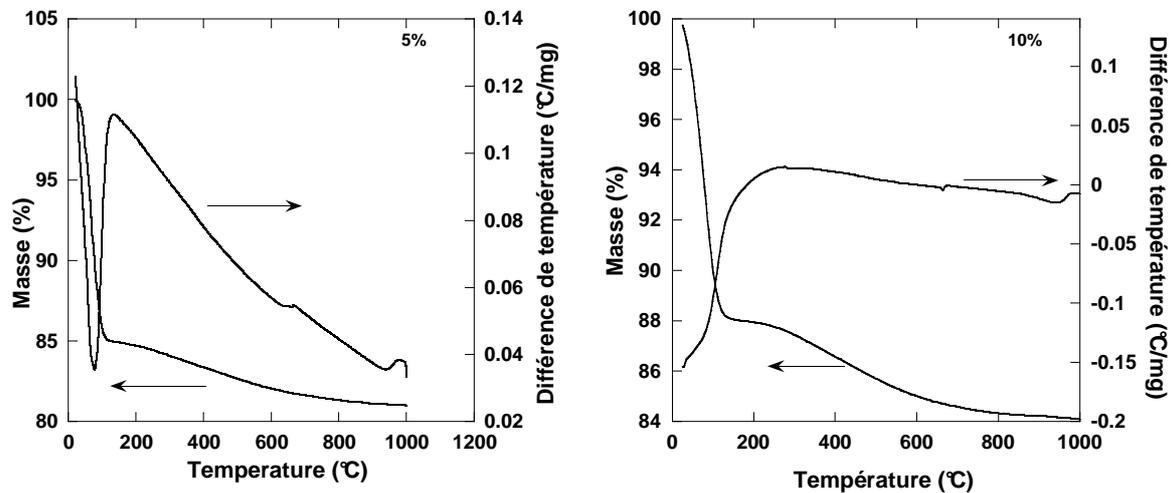


Figure 56 : Analyse ATG-ATD des différents échantillons $X\%V_xO_y-SiO_2$

Les courbes d'analyse thermique des échantillons (Figure 19) montrent un pic endothermique qui correspond à la perte de l'eau physisorbée ; avec une perte de masse de l'ordre de 14 % et 12 % respectivement pour les échantillons 5% $V_xO_y-SiO_2$ et 10% $V_xO_y-SiO_2$. A 400 °C, nous observons des pertes de masse respectives de l'ordre de 17 %, 13,5 %. Les pertes totales de masse entre 400 °C et 800 °C varient entre 2 % et 3 %.

5.3. Spectroscopie IR

5.3.1. Détermination des sites acides et basiques par IR in situ

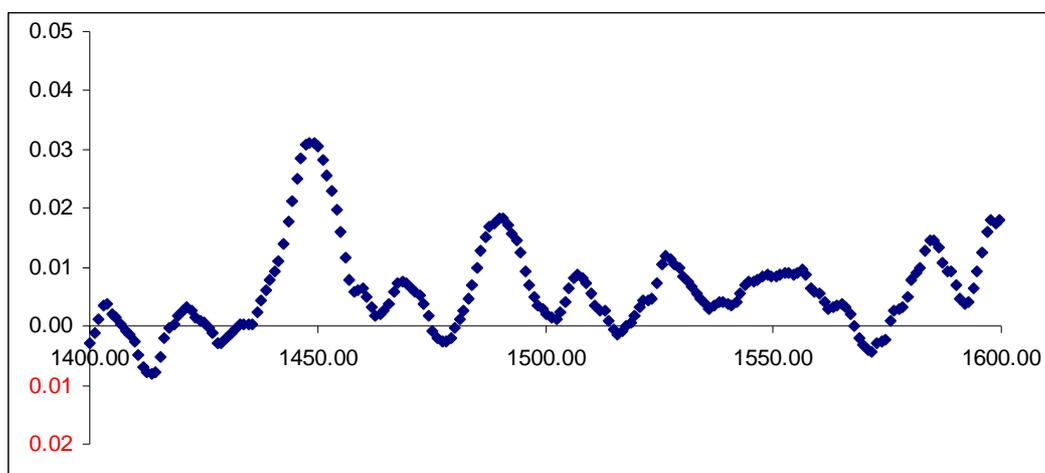


Figure 57 : Spectre IR de l'adsorption de la pyridine pour $20\%V_xO_y-SiO_2$; évacuation à $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Signalons une absence totale des sites acides de Lewis et de Bronsted pour les échantillons $5\%V_xO_y-SiO_2$ et $10\%V_xO_y-SiO_2$, ce résultat est du peut être à la présence des faibles sites acides qui ne peuvent pas être détectés par la molécule sonde (pyridine). Par contre nous avons présence de sites acides de Lewis uniquement dans le cas de $20\%V_xO_y-SiO_2$ (Figure 20). Donc nous pouvons dire que pour la présence des sites acides de Lewis est due à la présence de grande quantité de vanadium.

5.4. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les analyse par MET des échantillons de type $M_xO_y-SiO_2$ ont été réalisées uniquement pour l'échantillon $20\%V_xO_y-SiO_2$ et en faisant uniquement l'analyse EDX représentée dans la Figure 21. Nous remarquons uniquement la présence du vanadium et de silicium (V et Si) et pas d'autres éléments. Ce résultat montre bien que notre échantillon préparé par voie sol-gel ne présente aucune impureté.

Les valeurs des pourcentages atomiques des rapports sont rassemblées dans le Tableau 8, où nous remarquons des différences importantes d'une zone à l'autre. Le pourcentage de V fluctue autour de la valeur nominale. Nous pouvons dire que la distribution de Si et de V est une distribution hétérogène dans l'oxyde mixte.

Tableau 26 : Pourcentage de Si et de V calculé à partir des intensités ; 20% $V_xO_y-SiO_2$.

Zone de mesure	1	2	3
% Si	90	84	72
% V	10	14	28

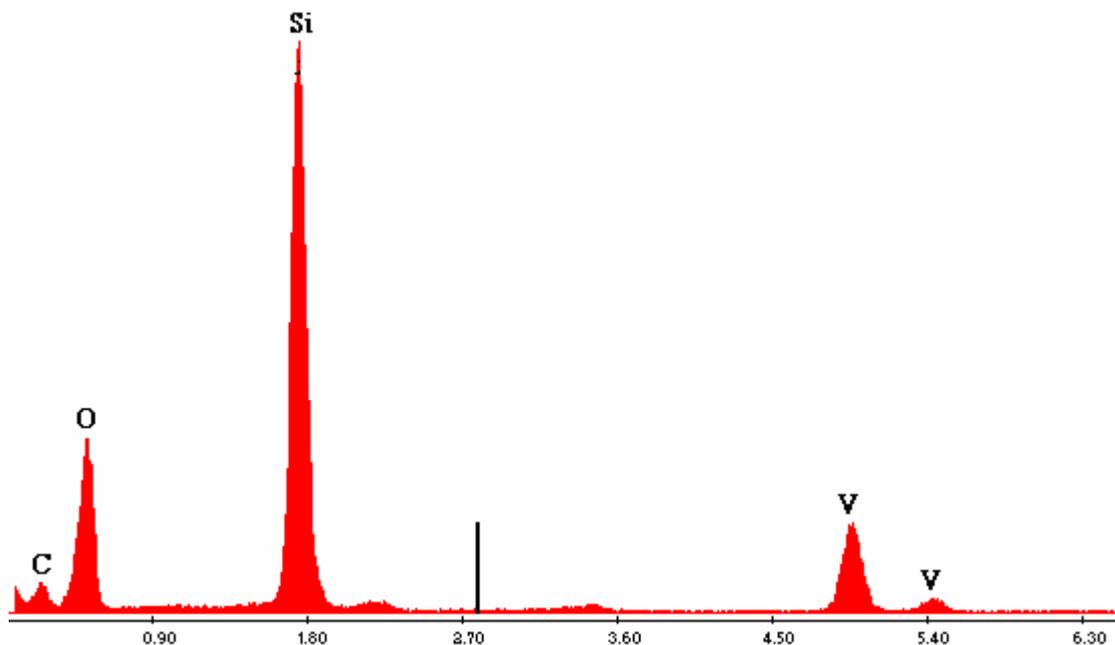


Figure 58 : Analyse EDX de 20% $V_xO_y-SiO_2$

6. Conclusion

Les résultats exposés dans cette partie de notre travail montrent que les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 , des matériaux $X\%M_xO_y-Al_2O_3$, sont de type IV avec présence des mésopores. Il est à noter que la présence du chrome ou du vanadium augmente la surface spécifique de l'oxyde mixte par rapport à l'oxyde simple. La diffraction des rayons X met en évidence la présence de la phase $\gamma-Al_2O_3$ pour tous les échantillons avec absence totale des phases cristallines de chrome ou de vanadium. D'autre part, l'analyse par spectroscopie IR in situ, en utilisant la pyridine comme molécule sonde, a montré la présence des sites acides de Lewis et pas de sites acides de Brønsted. La quantité des sites acides de Lewis déterminée à 150 °C de l'oxyde mixte (en présence du vanadium) est supérieure à celle de l'oxyde simple. Par contre la présence du chrome n'a pas d'effet sur la quantité des sites acides de l'oxyde mixte par rapport à l'oxyde simple.

Pour les matériaux $X\%M_xO_y-SiO_2$ ($M=Cr$ et V), les différentes techniques de caractérisation utilisées mettent en évidence une différence entre les échantillons $X\%Cr_xO_y-$

SiO_2 et $X\%V_xO_y-SiO_2$. Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des échantillons $X\%Cr_xO_y-SiO_2$ sont de type I alors que celles des échantillons $X\%V_xO_y-SiO_2$ sont de type IV. La surface spécifique de l'oxyde simple est plus grande que celle des oxydes mixtes en présence du chrome ou du vanadium. La caractérisation par DRX met en évidence l'absence des phases cristallines du chrome et la présence de la phase cristalline V_2O_5 respectivement pour les échantillons $X\%Cr_xO_y-SiO_2$ et $X\%V_xO_y-SiO_2$. Il est à noter que l'analyse par spectroscopie IR in situ a montré que les sites acides de Lewis ne sont présents que dans le cas de l'échantillon 20% $V_xO_y-SiO_2$.

7. Références bibliographiques

- [1]. K. S. W. Sing; D. H. Everett, et al., *Pure and Applied Chemistry* 1985. **57**: (4), 603-619.
- [2]. A. Sakthivel; P. Selvam, *Journal of Catalysis* 2002. **211**: (1), 134-143.
- [3]. C. B. Rodella; L. A. O. Nunes, et al., *Quimica Nova* 2002. **25**: (2), 209-213
- [4]. P. S. S. Reddy; N. Pasha, et al., *Catalysis Communications* 2007. **8**, 1406–1410.
- [5]. M. Nurunnabi; K. Murata, et al., *Applied Catalysis A: General* 2008. **340**, 203–211.
- [6]. C. Lahousse, *Thèse de doctorat* 1994.
- [7]. T. Onfroy; G. Clet, et al., *Microporous and Mesoporous Materials* 2005. **82**: (1-2), 99-104.
- [8]. T. Onfroy; G. Clet, et al., *Applied Catalysis A: General* 2006. **298**, 80-87.
- [9]. T. Sreethawong; Y. Suzuki, et al., *Journal of Solid State Chemistry* 2005. **178**: (1), 329-338.
- [10]. J. Okal; M. Zawadzki, et al., *Applied Catalysis A: General* 2007. **319**, 202–209.
- [11]. C. B. Wang; R. G. Herman, et al., *Applied Catalysis A: General* 2003. **247**: (2), 321-333.

CHAPITRE V

Etude cinétique de TiO_2 en présence de chrome et de vanadium

1. Introduction

Ce chapitre est subdivisé en trois parties. La première partie est consacrée à l'étude bibliographique sur l'oxyde de titane et ses trois phases (brookite, anatase et rutile). Dans la deuxième partie, nous décrivons l'effet de la température et des ajouts (Cr et V) sur l'oxyde de titane et sur la transition anatase-rutile. L'étude cinétique de cette transition sera abordée dans la troisième partie.

2. Etude bibliographique de l'oxyde de titane

La catalyse utilisant des oxydes mixtes est un domaine qui trouve un grand succès dans le développement des catalyseurs hétérogènes employés pour diverses applications. Les oxydes de métaux et en particulier les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel. Grâce à leurs propriétés diversifiées et aussi à leur stabilité thermique, ces oxydes mixtes peuvent être utilisés soit comme des supports soit comme des catalyseurs [1-5].

TiO₂ présente probablement la meilleure stabilité chimique à hautes températures et à des fortes pressions. Cependant, le développement des matériaux à base de TiO₂ exige l'amélioration de ses caractéristiques et de ses propriétés texturales.

En 2003, la capacité de production globale de l'oxyde de titane atteint 4,8 millions de tonnes pour une consommation de 4,05 millions de tonnes dont 57 % pour le revêtement et la peinture, 22 % pour la production du plastique, 12 % pour l'industrie du papier et 9 % pour le reste (céramique, pharmaceutique...). L'oxyde de titane est très stable chimiquement, non volatil et ininflammable. Il est non toxique et il a à la fois un indice de réfraction très élevé et une constante diélectrique très élevée [6].

L'oxyde de Titane (TiO₂) a été le sujet de plusieurs études à cause de ses propriétés optiques, électriques et aussi à cause de ses propriétés photocatalytiques qui dépendent de la structure cristalline de TiO₂ [7-10]. Les propriétés de TiO₂ dépendent de plusieurs paramètres à savoir la nature de la phase, la microstructure, la cristallinité et la composition chimique. Ces paramètres peuvent être modifiés soit par la méthode de préparation soit par le traitement thermique ou soit par des ajouts [9-14]. La modification des propriétés de TiO₂, en utilisant un métal dopant, dépend à la fois du type de métal de sa concentration et de sa distribution [5, 6, 15-17].

2.1. Etude structurale de TiO₂

Certaines espèces solides présentent plusieurs formes structurales ou modifications ; cela s'appelle le « polymorphisme ». A température et pression bien définies, il n'existe en général qu'une seule modification stable. Les autres se révèlent instables du point de vue thermodynamique, mais peuvent cependant coexister avec la modification stable. Pour d'autres températures et pressions une autre modification peut devenir stable, sans pour autant que la transformation ne s'opère spontanément. L'eau est stable à pression atmosphérique entre 0 °C et 100 °C. Dans cet intervalle de température et à pression atmosphérique n'existent ni glace, ni vapeur. Si donc ces transformations de l'état des agrégats s'effectuent sans délai, il n'en va pas de même pour les changements de modification des phases solides. L'oxyde de titane (TiO₂), avec ces phases métastables, constitue un exemple de polymorphisme.

L'oxyde de titane existe sous trois principales formes allotropiques ; Brookite, anatase et rutile. La phase rutile est la seule phase stable tandis que les autres phases sont des phases métastables et se transforment en rutile par chauffage. La phase rutile possède un indice de réfraction très élevé, une absorptivité en UV, ainsi il a été largement appliqué dans les pigments et dans les opacifiés [8]. La phase la plus importante commercialement est la phase anatase. Cette dernière phase est active chimiquement et optiquement, sert comme support de catalyseurs et est utilisée aussi pour les matériaux photoélectriques [8, 15, 18-20]. Au point de vue catalytique, il s'est avéré que le mélange de 70 % / 30 % d'anatase et de rutile est le plus approprié pour l'oxydation des produits organiques dans le traitement des eaux usées [8]. L'anatase est plus active en photodégradation (photocatalyse) à cause de son énergie de gap interdit (3,29 eV) qui est supérieur à celle du rutile (3,05 eV). L'anatase absorbe les radiations inférieures à 385 nm tandis que le rutile absorbe les radiations inférieures à 415 nm [6]. Par ailleurs, la phase brookite est plus rare dans la nature. Cette phase se transforme spontanément en rutile autour de 750 °C. Les propriétés mécaniques sont similaires à celles du rutile mais elle est moins courante et rarement utilisée commercialement.

Pour chaque phase polymorphe du dioxyde de titane, le titane est en coordinence octaédrique. Dans la structure rutile d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal et cubique faces centrées compact d'ions O²⁻. Les octaèdres TiO₆ forment des chaînes liées par arêtes qui se raccordent entre elles par des sommets.

Dans la Figure 1 nous présentons seulement les deux structures à savoir la phase anatase et la phase rutile. Le groupe spatial de l'anatase est I4₁ / amd (141) tandis que celui du

rutile est $P4_2/mmm$ (136). Quelques paramètres physiques et chimiques de la phase anatase, de la phase brookite et de la phase rutile sont résumés dans le Tableau 1.

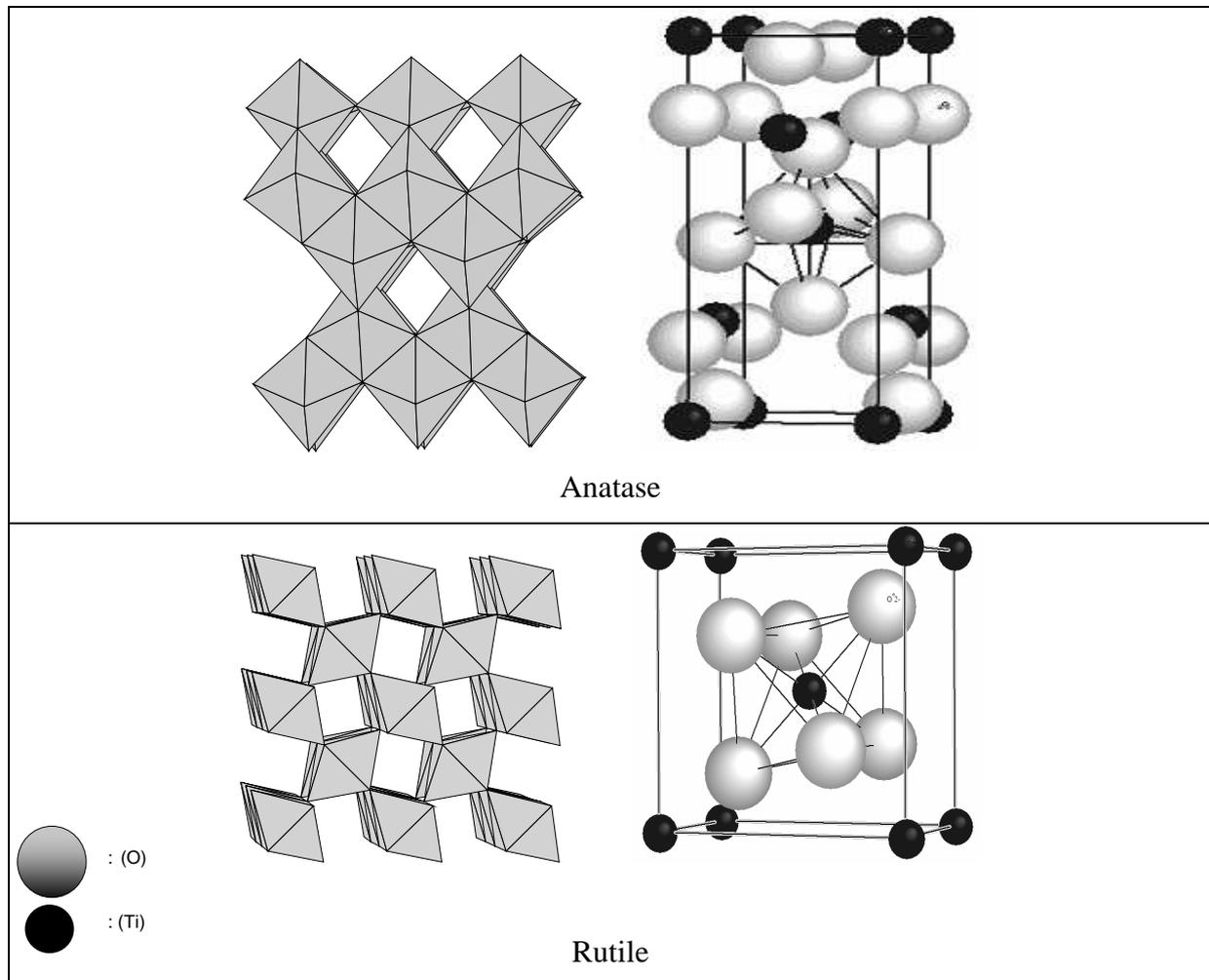
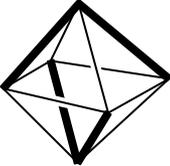
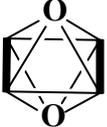
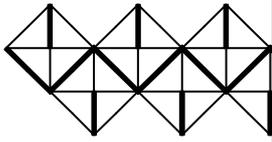
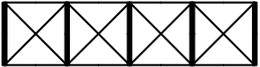


Figure 59 : structure de l'anatase et de la rutile

Les arêtes partagées par l'octaèdre sont 2, 3 et 4 respectivement pour le rutile, la brookite et l'anatase. Nous remarquons que les deux phases anatase et rutile, possèdent des structures différentes. La phase anatase possède une structure cristalline quadratique (tétraogonale) où l'octaèdre Ti-O partage quatre arêtes. La phase rutile possède pratiquement la même structure que celle de l'anatase, sauf que l'octaèdre partage deux arêtes et deux sommets au lieu de quatre arêtes. Ceci mène à la formation d'une chaîne qui par la suite se réarrange en une symétrie quadruple. La comparaison des deux structures de la Figure 1 montre que la structure de la phase rutile est plus dense et plus tassée que celle de la structure de la phase anatase ; comme il est indiqué dans le Tableau 1, les valeurs de densité des deux phases anatase et rutile sont respectivement $3,893 \text{ g/cm}^3$ et $4,250 \text{ g/cm}^3$.

Tableau 27 : Propriétés physico-chimiques des phases anatase, brookite et rutile

Paramètres	anatase	brookite	rutile
PDF ref.	21-1272	29-1360	21-1276
Groupe spatial	Quadratique $I4_1/amd$ (141)	orthorhombique $Pcab$ (61)	Quadratique $P4_2/mnm$ (136)
Paramètres	$a = 3.78520$ $c = 9.51390$	$a = 5.45580$ $b = 9.18190$ $c = 5.14290$	$a = 4.59330$ $c = 2.95920$
Z	4	8	2
Volume / $\text{Å}^3 \cdot (\text{TiO}_2)^{-1}$	34.078	32.204	31.215
Densité / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3.893	4.120	4.250
$\Delta_f H^\circ(298) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-941.40		-944.75
$S^\circ(298)$ / $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	49.907		50.292
Point de fusion / $^\circ\text{C}$	1676		1843
Ti-O / Å	4 x 1.9341 (plan) 2 x 1.9798	1.87 à 2.04	4 x 1.9486 (plan) 2 x 1.9799
Octaheder packing	2 x 2 arêtes partagées 8 arêtes libres 	3 arêtes partagées 4 sommets 5 arêtes libres	2 arêtes parallèles partagées 2 sommets 10 arêtes libres 
Schéma de Coordination			
Ti-Ti / Å	4 x 3,0396 (tetra) 4 x 3,7852 (square) 8 x 5.4582 (cell)		2 x 2.9592 (linear) 8 x 3.5691 (cell) 4 x 4.5933 (square)

2.2 Etude de la transition de phase de l'oxyde de titane

L'étude de la transformation de phase de l'oxyde de titane a fait l'objet de plusieurs études et remonte jusqu'aux années 60 [21-23]. Ces études ont montré que cette transformation est gouvernée par la nature et la quantité des impuretés qui déterminent le défaut de structure dans l'oxyde de titane.

Les propriétés de l'oxyde de titane (TiO₂) dépendent de la composition des phases, de la cristallinité et de la composition chimique. Ces paramètres peuvent être modifiés par la méthode de préparation, du traitement thermique et des ions du métal dopant. Ces derniers modifient fortement la température de la transition anatase-rutile [7, 24]. La stabilisation d'une phase par rapport à d'autres phases dans l'oxyde de titane est considérée comme un objectif qui doit être étudié. Plusieurs chercheurs ont étudié la stabilisation d'une phase en utilisant des approches physiques et chimiques [10]. Il a été montré que la phase anatase est relativement stable dans des solutions basiques [25]. Les particules de petite taille et de grande surface spécifique favorisent la stabilité de la phase anatase [26].

Une étude sur l'effet de l'alkoxyde utilisé sur la transformation anatase-rutile a été réalisée par [27]. Les résultats de cette étude ont montré que la transformation anatase-rutile dépend de l'alkoxyde utilisé. La phase rutile est favorisée par l'ethoxyde ensuite l'isopropoxyde par contre le butoxyde a donné uniquement de l'anatase. La phase rutile est aussi favorisée avec l'augmentation du rapport H₂O/alkoxyde. La phase rutile est considérable pour un rapport de 30. La cinétique de la transformation de phases est ralentie aussi par l'effet de vieillissement [13, 28]. L'agglomération et la taille des cristallites diminuent avec le temps de vieillissement qui agit sur la cristallisation, sur la surface spécifique et sur la taille des cristallites. L'énergie d'activation de la transformation anatase-rutile passe de 205 à 506 puis 426 et enfin 481 kJ/mol respectivement pour 0, 12, 24 et 48 h de vieillissement. Les résultats d'une autre étude de l'effet de vieillissement sur la transformation [12] ont montré que :

- le vieillissement de TiO₂ fait diminuer le nombre des ions hydroxyles existant dans l'anatase, ce qui baisse la vitesse de réduction de l'aire spécifique et baisse aussi l'agglomération après calcination.
- L'énergie d'activation du développement des cristallites dans les échantillons avec des temps de vieillissement est largement supérieure à celle de l'échantillon sans vieillissement.

Une étude cinétique de la transition entre brookite anatase et rutile pour les échantillons en poudre et pour les échantillons sous forme de membrane en utilisant la diffraction X (DRX) a été réalisée par H. Zhang et J.F. Banfield [29]. Dans leur travail ils ont

étudié l'influence de l'état d'agrégation sur la cinétique déterminée de 500 à 600 °C (pas de 20 °C). Les échantillons chauffés ont été alors refroidis dans l'air (trempés) et examinés par la diffraction de rayons X (DRX).

Les petits nano-particules de la phase brookite se transforment en anatase et la phase anatase se transforme ensuite en rutile à travers l'interface de nucléation (formation de germes) et de croissance. Par contre les nano-particules plus grandes se transforment directement en rutile. La structure d'agrégation des nanoparticules influence la constante de vitesse de réaction via l'effet du facteur de fréquence (A) et l'énergie d'activation (E_a). La transformation est plus grande pour les poudres que pour les membranes si la transformation se fait à travers la surface de nucléation : beaucoup plus de sites de surface dans les poudres que dans les membranes. Par contre, dans les membranes il y a plus de contact particule-particule par unité de volume que dans le cas des poudres et la transformation peut être plus grande dans les membranes que dans les poudres si cette transformation se fait à travers l'interface de nucléation.

L'influence de l'agrégation de structure dans la cinétique de la transformation peut être plus complexe si les deux modes de nucléation (surface et interface) coexistent à la fois. Les résultats ont montré l'existence des trois phases brookite anatase et rutile (500 °C 11,7 h) et les échantillons sont composés de nanoparticules. L'étude cinétique a montré que l'anatase est plus stable que la brookite (dans le domaine de taille de particule < 11 nm).

A. Navrotsky [26] a montré que pour des surfaces spécifiques faibles la phase rutile est stable, pour des surfaces spécifiques moyennes la phase brookite est stable et enfin pour des grandes surfaces spécifiques la phase anatase est la plus stable. Les variétés métastables ont des faibles énergies de surface par contre les variétés stables possèdent des énergies de surface plus grande.

M.P. Finnégan et coll. [25], ont mentionné que l'énergie libre de surface des petites particules dans la solution aqueuse se compose de l'énergie électrostatique des surfaces chargées et de l'énergie interfaciale. Dans cette étude, il a été montré que la stabilité de la phase TiO₂ (nanoparticules) dépend fortement du pH de la solution. Pour de petites tailles de particules, le rutile est relativement plus stable que l'anatase dans des solutions très acides, tandis que dans des solutions basiques c'est l'anatase qui est plus stable que le rutile et la brookite. La phase rutile est la phase la plus stable pour des tailles de particules plus importantes (> 30 nm) quel que soit le pH.

En se référant à ce qui a été écrit, les valeurs de l'énergie d'activation pour le frittage des cristallites d'anatase sont très variées entre 5 et 230 kJ/mol [13, 30-32]. Les énergies de la

transition anatase-rutile reportées dans la littérature sont également très différentes et sont dans l'intervalle de 147 à 873 kJ/mol [23, 31, 33].

H. Zhang et coll. [24, 34, 35] ont étudié la transformation de la brookite en anatase ou vice-versa et aussi la transformation de la brookite en rutile. Ils ont calculé aussi les énergies d'activation de la transformation anatase-brookite ($11,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) et celle de la transformation brookite-rutile ($163,8 \text{ KJ mol}^{-1}$). Ces résultats ont montré que la transformation anatase-brookite peut être effectuée à basse température, par contre le passage de la brookite vers le rutile à lieu seulement à haute température.

2.2.1. Effet des dopants et de l'atmosphère

L'ajout de dopants (ions) est connu comme le chemin le plus efficace pour contrôler les propriétés telles que la structure cristalline et la taille des cristallites. La recherche d'effet du dopant dans la transition de phase a commencé depuis les années 60 [23]. Les résultats trouvés ont montrés que l'addition de terre rare (Sm et Eu) retarde l'apparition de la phase rutile et stabilise la phase anatase. Une autre étude sur l'effet des dopants a été élaborée en 1961 [36]. Les auteurs ont montré que NiO, CoO, MnO₂, Fe₂O₃, CuO accélèrent la transformation de l'anatase en rutile tandis que Na₂O et WO₃ la retardent. L'addition de Cr₂O₃ augmente partiellement la transformation par rapport à TiO₂ pur. L'effet de trioxyde de soufre sur la transition anatase-rutile a été étudié par W.F. Sullivan [37]. Il a été montré que la présence de sulfate de titane lors de la préparation de l'oxyde de titane retarde la transition anatase-rutile. La même année, la cinétique de la transition anatase-rutile a été suivie à 750 °C et 800 °C en fonction de l'atmosphère utilisée [22]. L'énergie d'activation passe de 459 kJ/mol (110 kcal/mol) à 376 kJ/mol (90 kcal/mol) respectivement en travaillant sous air et sous O₂. Cette étude a montré aussi que l'addition de 1 % mol de chlorure de lithium augmente l'énergie d'activation à 627 kJ/mol (150 kcal/mol).

Par ailleurs, R.D. Shannon et coll. [23] ont travaillé sur la cinétique de la transition anatase-rutile en utilisant trois anatases commerciales. La transformation d'anatase a été interprétée en termes de nucléation et de croissance. Plusieurs approches ont été appliquées pour déterminer la constante de vitesse, mais ces dernières ne sont pas arrivées à avoir une interprétation du mécanisme de la transformation. Les énergies d'activation de nucléation sont 456, 468, 619 kJ/mol et pour la croissance (growth) sont 418, 481 et 794 kJ/mol. La vitesse de la transformation et l'énergie d'activation sont gouvernées par la nature et la quantité des impuretés qui déterminent le défaut de structure de TiO₂, en particulier la concentration des sites oxygène vacants ou interstitiels. Il a été suggéré que, en général, les oxygènes vacants

(lacunes) accélèrent la transformation, par contre les sites interstitiels l'inhibent. L'ajout de CuO et la présence de l'atmosphère d'hydrogène accélèrent la transformation par l'introduction d'oxygène vacant. Par contre la transformation est retardée sous vide, cette inhibition est attribuée à l'introduction d'interstices de titane.

Mackenzie [33, 38-40] a travaillé sur la transformation de la phase anatase en rutile. Dans ces études il montre qu'il existe des additifs qui augmentent la vitesse de la transformation et l'énergie d'activation tandis que d'autres additifs les inhibent (Tableau 2 et Tableau 3). L'accélération de la transformation est d'autant plus grande si l'ion possède un degré d'oxydation faible et vice versa. Cette accélération est due à la rupture du réseau de TiO₂ en remplaçant Ti⁴⁺ et en créant des lacunes anioniques à charge de compensation et des régions constituées d'une seconde phase de titanates ; le chrome et le nickel retardent la transition à cause de la présence des sites octaédriques déformés ce qui fait qu'il y a pas d'attraction des ions Ni²⁺ et Cr³⁺.

Tableau 28 : Effet des additifs sur la transformation anatase-rutile

Additif	% Rutile ± 5 %	Additif	% Rutile ± 5 %
LiF	100	PbO ₂	51.4
Li ₂ CO ₃	100	Bi ₂ O ₃	49.5
CuO	100	MoO ₃	30.6
MnO ₂	95.4	Na ₂ CO ₃	25.4
CdO	91.5	Cr ₂ O ₃	9.1
Fe ₂ O ₃	90.8	NiO	8.3
CoO	90.2	Al ₂ O ₃	0
ZnO	88.2	Sans	0
NaF	85.6		

1000 °C (15 min) sous air atmosphérique, concentration de l'additif 1 mol %. [38]

Le même auteur [39] a aussi étudié l'influence de l'atmosphère de la réaction sur la transformation. Les résultats ont montré que la vitesse de la transformation est plus importante sous atmosphère d'hydrogène. Les atmosphères humides activent moins la réaction. L'étude cinétique de la transition sous hydrogène montre une croissance de presque un ordre de grandeur de 10 de la constante de vitesse de la réaction par rapport à la réaction effectuée sous air aux mêmes températures. Par contre, les énergies d'activation sont identiques pour les deux atmosphères avec des facteurs préexponentiels (A) plus importants

dans le cas de l'air. Les valeurs des énergies d'activation et des constantes de vitesse pour les deux atmosphères sont regroupées dans le Tableau 3.

Tableau 29 : Effet de l'atmosphère sur la transformation anatase-rutile

Atmosphère	T (°C)	Ea (kJ/mol) ± 2,5 %	A (s ⁻¹)	K (s ⁻¹)
H ₂ /N ₂	990	27,4	397x10 ¹⁴	358x10 ⁻⁶
	970	27,4	397x10 ¹⁴	186x10 ⁻⁶
	950	27,4	397x10 ¹⁴	75x10 ⁻⁶
	930	27,4	397x10 ¹⁴	39x10 ⁻⁶
Air	1045	26,7	811x10 ¹⁶	186x10 ⁻⁶
	1020	26,7	811x10 ¹⁶	80x10 ⁻⁶
	995	26,7	811x10 ¹⁶	50x10 ⁻⁶
	970	26,7	811x10 ¹⁶	20x10 ⁻⁶
	945	26,7	811x10 ¹⁶	4,4x10 ⁻⁶

Dans le même contexte, Mackenzie [33] a étudié la cinétique de la transformation d'anatases contenant 1 % pondéral de CuO, MnO₂, Fe₂O₃, LiF et Li₂CO₃. Il a montré que ces ajouts provoquent une augmentation pouvant aller, dans certains cas, jusqu'au centuple, des constantes de la vitesse de réaction à des températures comparables. Les énergies d'activation des échantillons dopés sont augmentées de 10-14 kJ/mol par rapport à l'échantillon non dopé (26,7 kJ/mol). Cette plus grande énergie est attribuée à la diffusion de l'ion étranger, à la formation de lacunes anioniques et à des régions constituées d'une seconde phase de titanates.

P. Courtine et coll. [41, 42] ont étudié l'effet de V₂O₅ dans le système V₂O₅-TiO₂. Ils ont montré que la présence de V₂O₅ provoque la transformation totale de l'anatase en rutile dans l'intervalle de température 565-615°C avec une réduction partielle de V₂O₅. La transformation est de nature autocatalytique avec une énergie d'activation autour de 63 kJ/mol. Aucune transformation n'a été observée entre 565 °C et 615 °C sous N₂ et à pression atmosphérique.

D'autre part, S. Hishita et coll. [43] ont montré que l'utilisation des terres rares comme additifs inhibe la transition anatase-rutile. Ce résultat est expliqué par le fait que les ions des terres rares se dissolvent dans les sites interstitiels de l'anatase ce qui diminue les lacunes anioniques (d'oxygène) causées par la solution solide limitant l'étape de germination de la transformation. Ces ajouts abaissent aussi les énergies d'activation de la transformation (518

kJ/mol et 577 kJ/mol respectivement pour l'anatase pur et pour l'anatase avec 1 mol % de Dy₂O₃).

R. Debnath et coll. ont montré que la transformation anatase-rutile est inhibée par la présence de phosphate d'aluminium et de SiO₂ [44]. F.C. Gennari et D.M. Pasquevich [45] ont étudié la cinétique de la transformation anatase-rutile en présence de Fe₂O₃. Cette cinétique a été suivie sous argon et sous air. Les isothermes ont été obtenues entre 825 °C et 950 °C. La présence des ions Fe³⁺ diminue la température de la transition et augmente la vitesse de la transformation (sous air) par rapport à TiO₂ pur. La transformation en présence des ions Fe³⁺ est plus rapide sous argon que sous air.

J.P. Balikdjian et coll. [46] ont étudié l'effet du frittage sur la transformation dans des matériaux contenant du vanadium. Ces matériaux ont été préparés par voie sol-gel avec un rapport molaire de V/Ti dans l'intervalle de 0,02-0,06. Les techniques d'analyse utilisées ont montré que la totalité des espèces contenant le vanadium sont incorporées à l'intérieur de la masse de l'anatase. Au dessous de 600 °C (sous O₂), il y a migration des espèces de V de l'intérieur (bulk) d'anatase vers sa surface associée par un frittage des particules de l'anatase. Au delà de 600 °C, il y a formation d'une solution solide de rutile V_xTi_{1-x}O₂. Le seuil de température à laquelle l'anatase se transforme en rutile est affecté par le rapport molaire V/Ti. Ils ont trouvé que la présence de V (V/Ti = 0,06) retarde l'apparition de la phase rutile. Ils ont suggéré que les espèces comportant du vanadium ne favorisent pas la formation du rutile tandis que la surface de ces espèces est peut être responsable de la diminution du seuil de température à partir duquel la rutile se forme.

S.A Borkar et S.R. Dharwadkar [47], ont préparé des échantillons non dopés et dopés à 2 mol % par la méthode de précipitation en présence d'urée (TiO₂: urée : 1:2 molaire). La calcination est entre 500 °C et 1100 °C dans un four électrique et sous micro-onde. Les dopants sont Mn, Mo, Fe, Al, Cr et V. La transformation de la phase anatase en rutile a eu lieu à partir de 700 °C dans le cas de TiO₂ non dopé chauffé dans un four normal. Tous les additifs diminuent la température de la transition sauf Al et Cr. Dans le cas de Cr, cet effet est du, d'après Mackenzie [33, 38-40], par le fait que les atomes de chrome préfèrent occuper les sites octaédriques non déformés du réseau de TiO₂. La coordination de Ti est de 6 dans l'anatase et le rutile, mais les sites octaédriques de l'anatase sont plus déformés et attirent moins les ions chrome (III). Les énergies d'activation pour TiO₂ non dopé et dopé par Mo, Mn, et V sont respectivement de 328, 252, 101 et 96 kJ/mol.

Il a été montré que les cations qui introduisent des lacunes anioniques (anion vacancies) dans le réseau de TiO₂, réagissent comme accélérateurs de la vitesse de la

transition anatase-rutile à l'exception de Al, par contre les additifs qui produisent des sites interstitiels de titane retardent la vitesse de la transformation [38]. L'étude de l'ajout de Fe₂O₃ et Cr₂O₃ (5 % et 15 %) sur la transition anatase-rutile [48], a montré que :

- pour TiO₂ non dopé, la phase anatase est présente même après traitement entre 800 °C et 900 °C pendant 8 h. La transformation de l'anatase en rutile a lieu entre 900 °C et 1000 °C.
- l'addition de Fe₂O₃ et Cr₂O₃ (5% et 15%) accélère la transition anatase-rutile (Cr₂O₃ > Fe₂O₃). Cette accélération est plus remarquable dans le cas de la coprécipitation par rapport à l'imprégnation.
- l'énergie d'activation de la transition anatase-rutile pour les échantillons dopés (266-250 et 135-96 kJ/mol) est nettement inférieure à celle de TiO₂ non dopé (380 kJ/mol).

Par ailleurs, D.J. Reidy et coll. [15] ont montré que la présence de Zr et Si comme dopant de TiO₂ augmentent la température de la transition anatase-rutile, la surface spécifique et diminuent la taille des cristallites par rapport à l'oxyde de titane (TiO₂) non dopé. Notons que l'addition d'un template (cetyltriméthylammonium bromide CTAB) pour les échantillons dopés en Zr et Si stabilise la phase anatase (la température de la transition anatase-rutile dépasse 1100 °C) et augmente la surface spécifique. Les résultats de P. Baltazar et coll.[16] révèlent que l'ajout de 2 mol % de Cu²⁺, favorise la transition amorphe-anatase-rutile avec absence de ségrégation des ions cuivre. Par contre pour une concentration des ions Cu²⁺ de 5 mol % la ségrégation du cuivre inhibe la nucléation de surface et la transformation prend plus de temps. L'énergie d'activation pour la transition amorphe-anatase, des matériaux calcinés entre 200 °C et 900 °C, est de l'ordre de 137 kJ/mol.

L'ajout de dopants dans l'oxyde de titane est un moyen pour contrôler la température de la transition anatase-rutile (ART). R.D. Schanon et J.A. Pask ont postulé que les additifs qui augmentent la concentration des lacunes anioniques (Mn, V et Co) agissent comme accélérateur de ART par contre ceux qui augmentent la concentration des défauts interstitiels (Zr, Al et Si) inhibent la ART [23, 49]. Il a été montré aussi qu'en présence d'une teneur constante du phosphate, l'ajout du lithium favorise la transition tandis que l'ajout du potassium la défavorise. L'influence de l'ajout d'aluminium, en présence du phosphate, est intermédiaire entre l'influence du potassium et du lithium [6]. L'utilisation de l'urée comme dopant a conduit à une stabilité de la phase anatase jusqu'à 900 °C (97 % d'anatase est obtenue à 800 °C avec un rapport Ti(OPr)₄ : urée =1:1) [14].

Dans l'étude de la transition anatase-rutile sous argon et sous hydrogène en présence des oxydes de métaux de transition (5-15 %, NiO, Cr₂O₃, Cu et Fe₂O₃), S. Riyas et coll. [50], ont trouvé les résultats suivants :

- TiO₂ non dopé ne présente aucune transition (900 °C).
- la rutilation est plus importante dans le cas de TiO₂ dopé sous atmosphère d'argon et d'hydrogène que dans le cas de TiO₂ non dopé sous air.
- l'énergie d'activation de TiO₂ non dopé est de 376 kJ/mol, dans le cas de Fe₂O₃-TiO₂ (coprécipitation) 77 kJ/mol (argon) et 115 kJ/mol (H₂), par contre pour Fe₂O₃-TiO₂ (imprégnation) 140 kJ/mol (argon) et 195 kJ/mol (H₂).

2.2.2. Effet de la taille des cristallites

La taille des cristallites est considérée aussi comme un facteur important pour la transition de phases de l'oxyde de titane. A.A. Gribb [51] a étudié l'effet de la taille des particules sur la cinétique de transformation de phases dans TiO₂. La cinétique a été suivie entre 465 °C et 525 °C. Les résultats ont montré que la taille moyenne de l'anatase et du rutile augmente en fonction du temps et que la taille moyenne de la rutile est plus importante que celle de l'anatase. Plus récemment, une étude de la corrélation entre la transformation anatase-rutile et la croissance des grains a été réalisée par X.Z. Ding [52]. Dans cette étude, il a été montré que la transformation a lieu par un mécanisme à deux étapes : nucléation et croissance. Les deux processus, de transformation anatase-rutile et de croissance des grains, dans l'anatase pourraient s'influencer. D'abord, la transformation peut être encombrée par le processus de croissance des grains et par conséquent l'intervalle de température dans lequel la transformation prend place est prolongé. D'autre part, le processus de croissance des grains peut être accéléré par mobilité élevée des atomes lors de la transformation.

Par ailleurs, Zhang et coll. [24] ont montré que la transformation de phases dépend de la taille des particules. La phase anatase est prédominante avec des tailles inférieures à 11 nm, entre 11 nm et 35 nm c'est la phase brookite qui est stable et enfin la phase rutile se manifeste pour des tailles supérieures à 35 nm. Les mêmes résultats ont été trouvés par W. Li et coll. en étudiant la transition anatase-rutile des nanoparticules de TiO₂ entre 700 °C et 800 °C [53]. La diminution de la taille moyenne des particules d'anatase en passant de 23 nm à 17 nm et finalement 12 nm accélère la transformation anatase-rutile et diminue la température de transition. Ultérieurement, l'effet de la taille des particules sur la vitesse et la cinétique de la transition des nanoparticules de TiO₂ a été étudié à une température inférieure à 600 °C [54]. L'étude a montré que la diminution des tailles des particules de la phase anatase n'influe pas

beaucoup sur l'énergie d'activation de la transition anatase-rutile mais augmente le facteur préexponentiel (A). Cette augmentation du facteur (A) est attribuée à la concentration élevée de sites de nucléation (germination) au niveau de l'interface particule-particule.

D'après les résultats trouvés par H. Zhang et J.F. Banfield [24, 34, 55], M.S. Zhang et coll. ont suggéré que la transition anatase-brookite peut être envisagée [8]. Le dioxyde de titane comportant un mélange de brookite et d'anatase a été préparé par voie sol-gel. L'étude a montré l'existence de la séquence de transition suivante : $R \leftarrow A \leftrightarrow B \rightarrow R$ (avec A : anatase ; B : brookite et R : rutile). La taille des cristallites est cruciale à la stabilité de phase et la séquence de transition dépend de la taille relative des grains entre l'anatase et la brookite. L'anatase, la brookite et le rutile sont individuellement stables respectivement pour des tailles de grains inférieures à 4,9 nm, entre 4,9 nm et 30 nm et supérieures à 30nm. Ils ont montré que la taille des cristallites peut être décrite par l'équation (1) :

$$D_c = 192,55D_a / (5,67D_a + 65,01)$$

(1)

avec D_c taille critique de la brookite et D_a taille de l'anatase. Les résultats trouvés, en posant D_b comme étant la taille de grain de la brookite, ont montré que :

- si $D_b = D_c$; les deux phases anatase et brookite se transforment directement en rutile.
- si $D_b > D_c \Rightarrow R \leftarrow A \rightarrow B \rightarrow R$.
- si $D_b < D_c \Rightarrow R \leftarrow B \rightarrow A \rightarrow R$.

2.3 Etude de la transition anatase-rutile

La question qui se pose, et qui a été à l'origine de plusieurs études c'est : pour quelle raison on observe un changement de structure lors de la transition anatase-rutile ainsi que la stabilité de la phase rutile par rapport à la phase anatase ?

Plusieurs études ont été réalisées afin de comprendre la transition anatase-rutile. Cette transition dépend de plusieurs paramètres. La température de calcination est l'un des paramètres qui influe sur la transformation dans l'oxyde de titane [9]. Les études ont montré aussi que l'addition des dopants peut accélérer ou retarder la transition anatase-rutile [33, 38-40]. L'addition des terres rares (Sm et Eu) retarde l'apparition de la phase rutile et stabilise la phase anatase [10]. Les dopants peuvent être ajoutés par différentes méthodes ; soit par imprégnation, soit par voie sol-gel ou une autre procédure. Il a été montré que l'oxyde de titane préparé en utilisant les liquides ioniques à température ambiante, présente uniquement la phase anatase à 800 °C et qu'il y a une diminution de la surface spécifique et du volume poreux [56]. Par ailleurs, le traitement thermique à 500-800 °C de l'oxyde de titane dopé par

le gallium donne uniquement la phase anatase. La transition anatase-rutile est par contre accélérée en présence de cuivre ou de manganèse [57]. Sastry [58] a étudié l'effet de quelques impuretés dans la transformation anatase-rutile. Il a trouvé que la transition anatase-rutile est retardé par l'ajout des ions Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , SO_4^{2-} et PO_4^{3-} tandis qu'elle est accélérée par l'ion Li^+ . La présence simultanée de plusieurs ions ne conduit pas à des interférences entre eux et chaque ion apporte son effet à la transformation.

La cinétique de la transformation de TiO₂ a été aussi étudiée par E.F. Heald et C.W. Weiss [59]. En utilisant la technique de DRX, cette cinétique a été suivie à pression atmosphérique entre 900-1000 °C en ajoutant 0,2 % de l'oxyde Fe₂O₃ sous atmosphère CO₂/H₂ en maintenant la pression d'oxygène entre 10⁻¹⁰ et 10⁻¹⁷ atm. La transformation commence avec la formation de germes ("nuclei") en surface des particules de l'anatase couvertes par une couche d'hématite Fe₂O₃. Le germe doit contenir un anion vacant (lacune anionique).

L'explication de cette transformation se trouve peut être au niveau des types de liaison entre les octaèdres TiO₆ ainsi que du nombre et des distances entre ces liaisons. Pour cette raison nous avons essayé de donner une explication convenable en examinant les possibilités de réorganisation des différentes liaisons. La théorie généralement acceptée de cette transformation est que deux liaisons Ti-O de la phase anatase se rompent, permettant un réarrangement des octaèdres de TiO₆, conduisant à une diminution du volume et donc à la phase rutile. La rupture de ces liaisons peut être accélérée par addition des dopants, par variation de l'atmosphère ou par la méthode de préparation [39, 57].

La coordination octaédrique de Ti de la phase anatase présente deux distances de liaison Ti-O différentes ; 1,9341 Å et 1,9798 Å respectivement pour quatre atomes d'oxygène et pour deux atomes d'oxygène. Ces distances restent pratiquement identiques dans le cas de la phase rutile (1,9486 Å et 1,9799 Å). Nous pouvons donc dire que le changement de structure est indépendant de la liaison Ti-O. Vu ce dernier constat, nous avons essayé de chercher une autre explication à ce changement de structure. Dans notre étude nous suggérons que le changement du groupe spatial et la transformation de la phase anatase en rutile peuvent être expliqués par l'étude des autres liaisons (Ti-Ti) et aussi par l'effet de l'encombrement stérique. Dans la phase anatase nous trouvons quatre atomes de Ti situés à une distance de 3,0396 Å. Par contre dans la phase rutile nous trouvons seulement deux atomes de Ti situés à 2,9592 Å. La présence de quatre atomes engendre un encombrement plus important que celui de deux atomes ; en effet nous supposons qu'à haute température et en absence de

stabilisateurs (dopants) les quatre atomes de Ti situés à 3,0396 se réarrangent pour former deux atomes de Ti situés à 2,9592 Å et par conséquent l'anatase se transforme en rutile qui est une phase plus stable.

3. Analyses et mesures

Rappelons que les échantillons ont été préparés par la voie sol-gel décrite dans le chapitre II. Les échantillons ont été analysés par différentes méthodes : mesure de surfaces spécifiques par la méthode B.E.T, diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (IR) in situ et analyse thermique (AT). Les résultats de ces analyses sont donnés et discutés dans le chapitre III.

Les analyses et les mesures par DRX ont été réalisées sur un diffractomètre type Bruker D8-ADVANCE équipé d'une anticathode de cuivre Cu K α 1 ($\lambda = 1,54060$ Å) et d'un détecteur PSD-VANTEC, et relié à une chambre à haute température (HTK) équipée d'un ruban ou d'une lame chauffante en KANTHAL (alliage aluminium, chrome et fer) (110*10*1 mm) et deux thermocouples Pt-10% RhPt. Grâce à cet appareil nous avons réalisé des mesures in situ à différentes températures des échantillons de X % M_xO_y-TiO₂ (M = Cr et V).

Concernant les mesures in situ nous avons réalisé deux types d'études à savoir une étude en fonction de la température de 300 °C à 800 °C (décrite au chapitre III) et une étude en fonction du temps à température fixe (étude cinétique). Pour réaliser des mesures il existe deux méthodes pour déposer l'échantillon sur la lame chauffante. La première consiste à mettre directement l'échantillon sur le ruban de la chambre haute température et à commencer la montée en température. La deuxième méthode par contre consiste à mélanger la poudre avec de l'éthanol. Quelques gouttelettes de la suspension sont prélevées et déposées sur le ruban. Une légère montée en température est nécessaire pour amorcer le séchage du produit. Il ne faut pas mettre un excès du matériau afin de minimiser la différence de température entre la surface de ce dernier et le ruban.

Pour notre travail nous avons utilisé la première méthode avec environ 20 mg d'échantillon déposé sur le ruban de Kanthal.

Concernant les enregistrements de l'étude cinétique, nous avons travaillé à PSD fixe à 26 °, ce qui correspond à l'intervalle de 2 θ entre 20 et 32 °. La température et le temps influent directement sur les résultats de cette cinétique, aussi nous avons essayé d'atteindre la température prédéfinie le plus rapidement possible, soit une montée en température de 5 °C/s. Pour avoir des courbes de cinétique avec une bonne précision, le protocole de mesure a été

défini de façon à obtenir le maximum de points dans les premiers temps du chauffage. Par exemple pour l'échantillon 20%Cr_xO_y-TiO₂ les conditions d'enregistrements sont comme suit :

- ◆ Température : 800 °C
- ◆ Montée en température : 5 °C/s
- ◆ Détecteur est à PSD fixe à 26 ° (2θ entre 20 et 32°)

Les temps d'enregistrement sont divisés en trois étapes

1. 10 points : 1 min d'enregistrement + 1 min d'attente
2. 6 points : 1 min d'enregistrement + 4 min d'attente
3. 4 points : 1 min d'enregistrement + 29 min d'attente

Le schéma qui traduit ces données est représenté par la Figure 2.

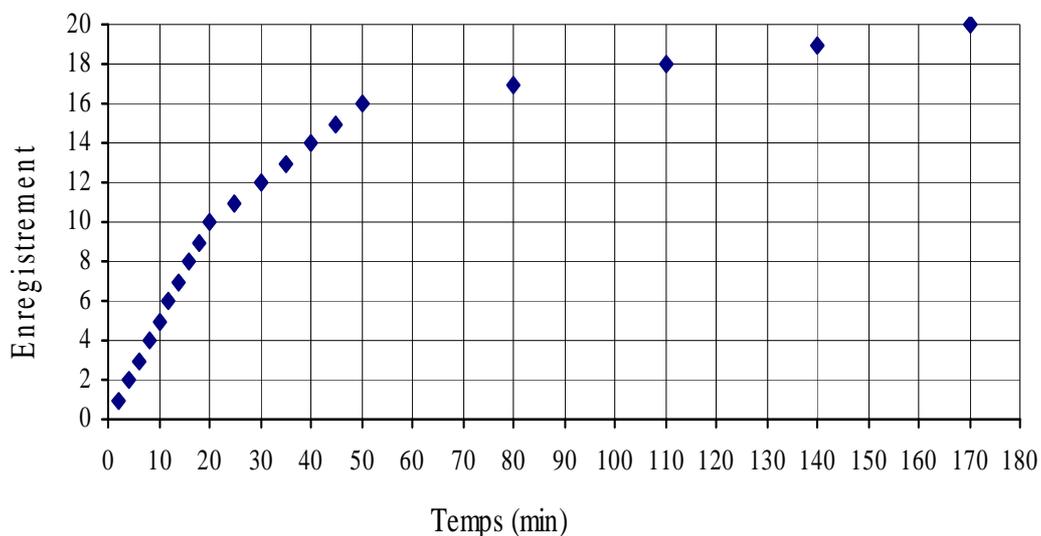


Figure 60 : Protocole de prise des diffractogrammes en fonction du temps

4. Etude cinétique

Après avoir vu les résultats précédents et la variabilité de la transition anatase-rutile (chapitre III), nous avons étudié l'effet des ajouts sur la cinétique et l'ordre de cette transition. Dans cette partie de notre travail nous présentons les effets des dopants (Cr et V) sur la cinétique de la transition anatase-rutile et leur influence sur l'énergie d'activation ainsi que sur l'ordre cinétique de la transformation.

La transformation de phase de l'oxyde de titane TiO₂ non dopé a été largement étudiée [31, 34, 60]. En général la transformation de phase anatase-rutile se produit dans l'intervalle de température 600 °C à 700 °C [60]. La transition anatase-rutile peut être considérée comme

une transformation spontanée (i.e., l'énergie libre du rutile est inférieure à celle de l'anatase pour toutes les températures), mais cinétiquement elle est défavorisée à des basses températures. Les énergies libres de formation d'anatase et du rutile en fonction de la température sont représentées sur la Figure 3 [61-64].

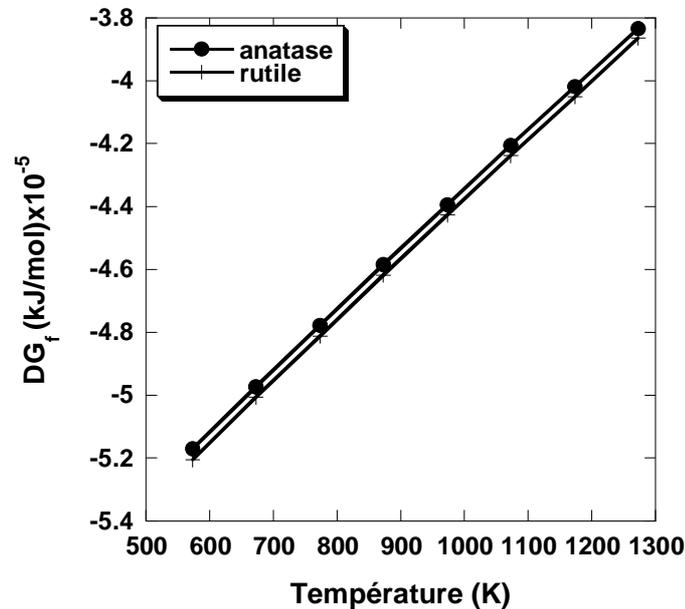


Figure 61 : Energie libre de formation d'anatase et du rutile en fonction de la température

4.1. Calcul de coefficient de dilatation

Afin d'obtenir des mesures précises et après avoir constaté un déplacement de la position des pics de diffraction sur l'échelle de 2θ en fonction de la température pour les différents échantillons, nous avons étudié la dilatation du ruban de Kanthal. Cette étude a été faite dans le but d'étalonner le ruban, de voir aussi l'effet de la dilatation du ruban sur les mesures et enfin de s'assurer que les mesures réalisées sont correctes et précises.

La Figure 4 présente la variation des pics des deux phases (anatase et rutile) en fonction de la température pour l'échantillon $5\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$.

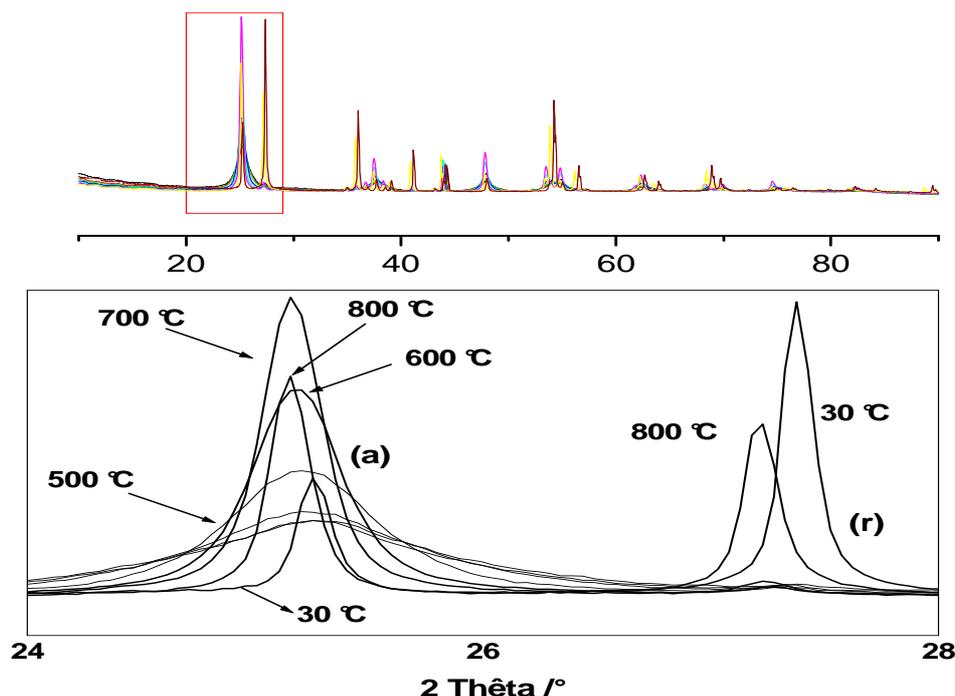


Figure 62: Déplacement des pics en fonction de la température ;
a : anatase (101) ; b : rutile (110).

Nous pouvons constater qu'il y a déplacement des pics vers les valeurs de 2 thêta décroissantes. Ces déplacements sont le résultat de la dilatation de l'oxyde de titane. En général la mesure de la dilatation des matériaux permet de déterminer le coefficient linéaire de dilatation. La dilatation est obtenue par la mesure du déplacement vers les faibles valeurs de 2 thêta, ce qui conduit au coefficient linéaire de dilatation perpendiculairement à la famille de plans (101) de l'anatase et (110) du rutile. Ce coefficient a été calculé à l'aide des équations suivantes :

$$\alpha_d = d(d)/(d)dT \Rightarrow d(d)/(d) = \alpha_d dT \quad (2)$$

L'intégration de l'équation (2) donne :

$$\ln(d) = \alpha_d T \quad (3)$$

Avec α = coefficient linéaire de dilatation ; d = distance réticulaire ; T = température

La représentation de la variation de $\ln(d)$ en fonction de la température (T) est donnée par la Figure 5. Le calcul des pentes des deux droites nous donne les coefficients linéaires de dilatation de l'anatase (101) et du rutile (110). De la même manière nous avons calculé le coefficient linéaire de dilatation du ruban de Kanthal. Les coefficients de dilatation calculés de l'oxyde de titane et du ruban sont rassemblés dans le Tableau 4.

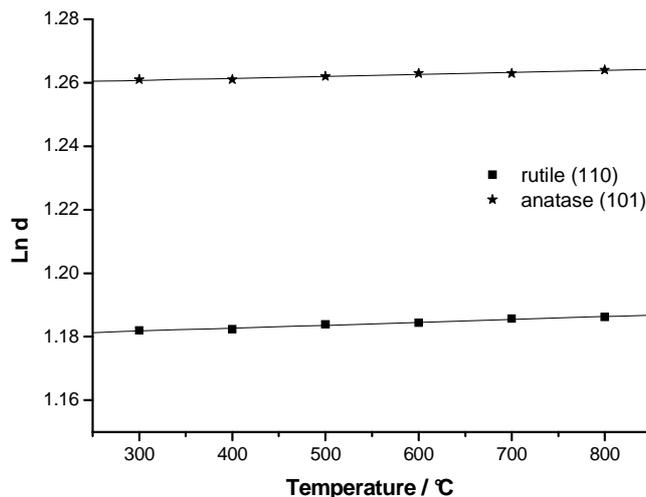


Figure 63: Coefficient de dilatation linéaire

Tableau 30 : Valeurs de coefficient de dilatation ; (a) : anatase ; (r) : rutile

Coefficient de dilatation	TiO_2 (a) $\times 10^{+6}$ (K^{-1})	TiO_2 (r) $\times 10^{+6}$ (K^{-1})	Kanthal $\times 10^{+6}$ ($^{\circ}C^{-1}$)
calculé	7	9	13,6
littérature	/	8-9 [65]	14 [66]

Les résultats trouvés montrent que les valeurs du coefficient linéaire de dilatation calculées sont semblables à celles trouvées dans la littérature. Ceci nous permet de conclure que les mesures réalisées sont fiables et correctes.

4.2. Effet de la température et de la teneur en dopant sur la cinétique de la transition

Nous avons préparé deux oxydes mixtes différents avec différentes teneur en métal (Cr et V). Après avoir vu les résultats précédents (chapitre III) où nous avons trouvé que le chrome retarde la transition anatase-rutile tandis que le vanadium l'accélère. Pour mieux optimiser la température et la cinétique de cette transition en présence des deux dopants (Cr et V), nous avons réalisé plusieurs expériences en faisant varier la température en fonction du temps. Les expériences réalisées sont résumées dans le Tableau 5.

Tableau 31 : Températures de cinétique pour les différents échantillons

Echantillon	Température (°C)		
	X = 0	X = 5	X = 20
X %Cr ₂ O ₃ -TiO ₂	600-625-650	700-725-750-800	750-775-800
X %V ₂ O ₅ -TiO ₂	600-625-650	/	550-575-600

Pour chaque échantillon et à chaque température nous avons suivi l'évolution de la transformation en fonction du temps. Pour les mesures et les conditions d'enregistrements nous avons appliqué la même procédure représentée par le schéma de la Figure 2.

4.2.1. Etude cinétique de l'effet du chrome sur la transition

Dans le cas des échantillons de TiO₂ pur et dopés par le chrome, les mesures in situ de la variation de la transition anatase-rutile en fonction du temps (pour des températures données) sont présentées par la Figure 6. Les diffractogrammes montrent bien une nette différence de l'évolution de la transition anatase-rutile entre les trois échantillons. Dans le cas de TiO₂ pur (0 % Cr) on remarque qu'il y a apparition de la phase rutile après seulement 5 min de chauffage à 650 °C. Les deux phases coexistent avec une diminution progressive de la phase anatase jusqu'à environ 6 h de réaction isotherme, temps pour lequel il n'y a pratiquement que la phase rutile. Dans le cas de 5 % Cr, l'évolution de la transition anatase-rutile est complètement différente par rapport à celle de TiO₂ sans ajout. Malgré une différence de 100 °C entre les deux cinétiques, nous remarquons que la phase anatase persiste même après 4 h de chauffage à 750 °C. En comparant les deux séries de diffractogrammes (TiO₂ à 650 °C) et (5 % Cr à 750 °C), nous remarquons que le pourcentage de la phase anatase après 4 h de chauffage dans le cas de TiO₂ pur est inférieur à celui de 5 % Cr. Ce dernier résultat est aussi remarqué dans le cas de 20 % Cr où nous avons la phase anatase qui domine et cela même après 10 h de chauffage à 750 °C. De même nous pouvons observer que la phase rutile apparaît après presque 1 h dans le cas de 20 % Cr cependant elle n'apparaît qu'après seulement 5 min dans le cas de TiO₂. Ces résultats montrent bien que la présence du chrome retarde l'apparition de la phase rutile et donc diminue la vitesse de la transition anatase-rutile.

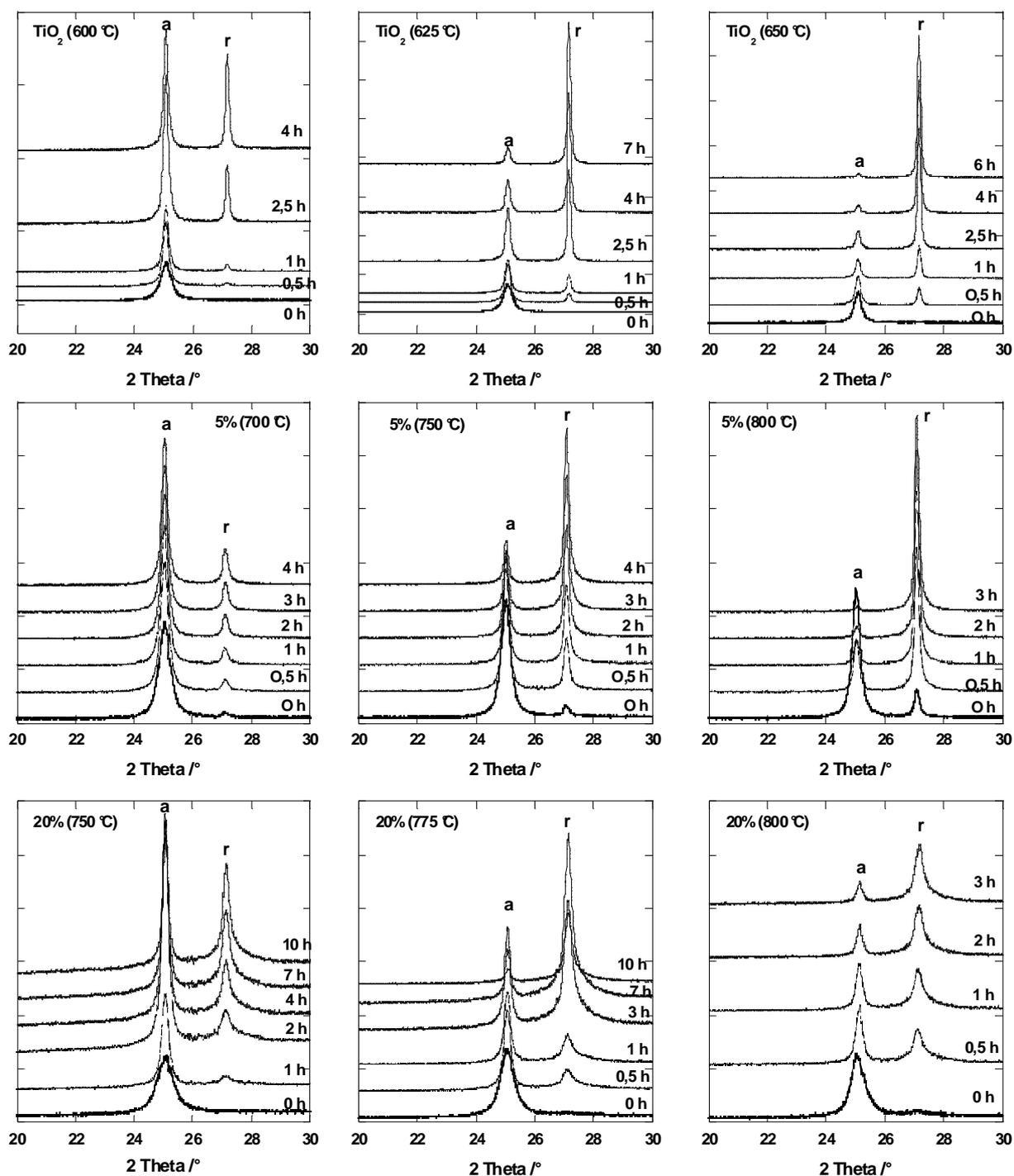


Figure 64 : Diffractogrammes de la transition anatase-rutile en fonction du temps ; a : anatase, r : rutile

Pour bien étudier et voir l'évolution de la transition isotherme anatase-rutile en fonction du temps, nous avons traduit les diffractogrammes de la Figure 6 en courbes représentant la variation des deux fractions, anatase et rutile, en fonction du temps pour chaque température. Nous avons calculé les variations des surfaces intégrées de l'anatase (101) et du rutile (110) en fonction du temps. Les courbes représentatives pour les trois

échantillons TiO_2 , 5 %Cr et 20 %Cr sont présentées respectivement dans les Figure 7, Figure 8 et Figure 9.

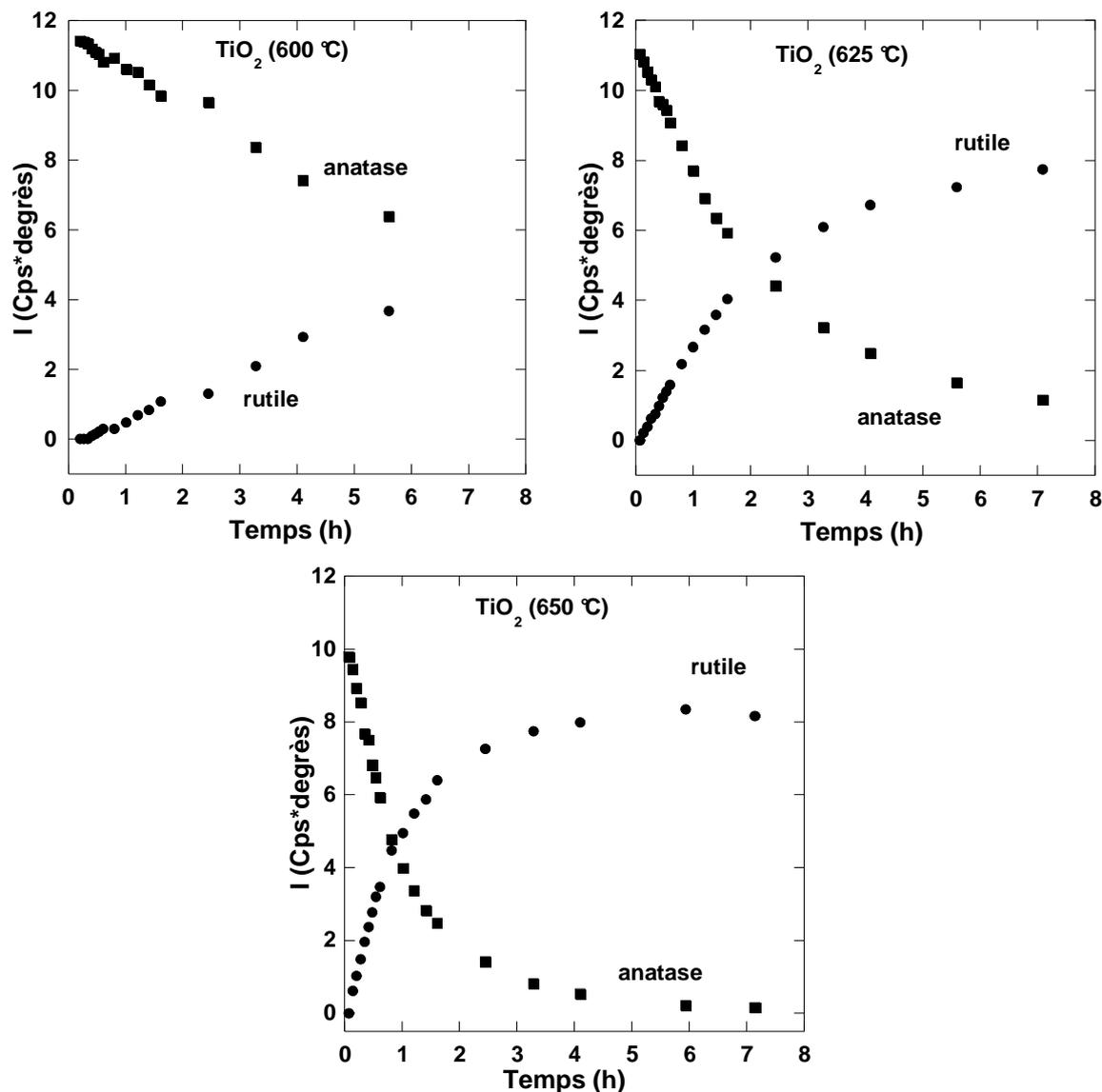


Figure 65 : Variation de I_a et I_r en fonction du temps et de la température de la transition anatase-rutile ; pour TiO_2

Pour TiO_2 sans ajout (pur), nous avons essayé de déterminer la température pour laquelle la phase anatase se transforme totalement en rutile ; pour cela nous avons commencé à travailler à 600 °C. La variation de la transition anatase-rutile ne dépasse pas les 50 % après 4 h de chauffage. Après ce dernier constat, nous avons élevé la température de traitement de TiO_2 à 625 °C. Cela a révélé une consommation de 80 % de la phase anatase et une formation de presque 80 % de la phase rutile après 7 h de chauffage. En fin, nous avons traité TiO_2 à 650 °C ; la transformation de la phase anatase est presque totale après seulement 6 h de

chauffage. Nous remarquons aussi que la vitesse de transformation à 650 °C est nettement plus rapide que celle à 625 °C et à 600 °C.

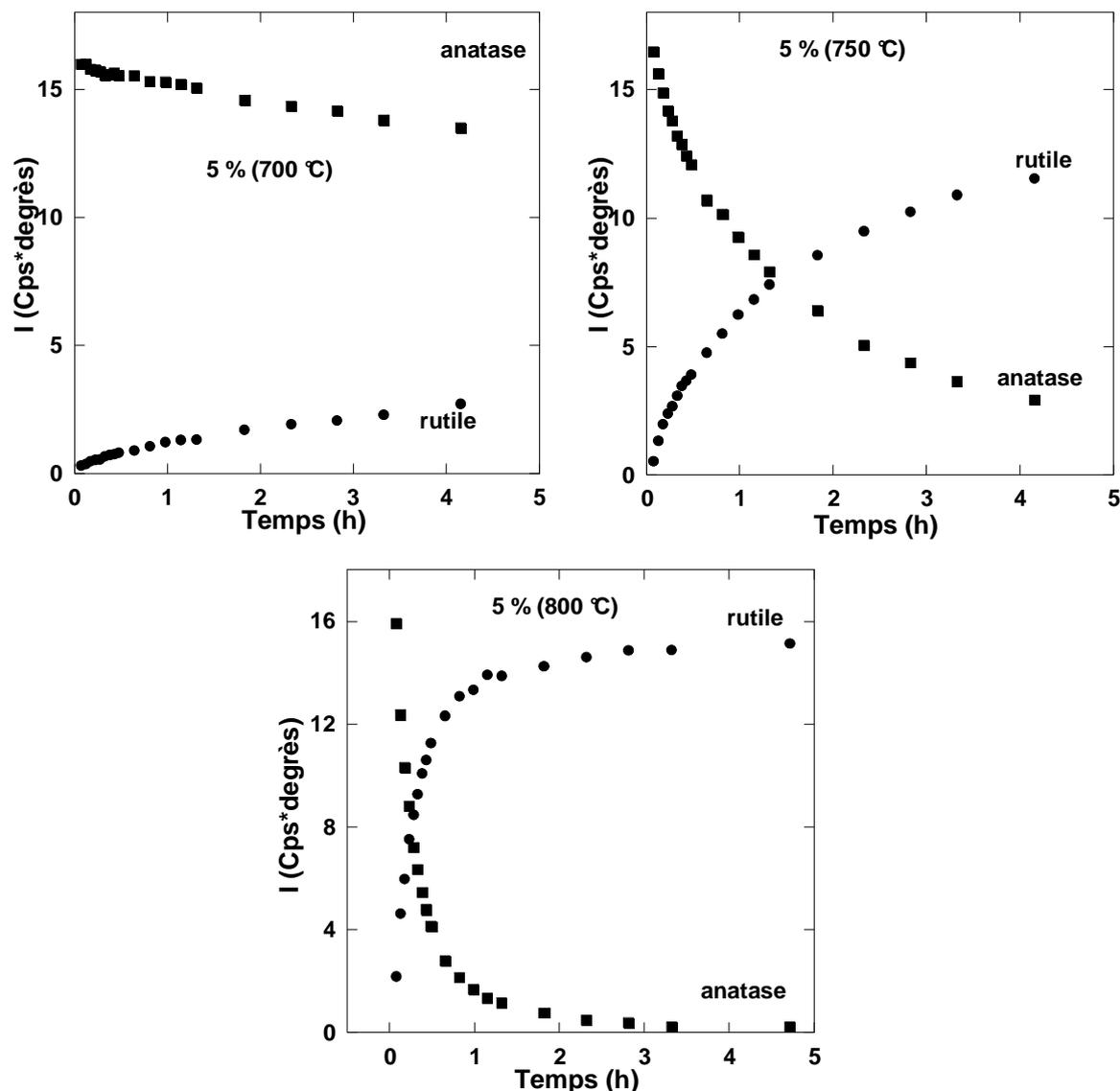


Figure 66 : Variation de I_a et I_r en fonction du temps et de la température de la transition anatase-rutile ; pour 5% Cr_xO_y - TiO_2

Pour l'échantillon 5% Cr_2O_3 - TiO_2 , nous remarquons que la transition anatase-rutile est totale à 800 °C après seulement 3 h de chauffage (Figure 8). Par ailleurs, dans le cas de l'échantillon 20 % Cr_2O_3 - TiO_2 , nous remarquons que la transition est moins rapide et n'atteint pas 90 % à 800 °C après 4 h de chauffage (Figure 9).

Pour les trois échantillons nous constatons que les vitesses, de disparition de la phase anatase et d'apparition de la phase rutile, sont dans l'ordre $TiO_2 > 5\% Cr > 20\% Cr$. Nous pouvons aussi voir que les deux courbes sont symétriques. La quantité d'anatase disparue est

bien égale à la quantité de rutile apparue ce qui confirme qu'il n'y a pas de formation détectable de la phase brookite comme phase intermédiaire.

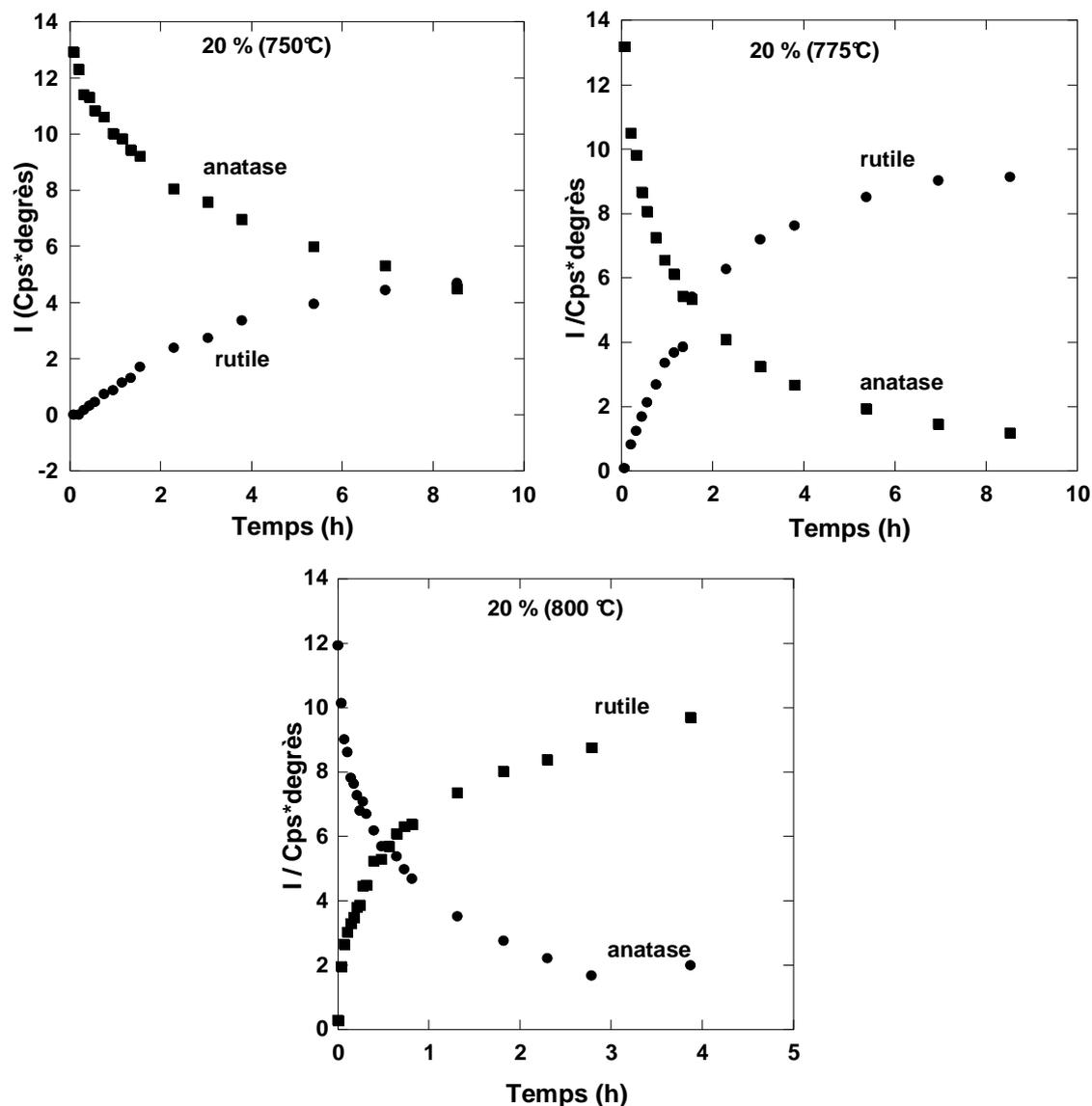


Figure 67 : Variation de I_a et I_r en fonction du temps et de la température de la transition anatase-rutile ; pour 20% $Cr_2O_3-TiO_2$

4.2.1.1. Etude cinétique de la variation de la taille des cristallites

Après avoir vu (chapitre III) que la montée en température crée un frittage de la phase anatase et n'influe pas sur la taille des cristallites de la phase rutile, nous avons essayé de voir l'effet du temps de chauffage sur la taille des cristallites. Nous avons calculé les tailles des cristallites en fonction du temps de l'échantillon 5% $Cr_xO_y-TiO_2$ chauffé à 800 °C. Les résultats trouvés (Figure 10), montrent que :

- dans le cas de l'anatase : la taille des cristallites augmente en fonction du temps.
- dans le cas de la rutile : la taille des cristallites reste pratiquement constante en fonction du temps.

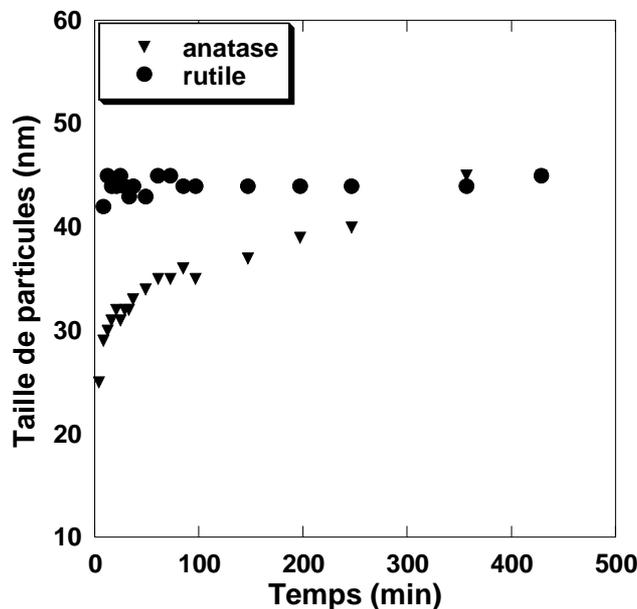


Figure 68: Variation de la taille en fonction du temps ; ($5\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$, $T= 800 \text{ }^\circ\text{C}$)

4.2.2. Etude cinétique de l'effet du vanadium sur la transition

Pour les échantillons $X\% \text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$, nous avons travaillé uniquement avec l'échantillon contenant le plus fort pourcentage en vanadium $20\% \text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$. Après avoir constaté que les échantillons dopés par le vanadium ($> 5 \%$) possèdent un pouvoir accélérateur de la transition anatase-rutile (chapitre III), nous nous sommes intéressés à la cinétique de la transition afin de déterminer la température de la transformation totale. Les températures choisies de l'échantillon $20\% \text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ sont inférieures à celles de TiO_2 (Tableau 5). Les différents diffractogrammes de variation des deux phases anatase et rutile en fonction du temps de l'échantillon $20\% \text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ sont représentés dans les figures (11 et 12).

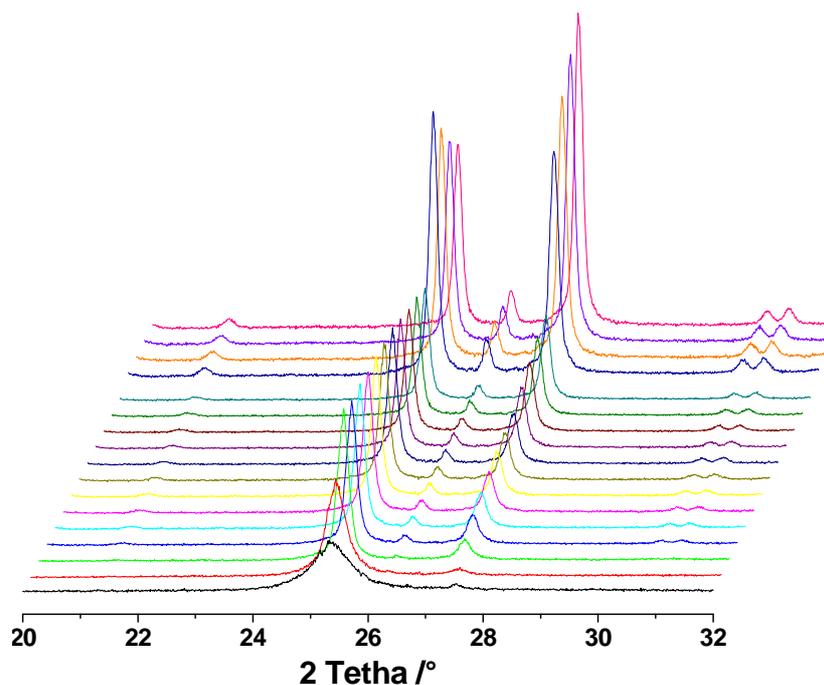


Figure 69 : Diffratogrammes de l'échantillon 20% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ à 575 °C en fonction du temps

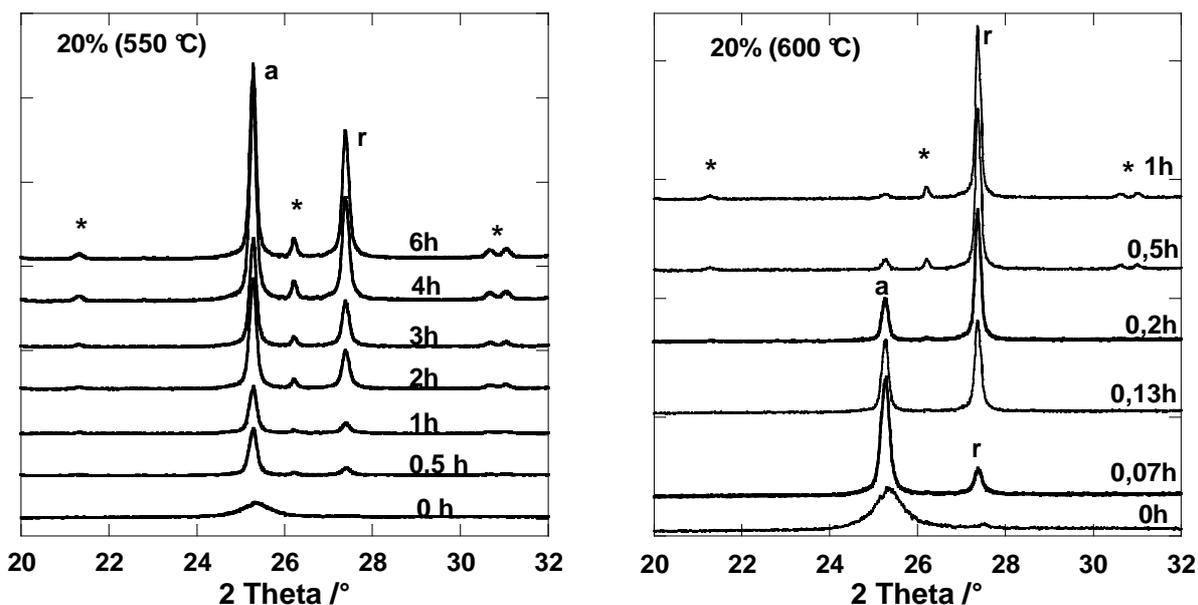


Figure 70 : Diffractogrammes de la transition anatase-rutile en fonction du temps pour 20% $\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$; a : anatase ; r : rutile ; * : V_2O_5

Nous remarquons que la transition de la phase anatase en rutile a lieu dès les premières minutes du chauffage à 575 °C, à l'opposé du cas de TiO_2 non dopé où la phase rutile apparaît vers 600 °C. La comparaison des deux figures (5 et 11), montre bien que dans le cas du matériau dopé par le vanadium il y a une accélération de la transformation anatase-rutile. Ainsi, après seulement 1h de traitement à 550 °C il y a apparition de la phase rutile. Au bout de 6 h de traitement la transformation de la phase anatase en rutile atteint 30-40 %. En traitant

l'échantillon à 600 °C, la transformation est quasi-totale au bout de 1 h seulement contrairement à TiO_2 non dopé et traité à 650 °C (6 h) échantillon pour lequel la phase anatase persiste encore. La phase cristalline d'oxyde de vanadium V_2O_5 apparaît après l'apparition de la phase rutile et après 30 min de traitement.

Pour bien étudier et voir l'évolution de la transition anatase-rutile en fonction du temps, nous avons traduit les diffractogrammes de la Figure 12 en courbes représentant la variation des deux fractions, anatase et rutile, en fonction du temps pour chaque température. Nous avons calculé les variations des surfaces intégrées de l'anatase (101) et du rutile (110) en fonction du temps. Les variations des surfaces intégrées de l'anatase (Ia) et de la rutile (Ir) en fonction du temps sont résumées dans la Figure 13.

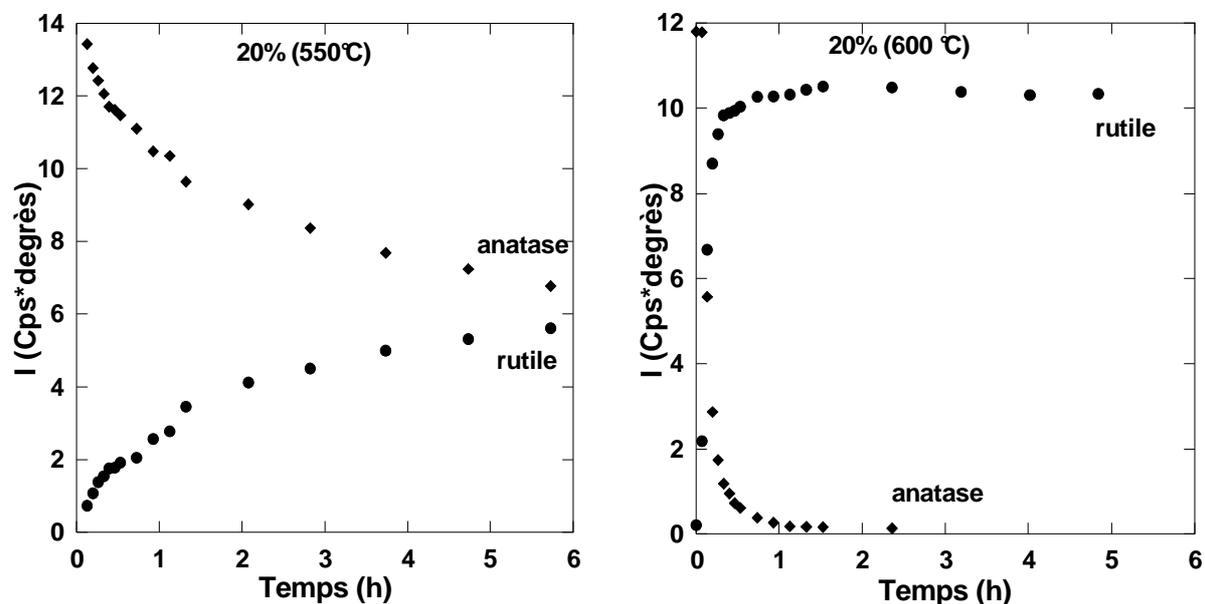


Figure 71 : Variation de la transformation anatase-rutile en fonction du temps et de la température pour l'échantillon $20\%V_xO_y\text{-TiO}_2$.

Nous remarquons bien qu'à 600 °C la vitesse de la transformation est très rapide et on atteint 100 % de rutile après un temps court. Par contre à 550 °C et après 5 h de réaction nous observons moins de 50 % de transformation. Donc la température de la transformation totale de l'anatase en rutile est réduite et passe de 650-700 °C pour TiO_2 à 550-600 °C en présence du vanadium. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Pierre Courtine [67].

4.3. Calcul de l'ordre de la transition

En se référant à ce qui a été écrit précédemment, l'ordre de la transition peut être calculé par des calculs basés sur les données expérimentales soit en utilisant les équations de la cinétique (méthodes classiques) soit en utilisant les modèles théoriques.

4.3.1. Calcul de l'ordre cinétique de la transition par la méthode classique

D'après les résultats obtenus précédemment, nous avons essayé de déterminer l'ordre de la transition anatase-rutile. Nous avons supposé que cette transition est du premier ordre selon l'équation suivante :



$$dn(A)/n(A) = kdt \Rightarrow \ln I_A = kt \quad (5)$$

avec k : constante de vitesse ; I : surface intégrée.

La représentation de la variation Ln I (formation de rutile ou transformation de l'anatase) en fonction du temps nous a donné une droite (Figure 14).

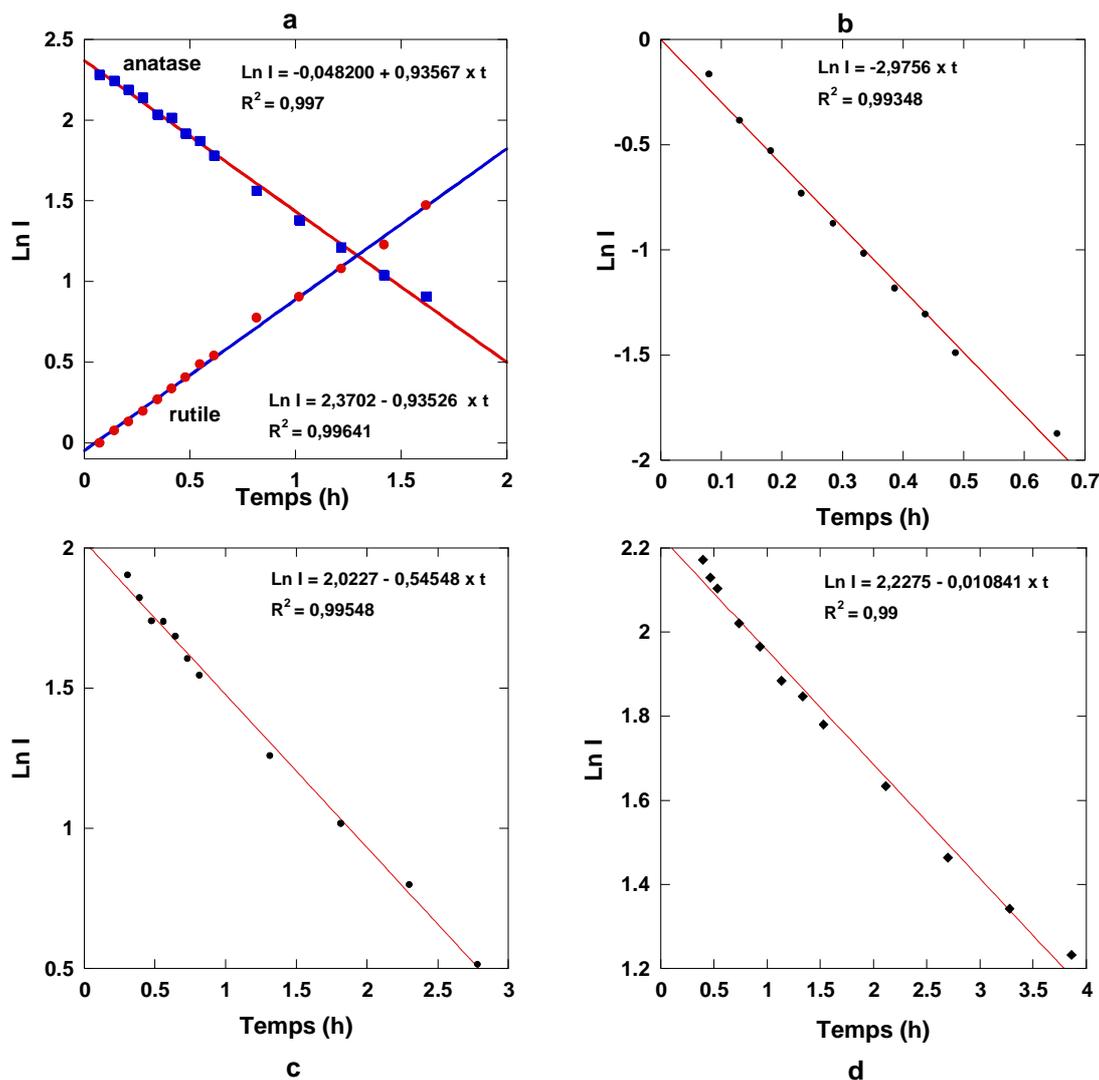


Figure 72 : Variation de $\text{Ln}(I)$ (I_r et I_a) en fonction du temps
(a : TiO_2 (650°C) ; b : $5\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ (800°C) ; c : $20\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ (800°C) ; d : $20\% \text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ (550°C))

Ce résultat confirme que cette transition est l'ordre 1. Nous signalons aussi que l'ajout du chrome ou du vanadium n'a pas d'influence détectable sur l'ordre de la transition. Nous pouvons dire que la nature du dopant influe sur la vitesse de la transition mais pas sur son ordre. Plusieurs études de la transition anatase-rutile ont permis de déterminer l'ordre de cette transition [19, 21, 31, 68], majoritairement en utilisant la trempe des échantillons ; après un temps déterminé l'échantillon est refroidi brusquement puis analysé par DRX à température ambiante. Par contre dans notre travail nous avons suivi la cinétique de la transition in situ ; dès que la température voulue est atteinte le diffractomètre enregistre les diffractogrammes en fonction du temps.

4.3.2. Calcul de l'ordre de la transition par le model d'Avrami

P.S. Ha et coll. ont étudié l'effet du lavage par alcool (éthanol/butanol) sur la transition anatase-rutile. Les échantillons ont été préparés par la méthode de coprécipitation. Les mesures par DRX ont été réalisées sur les échantillons calcinés à différentes températures pendant 1 h. Dans cette étude l'ordre de la transition a été déterminé en utilisant l'équation d'Avrami [68]. Cette équation est un modèle théorique de calcul sous la forme suivante :

$$\text{Ln}[-\text{Ln}(1-W_r)] = n \text{Ln}(t) + \text{Ln}(k) \quad (6)$$

$$W_r = [1 + 0.8I_a / I_r]^{-1} \quad (7)$$

Avec I_r et I_a représentent respectivement la surface intégrée des pics de diffraction de la phase rutile (110) et de la phase anatase (101), " W_r " est la fraction de la phase rutile calculée à partir de l'équation (7), " t " est le temps de chauffage, " n " est l'ordre cinétique de la transition et " k " représente la constante cinétique de la transition.

Dans notre travail et à titre de comparaison, nous avons aussi essayé d'utiliser l'équation d'Avrami pour le calcul de l'ordre de la cinétique. Pour trois différents échantillons (TiO_2 , 5% Cr_xO_y - TiO_2 et 20% Cr_xO_y - TiO_2) la représentation de la variation de $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-W_r)]$ en fonction de $\text{Ln}(t)$ est donnée par la Figure 15.

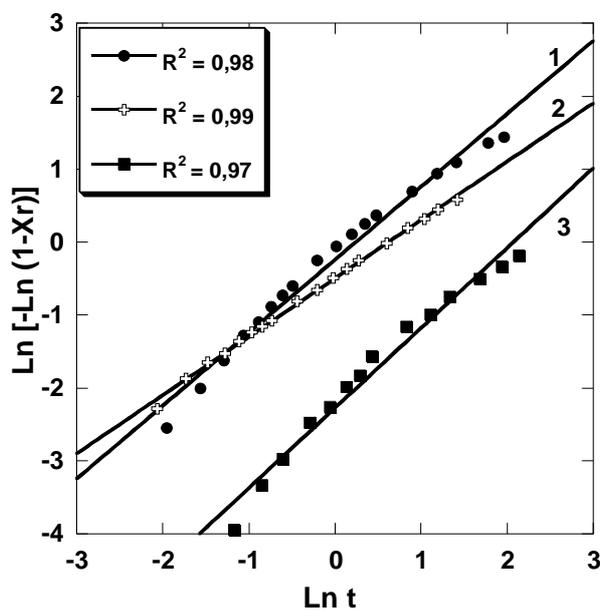


Figure 73 : Courbe d'Avrami; 1: TiO_2 ; 2 : 5%Cr et 3 : 20%Cr respectivement à 650°C, 750°C et 750°C.

Nous avons obtenu $n = 1, 0,80$ et $1,09$ respectivement pour TiO_2 , 5% Cr_xO_y - TiO_2 et 20% Cr_xO_y - TiO_2 ; donc nous pouvons dire que la transition anatase-rutile présente bien une cinétique du premier ordre.

Les valeurs de l'ordre et de la constante de vitesse sont résumées dans le Tableau 6. Nous remarquons qu'il y a une légère diminution de la constante de vitesse en passant de 0 % à 5 % de Cr et une diminution considérable en passant de 5 % à 20 % de Cr et cela malgré une différence de 100 °C de température entre le TiO_2 et les échantillons dopés en chrome. Ce résultat confirme bien ce que nous avons constaté précédemment ; la présence du chrome fait retarder la transition anatase-rutile.

Tableau 32 : Ordre et constante de vitesse en appliquant le model d'Avrami

Echantillon	Température (°C)	Ordre (n)	k (h^{-1})
TiO_2	650	1	0,78
5% $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$	750	0,80	0,60
20% $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$	750	1,09	0,10

4.4. Calcul de l'énergie d'activation de la transition

Après avoir déterminé l'ordre de la transition, nous avons étudié l'effet du chrome et du vanadium sur l'énergie d'activation de la transformation de la phase anatase en rutile.

Lors de ce travail, nous avons remarqué que pour tous les échantillons analysés il y a absence de la phase brookite et présence uniquement des phases anatase et rutile. L'énergie d'activation apparente pour la transition anatase-rutile a été calculée en considérant que la constante cinétique (k) obéit à la loi d'Arrhenius comme suit :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

Avec k = constante de cinétique ; E_a = l'énergie d'activation ; T = température ; R = constante des gaz parfaits ; A = facteur de fréquence (pré-exponentiel).

L'intégration de l'équation (8) nous donne :

$$\text{Ln}k = \text{Ln}A - \left(\frac{E_a}{R}\right) \times \frac{1}{T} \quad (9)$$

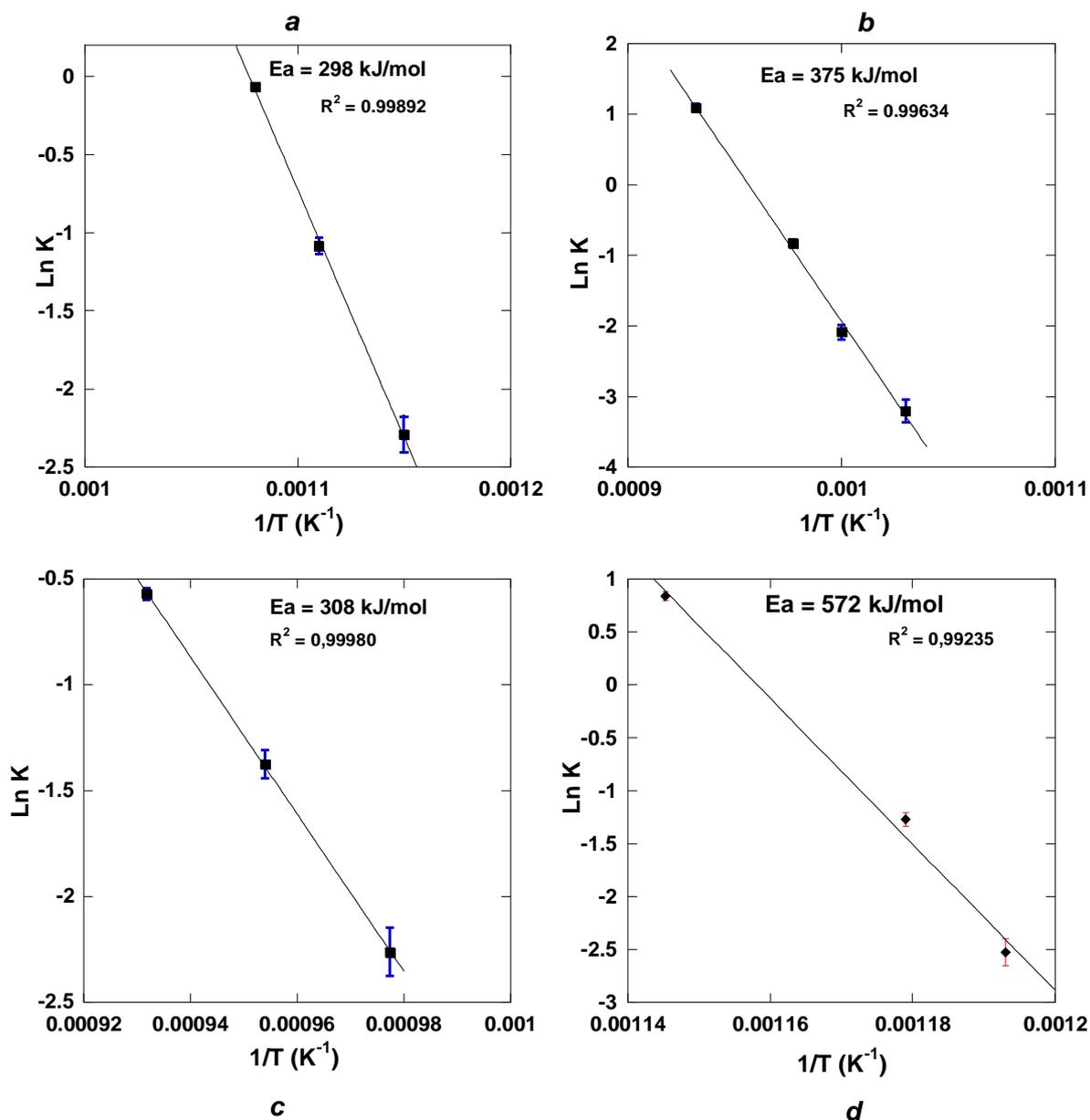


Figure 74: Energie d'activation E_a des échantillons
(a : TiO_2 ; b : $5\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$; c : $20\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$; d : $20\% \text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$)

Il faut signaler que tous les calculs des fractions des deux phases, les surfaces intégrées et ceux des équations ont été faites sans utilisation des calculs numériques. La représentation de $\ln k$ en fonction de $1/T$ (équation 9) nous a permis d'avoir les énergies d'activation des différents échantillons (Figure 16). Les valeurs des énergies d'activation apparentes sont regroupées dans le Tableau 7. Nous remarquons que les valeurs de l'énergie d'activation augmentent ainsi que celles du facteur de préexponentiel en passant de 0%Cr à 5%Cr. Dans le cas de 20%Cr la valeur de l'énergie est pratiquement égale à celle du TiO_2 non dopé. Par ailleurs, nous remarquons que la présence du vanadium augmente l'énergie

d'activation de la transition par rapport à TiO₂ seul. Les mêmes résultats ont été signalé par Mackenzie lors de son étude de la transition anatase-rutile en présence des ions CuO et Fe₂O₃ [33]. Nous pouvons dire que l'utilisation du chrome ou du vanadium comme dopant de TiO₂ augmente l'énergie d'activation de la transformation anatase-rutile. Cette augmentation de l'énergie d'activation est due en fait à la diffusion des ions du chrome ou du vanadium dans la maille de l'oxyde de titane ou à la formation de lacunes anioniques et à des régions constituées d'une seconde phase de titane.

Tableau 33 : valeurs des énergies d'activation et des facteurs préexponentiels des échantillons.

Echantillon	Ea (kJ / mol)	A (t ⁻¹)	SD Ea (kJ / mol)
0 %	298	7x10 ¹⁶	10
5 % Cr	375	298x10 ¹⁶	10
20 % Cr	308	0,06x10 ¹⁶	18
20 % V	572	4,22x10 ³⁴	50

5. Conclusion

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié l'influence des deux dopants (Cr et V) sur la transition anatase-rutile, la cinétique de la transition (vitesse et ordre) et sur l'énergie d'activation. Il est à noter que les mesures ont été effectuées par analyse DRX in situ. Les résultats trouvés nous permettent ainsi de conclure que :

- la température de la transformation complète de la phase anatase en rutile est entre 650-700 °C pour TiO₂ non dopé,
- les échantillons dopés en chrome retardent la transition anatase-rutile,
- la température de la transformation augmente en fonction de la teneur du chrome et varie entre 750 °C et 800 °C,
- les échantillons dopés en vanadium accélèrent la transition anatase-rutile,
- la température de la transformation diminue en fonction de la teneur du vanadium. On peut atteindre 100% de transformation seulement à 550-600°C.
- la cinétique de la transformation est étudiée par deux méthodes différentes ; la méthode directe et en utilisant le modèle d'Avrami. Ces deux méthodes ont montré que la cinétique est d'ordre 1.

- l'ajout des dopants augmente l'énergie d'activation de la transition ainsi que le facteur préexponentiel.

6. Références bibliographiques

- [1]. B. M. Reddy; B. Chowdhury, et al., *Applied Catalysis A: General* 2001. **211**: (1), 19-30.
- [2]. B. Y. Jibril; N. O. Elbashir, et al., *Chemical Engineering and Processing* 2005. **44**: (8), 835-840.
- [3]. L. Courthéoux; F. Popa, et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004. **350**, 113-119.
- [4]. D. Habel; J. B. Stelzer, et al., *Journal of the European Ceramic Society* 2006. **26**, 3287–3294.
- [5]. A. Bellifa; D. Lahcene, et al., *Applied Catalysis A: General* 2006. **305**: (1), 1-6.
- [6]. B. Grzmil; M. Rabe, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. **46**: (4), 1018-1024.
- [7]. R. Arroyo; G. Cordoba, et al., *Materials Letters* 2002. **54**: (5-6), 397-402.
- [8]. K. R. Zhu; M. S. Zhang, et al., *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* 2005. **A403**: (1-2), 87-93.
- [9]. N. Wetchakun; S. Phanichphant, *Current Applied Physics* 2008. **8**, 343–346.
- [10]. E. Setiawati; K. Kawano, *Journal of Alloys and Compounds* 2008. **451**: (1-2), 293-296.
- [11]. K. Yu; J. Zhao, et al., *Materials Letters* 2005. **59**: (19-20), 2515-2518.
- [12]. S. L. Isley; R. L. Penn, *J. Phys. Chem. B* 2006. **110**: (31), 15134-15139.
- [13]. H.-I. Hsiang; S.-C. Lin, *Materials Chemistry and Physics* 2006. **95**: (2-3), 275-279.
- [14]. S. C. Pillai; P. Periyat, et al., *J. Phys. Chem. C* 2007. **111**: (4), 1605-1611.
- [15]. D. J. Reidy; J. D. Holmes, et al., *Journal of Materials Chemistry* 2005. **15**: (34), 3494-3500.
- [16]. P. Baltazar; V. H. Lara, et al., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2006. **37**: (2), 129-133.
- [17]. D. J. Reidy; J. D. Holmes, et al., *Journal of the European Ceramic Society* 2006. **26**: (9), 1527-1534.
- [18]. C. Wang; Q. Li, et al., *Materials Letters* 2004. **58**: (9), 1424-1426.
- [19]. T. Sreethawong; Y. Suzuki, et al., *Journal of Solid State Chemistry* 2005. **178**: (1), 329-338.
- [20]. R. K. Wahi; W. W. Yu, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005. **242**: (1-2), 48-56.

- [21]. C. N. R. Rao; S. R. Yoganarasimhan, et al., *Transactions of the Faraday Society* 1961. **57**, 504-10.
- [22]. A. Suzuki; Y. Kotera, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1962. **35**, 1353-7.
- [23]. R. D. Shannon; J. A. Pask, *Journal of the American Ceramic Society* 1965. **48**: (8), 391-398.
- [24]. H. Zhang; J. F. Banfield, *Journal of Physical Chemistry B* 2000. **104**: (15), 3481-3487.
- [25]. M. P. Finnegan; H. Zhang, et al., *Journal of Physical Chemistry C* 2007. **111**, 1962-1968.
- [26]. A. Navrotsky, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2007. **39**: (1), 1-9.
- [27]. R. R. Bacsa; M. Graetzel, *Journal of the American Ceramic Society* 1996. **79**: (2), 2185-2188.
- [28]. H. I. Hsiang; S. C. Lin, *Ceramics International* 2008. **34**: (3), 557-561.
- [29]. H. Zhang; J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. C* 2007. **111**: (18), 6621-6629.
- [30]. H. Zhang; J. F. Banfield, *Chemistry of Materials* 2002. **14**: (10), 4145-4154.
- [31]. H. Zhang; J. F. Banfield, *American Mineralogist* 1999. **84**: (4), 528-535.
- [32]. H. J. Höfler; R. S. Averbach, *Scripta Metallurgica et Materialia* 1990. **24**: (12), 2401-2406.
- [33]. K. J. D. MacKenzie, *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* 1975. **74**: (3), 77-84.
- [34]. H. Zhang; J. F. Banfield, *Journal of Materials Research* 2000. **15**: (2), 437-448.
- [35]. Q. Zhang; L. Gao, et al., *Journal of the European Ceramic Society* 2000. **20**: (12), 2153-2158.
- [36]. Y. Iida; S. Ozaki, *Journal of the American Ceramic Society* 1961. **44**, 120-127.
- [37]. W. F. Sullivan; J. R. Coleman, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1962. **24**: (6), 645-661.
- [38]. K. J. D. MacKenzie, *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* 1975. **74**: (2), 29-34.
- [39]. K. J. D. MacKenzie, *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* 1975. **74**: (4), 121-125.
- [40]. K. J. D. MacKenzie, *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* 1975. **74**: (4), 127-134.
- [41]. A. Vejux; P. Courtine, *Journal of Solid State Chemistry* 1978. **23**: (1-2), 93-103.
- [42]. P. Courtine; A. Vejux, et al., *C. R. Acad. Sc. Paris* 1978. **286**, 135-137.
- [43]. S. Hishita; I. Mutoh, et al., *Ceramics International* 1983. **9**: (2).

- [44]. R. Debnath; J. Chaudhuri, *Journal of Materials Research* 1992. **7**: (12), 3348-3351.
- [45]. F. C. Gennari; D. M. Pasquevich, *Journal of Materials Science* 1998. **33**, 1571-1578.
- [46]. J. P. Balikdjian; A. Davidson, et al., *J. Phys. Chem. B* 2000. **104**: (38), 8931-8939.
- [47]. S. A. Borkar; S. R. Dharwadkar, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2004. **78**, 761-767.
- [48]. R. S.; M. D. P.N., *British Ceramic Transactions* 2004. **103**: (1), 23-28.
- [49]. H. E. Chao; Y. U. Yun, et al., *Journal of the European Ceramic Society* 2003. **23**: (9), 1457-1464.
- [50]. S.Riyas; G. Krishnan, et al., *Advanced in Applied Ceramics* 2007. **106**: (5), 255-264.
- [51]. A. A. Gribb; J. F. Banfield, *American Mineralogist* 1997. **82**: (7-8), 717-728.
- [52]. X. Z. Ding; X. H. Liu, *Journal of Materials Research* 1998. **13**: (9), 2556-2559.
- [53]. W. Li; C. Ni, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 2004. **96**: (11), 6663-6668.
- [54]. R.-B. Zhang, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2005. **351**: (24-26), 2129-2132.
- [55]. H. Zhang; J. F. Banfield, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1998. **481**: (Phase Transformations and Systems Driven Far from Equilibrium), 619-624.
- [56]. K. Yoo; H. Choi, et al., *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* 2004. (17), 2000-2001.
- [57]. K. J. D. MacKenzie, *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* 1975. **74**: (2), 29-34.
- [58]. R. L. N. Sastry, *Indian Journal of Chemistry* 1965. **3**: (9), 414-415.
- [59]. E. F. Heald; C. W. Weiss, *American Mineralogist* 1972. **57**, 10-23.
- [60]. Y. Hu; H.-L. Tsai, et al., *Materials Science and Engineering A* 2003. **344**: (1-2), 209-214.
- [61]. H. C. 6.0, *Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation*. 2006. **1/2**.
- [62]. D. R. Stall, *Joint Army-Navy-Air Force-ARPA-NASA Thermochemical Working Group* 1996.
- [63]. K. A. Farrell, *Thèse de doctorat* 2001.
- [64]. M. Chichina; M. Tichy, *WDS'05 Proceedings of Contributed Papers* 2005. **Part II**, 325-331.
- [65]. W. D. KINGERY; H. K. BOWEN, et al., *Introduction to ceramics* 1976. **2nd Edition John Wiley and Sons**.
- [66]. S. S.-D. Kanthal, *Sandvik Materials Technology (Catalogue 6-B-2-3 8-03 3000)*, 7.

[67]. P. Courtine; A. Vejux, *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques* 1978. **286**: (4), 135-7.

[68]. P. S. Ha; H.-J. Youn, et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 2000. **223**: (1), 16-20.

CHAPITRE VI

Tests catalytiques

1. Introduction

Dans cette partie de notre travail, nous avons essayé de tester les performances catalytiques de nos matériaux préparés et caractérisés. Nous avons travaillé sur la réaction d'oxydation du cyclohexane qui conduit au mélange «cyclohexanol-cyclohexanone « olone » (base du nylon 6-6) [1-10].

2. Oxydation du cyclohexane

En général, la réaction d'oxydation du cyclohexane se fait par action d'un oxydant sur le cyclohexane en présence d'un catalyseur. L'objectif pour l'étude de cette réaction est de synthétiser le mélange olone (cyclohexanol + cyclohexanone) comme produit majoritaire de la réaction. Les réactions d'oxydation du cyclohexane ont été effectuées en utilisant deux oxydants à savoir l'eau oxygénée H_2O_2 (Prolabo, 30 % masse) et l'hydroperoxyde de tertio-butyle TBHP (Aldrich, 70 % masse). Le montage utilisé pour effectuer cette réaction est représenté Figure 1.

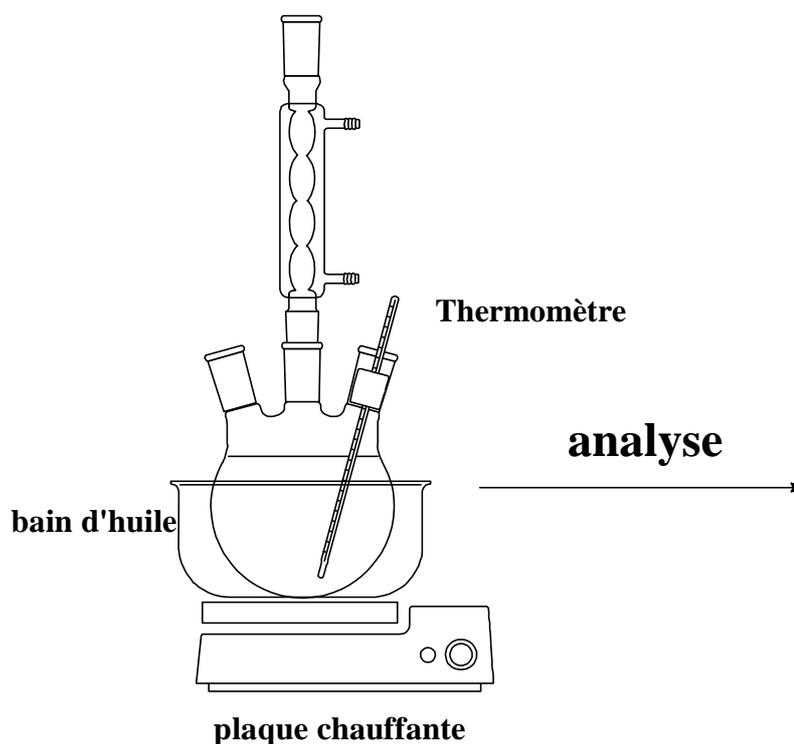


Figure 75 : Schéma du montage de la réaction

Dans un ballon tricol placé dans un bain d'eau (ou d'huile) muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit le cyclohexane, l'oxydant, le solvant. Une quantité de

catalyseur est ensuite ajoutée au début du reflux qui marque le temps zéro de la réaction. La température de reflux est autour de 70 °C. Au cours de la réaction, nous avons réalisé des prélèvements en fonction du temps ce qui nous a permis de suivre la cinétique de la réaction.

2.1. Conditions opératoires

2.1.1. H_2O_2 comme oxydant

Dans le cas de l'eau oxygénée, nous mélangeons le cyclohexane et H_2O_2 directement dans le réacteur ce qui nous donne deux phases non miscibles ; les prélèvements se font à partir des deux phases présentes. La phase aqueuse est dosée par la méthode iodométrique [11] et la phase organique est analysée par chromatographie en phase gazeuse CPG. Comme l'oxydant H_2O_2 peut endommager la colonne, il faut au préalable s'assurer que les prélèvements, à analyser par CPG, sont pris uniquement de la phase organique qui ne contient pas de H_2O_2 .

Dans cette étude nous avons essayé de voir l'effet du solvant sur la conversion ; pour cela nous avons utilisé des solvants tels que le méthanol, l'acide acétique, l'acétone et l'acétonitrile sous les mêmes conditions de la réaction. En outre, l'influence de différents initiateurs (cyclohexanol, cyclohexanone, acétone et acétaldéhyde) a été aussi étudiée.

2.1.2. TBHP comme oxydant

Dans le cas de l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) ; nous mélangeons du cyclohexane et du TBHP pendant toute une nuit, ensuite nous séparons la phase organique de la phase aqueuse par décantation. La séparation des deux phases est assurée par saturation de la phase aqueuse et cela en ajoutant du NaCl (relargage de la phase aqueuse). La phase organique (cyclohexane + TBHP) obtenue est par la suite utilisée dans le mélange réactionnel. La phase aqueuse est ensuite titrée par iodométrie [11] pour connaître la quantité ou le pourcentage de TBHP qui passe dans le cyclohexane. Nous avons testé tous les oxydes mixtes déjà préparés et caractérisés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane.

Le TBHP étant un oxydant fort, il peut détruire la colonne de chromatographie, pour éviter cette réaction, nous avons utilisé la triphénylphosphine (TPP) afin de le transformer en alcool (Figure 2). La solution de TPP est préparée en mélangeant un excès de TPP (2-3 g, 8 mmol) dans 25 ml d'acétonitrile. Au cours de la réaction et après chaque prélèvement de 0,1 ml du mélange réactionnel on y ajoute 0,5 ml de la solution de TPP. Le TPP va réagir avec le TBHP pour former le tertiobutanol (TB) $((CH_3)_3COH)$; il faut environ 25 minutes pour que la

réaction entre TPP et TBHP se fasse tout en mélangeant à l'aide d'un agitateur mécanique. Le TBHP réduit en alcool n'a pas d'effet sur la colonne.

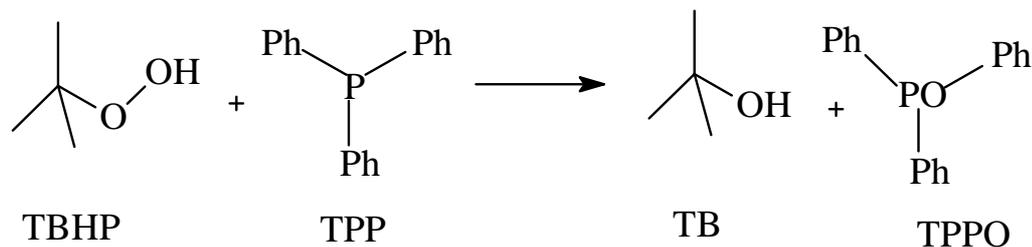


Figure 76 : Formation du tertiobutanol à partir du TBHP

2.1.3. Analyse des produits

L'analyse des produits se fait par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par titrage volumétrique (iodométrie).

2.1.3.1. Analyse par CPG

L'analyse par chromatographie est une technique qui permet la séparation des composés gazeux et permet ainsi l'analyse de mélanges éventuellement très complexes. La chromatographie en phase gazeuse est basée sur le principe du passage de la phase mobile dans une colonne renfermant la phase stationnaire. La phase mobile est en général un gaz (He, N₂, H₂ ou Ar), appelé gaz vecteur, qui balaie en permanence la colonne. Les échantillons (liquide) à analyser sont introduits en tête de la colonne par l'intermédiaire d'une micro seringue à travers le septum, pour se trouver ensuite dans l'injecteur. Ce dernier est traversé par le gaz vecteur à une température appropriée pour volatiliser les échantillons. Ces derniers sont emportés par le gaz vecteur à travers la colonne et sont séparés les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps pour sortir de la colonne ; ce temps est appelé "temps de rétention". Par conséquent les composés sortent les uns après les autres au sein de la phase mobile. A la sortie de la colonne, les composés seront détectés par un détecteur qui envoie le signal électronique vers un logiciel qui donnera les courbes de chaque pic en fonction de leur intensité. L'ensemble des pics constitue le chromatogramme.

Nous avons travaillé avec deux appareils : Varian CPG 3800 (LACCO-Poitiers) (Figure 3) et Shimadzu GC-14 B (LCSCO-Tlemcen). Le chromatographe Varian CPG 3800 est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et piloté par un logiciel Varian Star. Les conditions d'analyse en utilisant Varian CPG 3800 sont répertoriées dans le Tableau 1.

Tableau 34 : Conditions d'analyse en CPG 3800 (Varian)

Température de l'injecteur	270 °C
Colonne	CP-Wax 52 CB
Température de la colonne	100 °C à 150 °C (5°C/min)
Gaz vecteur (pression)	H ₂ (6,4 psi soit 44,14 KPa)
Température du détecteur FID	300 °C
Split ratio	10

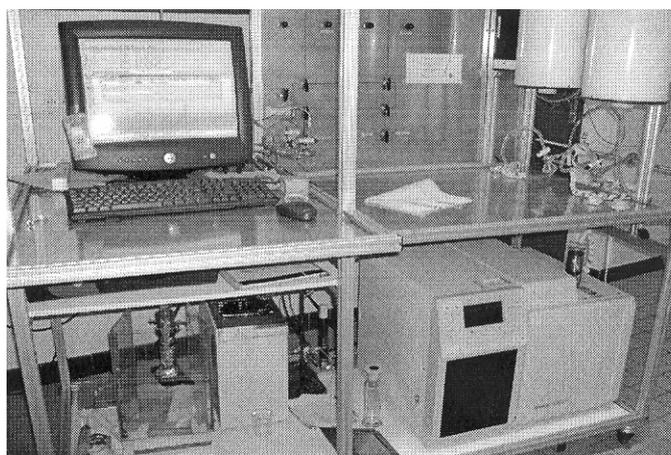


Figure 77 : Photo du chromatographe Varian CPG 3800

Par ailleurs, le chromatographe SCHIMADZU GC-14B est équipé d'une colonne Apiezon L (10 % sur Chromosorb P UNDMCS) de longueur 180 cm et d'un détecteur FID. Le chromatographe est couplé à un intégrateur SCHIMADZU C-8A. Le gaz vecteur utilisé est N₂. Les analyses sont faites dans les conditions mentionnées dans le Tableau 2.

Tableau 35 : Conditions d'analyse en CPG GC-14B (SCHIMADZU)

Température de l'injecteur	250 °C
Colonne	Apiezon L
Température de la colonne	100 °C
Gaz vecteur (pression)	N ₂ (120 KPa)
Température du détecteur FID	250 °C

2.1.3.2. Etalonnage de la CPG

L'étalonnage de la CPG consiste à déterminer les coefficients de réponse des différents réactifs et produits de la réaction. Pour cela, nous avons préparé des mélanges de

compositions différentes et connues des produits et réactifs dont nous avons besoin dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. Dans les mélanges nous avons, le cyclohexane, le cyclohexanol, la cyclohexanone et l'étalon interne de concentration fixe dans le mélange pour avoir la même erreur relative. Signalons aussi, qu'il faut bien s'assurer que le temps de rétention de l'étalon interne soit différent de tous les temps de rétention des autres réactifs et produits afin de calculer son aire et sa concentration. La colonne utilisée sépare bien les constituants du mélange cités ci-dessus et il est facile de déterminer les surfaces de chaque pic.

L'étalonnage est basée sur l'utilisation des aires et des concentrations des réactifs et produits. La relation entre l'aire du pic et la concentration est donnée par l'équation suivante : $A = \lambda \times C$; avec A = l'aire du pic, λ = coefficient de réponse et C = la concentration (réactif ou produit). Par exemple, si nous utilisons un réactif (x) et un étalon interne, nous aurons les équations (1) et (2) suivantes :

$$A_x = \lambda_x \times C_x \quad (1)$$

$$A_{\text{étalon}} = \lambda_{\text{étalon}} \times C_{\text{étalon}} \quad (2)$$

Si nous divisons l'équation (1) par l'équation (2) nous obtiendrons l'équation (3)

$$A_x / A_{\text{étalon}} = \frac{\lambda_x}{\lambda_{\text{étalon}}} \times \frac{C_x}{C_{\text{étalon}}} \quad (3)$$

$$\text{Posons, } \frac{\lambda_x}{\lambda_{\text{étalon}}} = \alpha$$

$$\text{L'équation (3) devient } A_x / A_{\text{étalon}} = \frac{C_x}{C_{\text{étalon}}} \times \alpha \quad (4)$$

$$\text{Soit } C_x = \alpha \times C_{\text{étalon}} \times A_x / A_{\text{étalon}} \quad (5)$$

Si on trace $A_x / A_{\text{étalon}} = f\left(\frac{C_x}{C_{\text{étalon}}}\right)$ on obtient une droite de pente égale à α et qui

représente le rapport des coefficients de réponse entre le réactif et l'étalon interne utilisé. De cette manière nous pouvons déterminer tous les rapports des coefficients de réponse de tous les réactifs et produits de la réaction. Pour déterminer la concentration d'un réactif ou d'un produit (x) il suffit d'appliquer l'équation (5).

2.1.3.3. Analyse iodométrique

Cette méthode nous permet de connaître la quantité d'oxydant ainsi que sa concentration dans la phase organique. L'analyse iodométrique fait intervenir les étapes suivantes :

- Dans un erlenmeyer, on introduit 1g d'iodure de potassium (KI) dans un volume de 10 ml d'eau distillée (solution A).
- On prélève 0,5 ml de la phase aqueuse après décantation et on la verse dans un bécher ; on y introduit 10 ml d'eau distillée. Ensuite on y ajoute 10 ml d'eau distillée et 5 ml d'acide sulfurique concentré (solution B).
- On prélève 0,5 ml de la solution (B) que l'on rajoute à la solution (A).
- Enfin on dose cette dernière solution avec du thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Après le dosage iodométrique, nous avons trouvé que le TBHP passe quantitativement (90 %) de la phase aqueuse à la phase organique.

La phase organique récupérée a été mise avec le solvant dans un ballon tricol sous agitation magnétique. Une fois le reflux atteint (70 °C), nous ajoutons une quantité de catalyseur et nous déclenchons le chronomètre ; c'est le temps t_0 de la réaction.

2.1.4. Effet du rapport entre l'oxydant et le réactif

Le rapport molaire entre le réactif et l'oxydant joue un rôle important dans ce type de réaction. Les résultats trouvés par E.L. Pires et coll. [12], ont montré que la conversion ainsi que le mélange olone augmentent avec la quantité de TBHP ajoutée allant de 4 à 25 mmol. Pour cette raison, nous avons essayé de voir l'effet du rapport molaire entre l'oxydant (TBHP) et le réactif (cyclohexane). Soit n_1 et n_2 les nombres de moles respectivement de TBHP et de cyclohexane, et n la valeur du rapport molaire tel que : $n = n_1 / n_2$. Nous avons étudié l'effet du rapport molaire sans et avec présence du solvant.

Nous avons réalisé deux manipulations en utilisant l'oxyde mixte 20% Cr_xO_y - TiO_2 (0,05 g) sans utiliser de solvant, sous pression atmosphérique et à une température de l'ordre de 70 °C. Nous avons calculé le nombre de moles du mélange olone dans chaque réaction en faisant varier le rapport molaire $n = 1, 3$. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

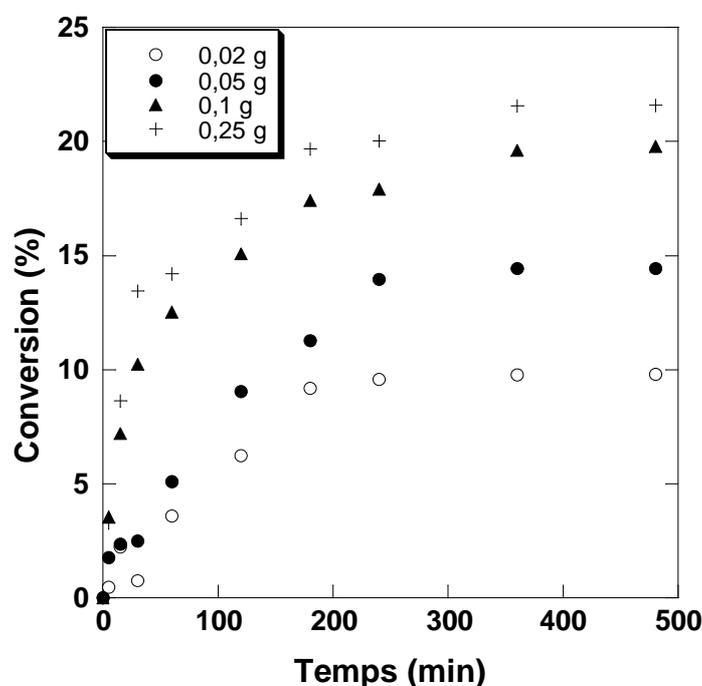
Nous remarquons bien que la quantité du mélange olone dépend de la quantité de l'oxydant ajoutée. Cette quantité du mélange olone formée n'est pas proportionnelle à la quantité de l'oxydant ajoutée. Bien que la quantité de l'oxydant soit multipliée par trois, la quantité du mélange olone passe de 5 à 8 mmol. Pour la suite, nous avons choisi de travailler avec le rapport 1.

Tableau 36: Quantité du mélange olone en fonction du rapport molaire "n"

TBHP (mmol)	50	50
Cyclohexane (mmol)	50	17
Rapport molaire (n)	1	3
Cy-ol : Cy-one (mmol)	3,2 : 1,9	5 : 3
olone (mmol)	5	8

2.1.5 Effet de la masse de l'oxyde simple TiO_2

Afin de connaître l'effet de l'oxyde simple et de déterminer la masse optimale du catalyseur, nous avons testé l'oxyde de titane (anatase) avec différentes masses. La réaction a été réalisée en utilisant l'acétonitrile comme solvant et en chauffant à 70 °C.

Figure 78 : Effet de masse de TiO_2 (anatase) sur la conversion du cyclohexane

C_6H_{12} (60 mmol), TBHP (60 mmol), solvant : acétonitrile (50 ml), $T = 70$ °C, $t = 8$ h

D'après la Figure 4, nous remarquons que l'oxyde simple TiO_2 (anatase) possède un effet catalytique sur la réaction d'oxydation du cyclohexane en présence du TBHP comme oxydant. Nous remarquons que, plus la masse de l'oxyde simple TiO_2 mise en réaction augmente plus la conversion augmente. L'évolution de la conversion pour chaque masse suit un régime cinétique. La conversion, après 8 h de réaction, est de 10 %, 14 %, 20 % et 22 % respectivement pour 0,02 g, 0,05 g, 0,1g et 0,25 g de TiO_2 . Les quantités des produits formés

sont présentées dans le Tableau 4. Nous constatons que la quantité de cyclohexanol et de cyclohexanone (mélange olone) formée est très faible par rapport à la conversion obtenue. Le rapport molaire ol/one est toujours supérieur à l'unité sauf dans le cas de 0,1g de TiO_2 .

Tableau 37 : Effet de masse de l'oxyde de titane

TiO_2 (g)	Produits formés (mmol)		
	Cy-ol	Cy-one	olone
0,02	0,20	0	0,20
0,05	2,21	0,19	2,40
0,1	0,30	0,91	1,21
0,25	0,93	0,55	1,48

C_6H_{12} (60 mmol), TBHP (60 mmol), $T=70^\circ\text{C}$, solvant : acétonitrile (50 ml), $t=8$ h

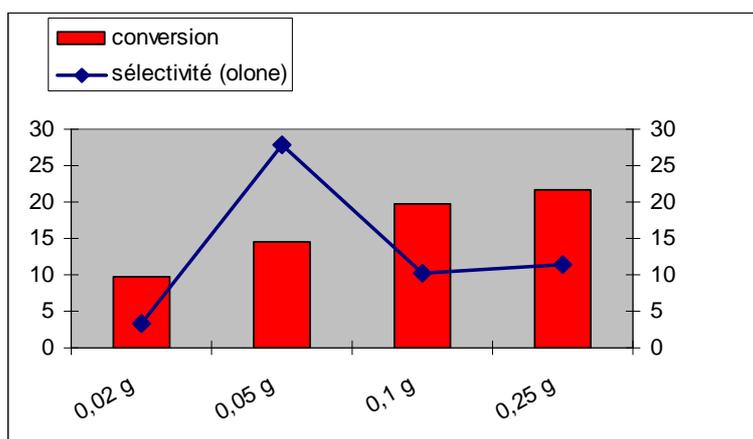


Figure 79 : Effet de masse de l'oxyde de titane, C_6H_{12} (60 mmol), TBHP (60 mmol), solvant : acétonitrile, $T=70^\circ\text{C}$, $t=8$ h

Par ailleurs, la sélectivité en mélange olone, mélange qui nous intéresse, est de l'ordre de 3 %, 27 %, 10 % et 11 % respectivement pour 0,02 g, 0,05 g, 0,1 g et 0,25 g de TiO_2 (Figure 5). Nous constatons que la sélectivité ne dépend pas de la masse du catalyseur ajouté, c'est-à-dire que la conversion ne varie pas dans le même sens que la sélectivité en mélange olone. Pour une masse de 0,05 g nous avons une conversion de seulement 14 % mais avec une sélectivité de 27 %. Ces résultats nous ont mené à choisir 0,05 g comme masse du catalyseur à ajouter pour la suite de notre travail.

2.2. Oxydes mixtes de type $X\%Cr_xO_y-TiO_2$

Dans le cas des oxydes mixtes de type $X\%Cr_xO_y-TiO_2$ ($X = 5, 10$ et 20) la réaction d'oxydation du cyclohexane a été réalisée en utilisant le TBHP. Notons qu'aucune conversion n'a été obtenue avec H_2O_2 et avec O_2 . Nous avons étudié l'ajout de masse du chrome sur la réaction. L'addition du chrome ainsi que la température de calcination influe sur la transition anatase-rutile et donc influe sur les propriétés texturales des matériaux, nous avons travaillé avec les oxydes mixtes présentant uniquement la phase anatase. Pour cela nous avons choisi les matériaux calcinés à $400\text{ }^\circ\text{C}$ qui ne présentent que cette phase.

Nous avons commencé d'abord par étudier l'influence des oxydes mixtes $X\%Cr_xO_y-TiO_2$ sur l'évolution de la réaction. Cette étude est suivie par l'étude de la contribution du solvant dans la réaction et pour cela nous avons utilisé le cyclohexane, l'acétonitrile et l'acide acétiques comme solvants.

2.2.1. Effet du solvant

2.2.1.1. Sans solvant

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été réalisée en absence de solvant. Nous avons ajouté uniquement le mélange réactionnel (TBHP + cyclohexane) préparé au préalable. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.

Tableau 38 : Oxydation du cyclohexane par $X\%Cr_xO_y-TiO_2$ ($X=5, 10$ et 20)

Catalyseur	Produits formés (mmol)		
	Cy-ol	Cy-one	olone
5 %	2,18	1,20	3,38
10 %	6,31	1,10	7,41
20 %	4,54	2,78	7,32

C_6H_{12} (60 mmol), TBHP (60 mmol), $T=70\text{ }^\circ\text{C}$, $t=6$ h, sans solvant

Nous remarquons que, pour tous les échantillons, il y a formation de cyclohexanol et de cyclohexanone (mélange olone). La quantité du mélange olone est pratiquement doublée en passant de 5 % à 10 % de chrome avec une légère diminution dans le cas de 20 %. Nous pouvons dire que la présence du chrome augmente la quantité du mélange olone [6]. Par ailleurs, nous remarquons que la sélectivité vis-à-vis de la formation de cyclohexanol est plus importante par rapport à celle de la cyclohexanone ($ol/one > 1$) et cela pour les trois matériaux catalytiques.

2.2.1.2. Cyclohexane comme solvant

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été réalisée en ajoutant 50 ml de cyclohexane au mélange réactionnel (TBHP + cyclohexane) préparé au préalable. L'utilisation des oxydes mixtes de type X % $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ (X=5, 10 et 20) dans la réaction d'oxydation du cyclohexane est représentée dans la Figure 6.

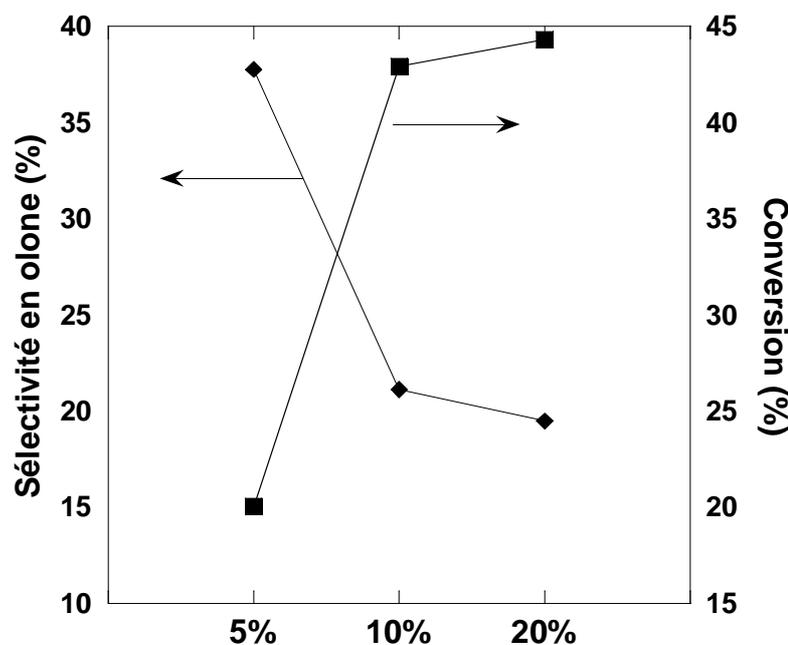


Figure 80: Effet de l'ajout du chrome ; C_6H_{12} (60 mmol), TBHP (60 mmol), $T = 70^\circ \text{C}$, $t = 6\text{h}$, solvant : cyclohexane

Nous pouvons remarquer que la conversion augmente en fonction du pourcentage de chrome dans l'oxyde mixte (Figure 6). D'une part, nous avons obtenu une conversion du cyclohexane de 12,82 mmol avec le matériau 5% $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ et d'autre part nous avons une conversion de 27,46 mmol et 28,36 mmol respectivement pour 10% $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ et 20% $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$. Nous pouvons dire que l'augmentation de la teneur en chrome augmente l'activité catalytique de l'oxyde mixte jusqu'à atteindre un maximum où la conversion reste constante. Ce résultat est pratiquement similaire à celui trouvé par A. Sakthivel et P. Selvam [6] qui ont montré, en travaillant avec les mésoporeux (Cr)MCM-41, que la conversion en cyclohexane augmente avec l'augmentation de la teneur en chrome. Nous pouvons aussi relier la plus grande conversion obtenue dans le cas de 20% $\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ à la présence de sites acides de Brönsted. Nous pouvons aussi lier la variation de l'activité catalytique de nos matériaux à la variation de leur surface spécifique. En général, l'augmentation de la surface spécifique permet d'augmenter aussi le nombre de sites actifs de l'oxyde mixte, ce qui conduit à une

grande surface de contact. Nous avons déjà vu que la surface spécifique de nos matériaux est de 180, 230 et 152 m²/g respectivement pour 5%, 10% et 20%Cr_xO_y-TiO₂. Par contre, nous constatons une augmentation de la conversion même lorsque la surface spécifique diminue ; ceci peut être dû à la dissolution de la phase active (métal lessivé) qui agit alors en phase homogène[13]. Dans le même contexte, J.Y. Wang et coll ont travaillé sur l'oxydation du cyclohexane en utilisant les matériaux M-ZSM-5 en présence du TBHP dans le liquide ionique [emim] BF₄ [9]. Dans cette étude, les résultats ont montré que l'activité catalytique augmente avec l'augmentation de la surface spécifique et du volume poreux des matériaux.

Dans le Tableau 6, sont résumés les valeurs de la conversion et des produits formés. La quantité du cyclohexanol formée est pratiquement constante pour les trois oxydes mixtes. Le mélange olone n'est formé que de cyclohexanol, ceci peut être expliqué par le fait que la présence du chrome favorise la formation du cyclohexanol par rapport à la formation des autres espèces (cyclohexanone). Ce dernier résultat est en accord avec le résultat trouvé par A.Sakthivel et P. Selvam [6], qui ont montré que la présence du chrome favorise l'obtention du cyclohexanol par rapport à la cyclohexanone.

Tableau 39 : Oxydation du cyclohexane par X%Cr_xO_y-TiO₂ (X=5, 10 et 20)

Catalyseur	Conversion (%)	Produits formés (mmol)		
		Cy-ol	Cy-one	olone
5%	20	4,84	0	4,84
10%	43	5,80	0	5,80
20%	44	5,52	0	5,52

C₆H₁₂ (60 mmol), TBHP (60 mmol), T=70 °C, t=6 h, solvant : cyclohexane

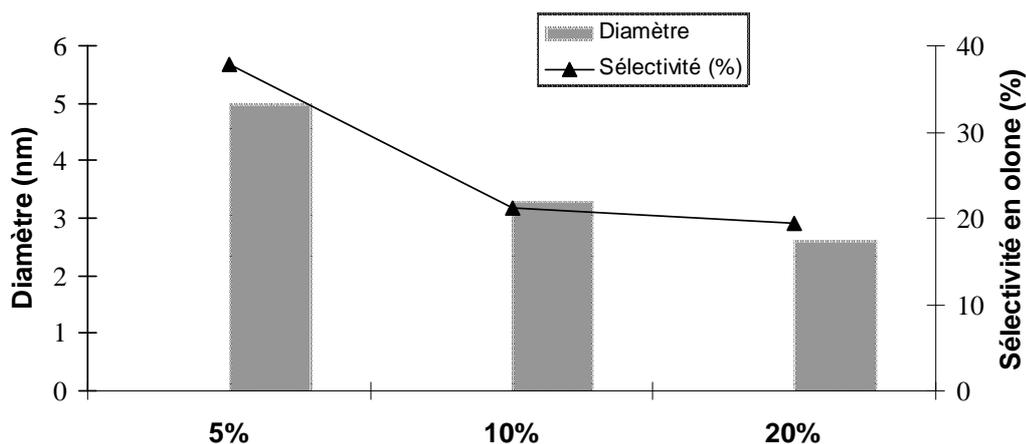


Figure 81 : Variation de la sélectivité en olone et du diamètre des pores

Concernant la sélectivité en mélange olone, nous remarquons que sa variation est l'inverse de celle de la conversion ; plus la teneur en chrome augmente et plus la quantité du mélange olone diminue. Ce dernier résultat peut être relié à une variation texturale de nos matériaux. Pour expliquer cette variation de la sélectivité vis-à-vis de la teneur en chrome, nous avons tracé la variation du diamètre moyen des pores en fonction de la teneur en chrome (Figure 7). Nous remarquons que la sélectivité en mélange olone et le diamètre du pore diminuent en fonction de l'ajout du chrome. Par ailleurs, le volume poreux est égal à 2,2 cm³/g, 1,9 cm³/g et 1 cm³/g respectivement pour 5 %, 10 % et 20 % Cr_xO_y-TiO₂. Nous supposons que plus le volume poreux ainsi que le diamètre des pores sont grands et plus la formation du mélange olone est favorisée par rapport aux autres produits. Cette diminution de la sélectivité avec l'augmentation de la conversion suppose qu'il y a peut être formation d'autres produits non volumineux ou la décomposition totale du cyclohexane.

D'autre part, la diminution de la sélectivité en mélange olone, de l'ordre de 38 % et 19 % respectivement pour 5% Cr_xO_y-TiO₂ et 20%Cr_xO_y-TiO₂, peut être due à la diminution du nombre de sites acides de Lewis qui passent de 239 μmol.g⁻¹ à 74 μmol.g⁻¹ respectivement pour 5% Cr_xO_y-TiO₂ et 20%Cr_xO_y-TiO₂.

2.2.1.3. Acétonitrile comme solvant

Sur la Figure 8, nous remarquons que la conversion croît avec l'augmentation de la teneur en chrome [6]. Nous pouvons garder les mêmes explications que celles données pour le cyclohexane. Par contre, nous constatons que la sélectivité en mélange olone ne varie pratiquement pas (légèrement) en fonction du pourcentage du chrome.

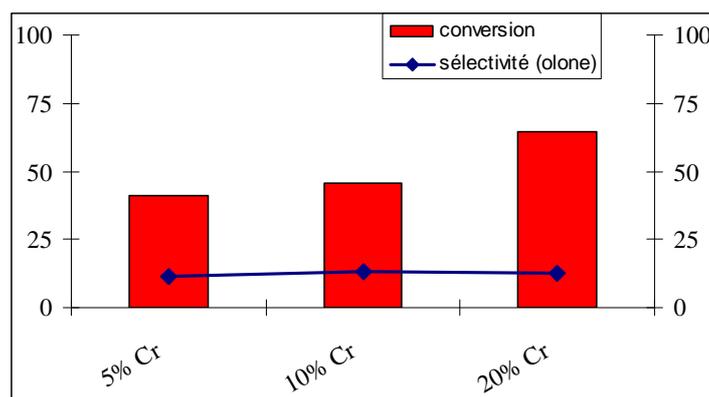


Figure 82: Effet de l'ajout du chrome ; C_6H_{12} (60 mmol), TBHP (60 mmol), $T=70\text{ }^\circ\text{C}$, $t=6\text{ h}$, solvant : acétonitrile (50 ml)

Tableau 40 : Oxydation du cyclohexane par $X\%Cr_xO_y-TiO_2$ ($X=5, 10$ et 20)

Catalyseur	Conversion (%)	Produits formés (mmol)		
		Cy-ol	Cy-one	olone
TiO_2	14,4	2,21	0,19	2,40
5%	41,3	2,87	0	2,87
10%	45,4	3,55	0	3,55
20%	64,3	4,04	0,7	4,74

C_6H_{12} (60 mmol), TBHP (60 mmol), $T=70\text{ }^\circ\text{C}$, $t=6\text{ h}$, solvant : acétonitrile

Le mélange olone est constitué uniquement de cyclohexanol sauf dans le cas de 20% où il y a formation d'une petite quantité de cyclohexanone (Tableau 7). La réaction est sélective à 100 % en alcool, et la production augmente avec le pourcentage en chrome. Le chrome, en présence d'acétonitrile comme solvant, rend la réaction sélective vis-à-vis de l'obtention du cyclohexanol.

2.2.1.4. Acide acétique comme solvant

Les résultats de l'oxydation du cyclohexane en présence d'acide acétique comme solvant sont présentés Figure 9, Figure 10 et Tableau 8. Nous remarquons que l'utilisation de l'acide acétique comme solvant conduit à une conversion élevée ($> 50\%$) dans le cas de 5 % en Cr comparativement aux autres solvants. Par contre et contrairement aux autres solvants, nous signalons une diminution de la conversion avec la teneur en chrome. Nous pouvons attribuer la diminution de la conversion à la diminution de l'acidité de Lewis ($239\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$ et $74\text{ }\mu\text{mol.g}^{-1}$ respectivement pour 5 % et 20 % en Cr). D'autre part, nous avons obtenu la

meilleure sélectivité en mélange olone dans le cas de l'échantillon 20%Cr_xO_y-TiO₂ et ceci peut être dû à la présence de sites acides de Bronsted dans ce cas.

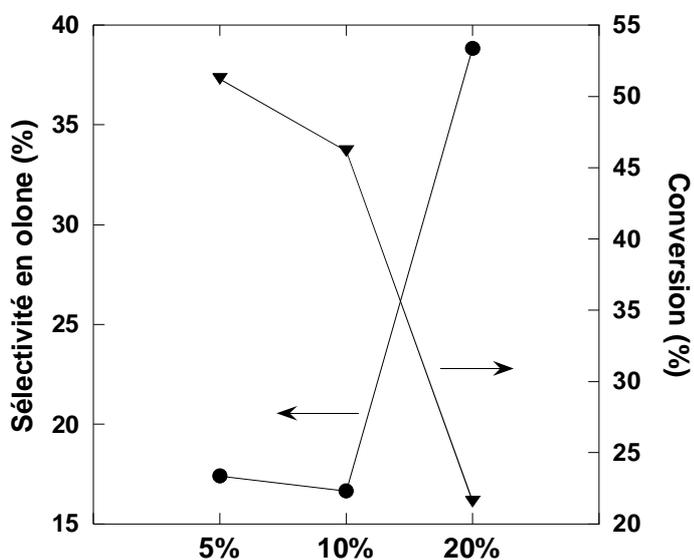


Figure 83 : Effet de l'ajout du chrome ; C₆H₁₂ (60 mmol), TBHP (60 mmol), T=70 °C, t=6 h, solvant : acide acétique (50 ml)

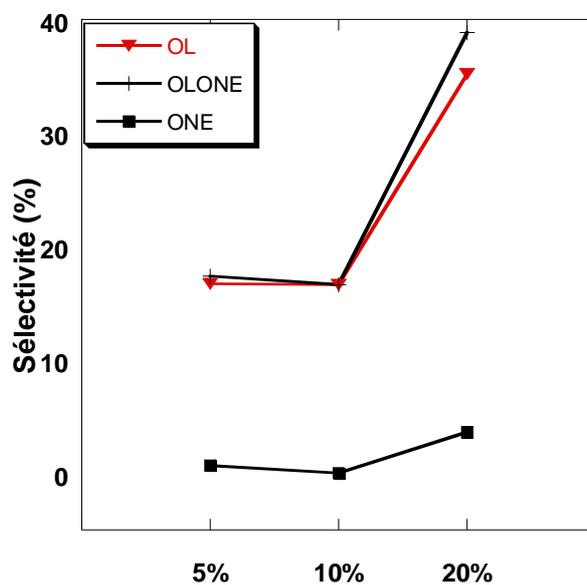


Figure 84 : Sélectivité en fonction de la teneur en chrome ; C₆H₁₂ (60 mmol), TBHP (60 mmol), T = 70 °C, t = 6 h solvant : acide acétique (50 ml)

Tableau 41 : Oxydation du cyclohexane par $X\%Cr_xO_y-TiO_2$ ($X=5, 10$ et 20)

Catalyseur	Conversion (%)	Produits formés (mmol)		
		Cy-ol	Cy-one	olone
5%	51,2	5,47	0,23	5,70
10%	46,2	4,91	0	4,91
20%	21,6	4,86	0,50	5,36

C₆H₁₂ (60 mmol), TBHP (60 mmol), T = 70 °C, t = 6 h, solvant : acide acétique

Par ailleurs, nous remarquons qu'il y a formation du cyclohexanol et de cyclohexanone. C'est le seul cas (en présence du solvant) où nous avons obtenu des quantités plus importantes de cyclohexanone. Ce résultat est relié à la présence d'acide acétique qui réagit comme un catalyseur (autocatalyse) pour transformer soit le cyclohexane soit le cyclohexanol en cyclohexanone [4, 14, 15].

2.2.2. Etude comparative

L'oxydation du cyclohexane avec les oxydes mixtes de type par $X\% Cr_xO_y-TiO_2$ ($X = 5, 10$ et 20) en utilisant le TBHP comme oxydant et en présence de différents solvants nous a permis de comparer les différents résultats trouvés dans différentes conditions.

Nous signalons une variation considérable de la conversion en fonction de la teneur du métal en présence du solvant utilisé. D'après les résultats trouvés, nous remarquons que la conversion ne varie pas de la même manière, en présence des trois solvants, en fonction de la teneur en métal. En effet, si pour l'acétonitrile et le cyclohexane la conversion croît avec la teneur en chrome, ce n'est pas le cas avec l'acide acétique où l'évolution est inversée. D'autre part, la conversion varie selon le milieu réactionnel ; plus le solvant est polaire et plus l'activité catalytique est meilleure. La conversion varie alors dans l'ordre suivant : acétonitrile > acide acétique > cyclohexane.

Par ailleurs, parmi les produits qui nous intéressent nous avons obtenu pratiquement que du cyclohexanol et pas de cyclohexanone. Cette sélectivité en cyclohexanol est attribuée à la présence du chrome. D'autre part, la meilleure sélectivité en mélange olone est obtenue dans le cas du cyclohexane comme solvant. Nous pouvons relier cette variation à la polarité des solvants. En général plus le solvant est polaire et plus il peut créer des liaisons hydrogènes avec le cyclohexanol et la cyclohexanone. Les réactifs seront par la suite solvatés et donc ne réagissent pas. Ceci peut expliquer la faible sélectivité obtenue dans le cas de l'acétonitrile comme solvant.

2.3. Oxydes mixtes de type $X\%V_xO_y\text{-TiO}_2$

Dans cette partie de notre travail nous allons étudier les tests catalytiques réalisés avec les oxydes mixtes de type $X\%V_xO_y\text{-TiO}_2$. La réaction d'oxydation du cyclohexane a été effectuée avec H_2O_2 et TBHP comme oxydants.

2.3.1. Oxydation du cyclohexane par H_2O_2

Signalons que dans cette partie de notre étude, nous présentons uniquement les résultats trouvés dans le cas du catalyseur $20\%V_xO_y\text{-TiO}_2$. En premier lieu, nous avons essayé de voir l'évolution de la décomposition de H_2O_2 au cours de la réaction avec et sans catalyseur. Ensuite nous avons étudié la réaction d'oxydation du cyclohexane avec différents solvants et différents initiateurs.

2.3.1.1. Etude de la décomposition de H_2O_2

Nous avons essayé de voir l'évolution de la décomposition de H_2O_2 en fonction du temps et en utilisant différents solvants. Nous avons étudié cette décomposition à blanc, en présence du catalyseur seul et en présence du catalyseur et d'un initiateur (cyclohexanol, 19 mmol). En général la décomposition de H_2O_2 est favorisée avec l'augmentation de la température et varie aussi selon le milieu utilisé [15]. Sur la Figure 11, nous constatons que la décomposition de H_2O_2 (à blanc) varie en fonction du solvant utilisé. Cette décomposition n'est pas totale dans l'acétonitrile, l'acétone et le méthanol, par contre nous obtenons une décomposition de 100 % dans le cas de l'acide acétique et dans le cas du cyclohexane. La vitesse de la décomposition de H_2O_2 en fonction du temps varie selon l'ordre décroissant suivant : acétonitrile < acétone < méthanol < cyclohexane < acide acétique.

En utilisant le catalyseur ($20\%V_xO_y\text{-TiO}_2$) nous avons étudié deux effets, sur la décomposition de H_2O_2 , à savoir l'effet du solvant et l'effet de l'ajout d'un initiateur.

La variation de la décomposition de H_2O_2 en présence du catalyseur et sans présence d'initiateur est représentée Figure 12. La vitesse de la décomposition est plus rapide que celle de la réaction à blanc sauf pour l'acide acétique et le cyclohexane. L'utilisation d'un catalyseur n'influe pas sur l'ordre de la décomposition qui reste le même que celui de la réaction en absence du catalyseur. Nous pouvons dire que la présence du catalyseur favorise la décomposition de H_2O_2 qui est peut être due à la contribution des sites actifs présents dans le catalyseur.

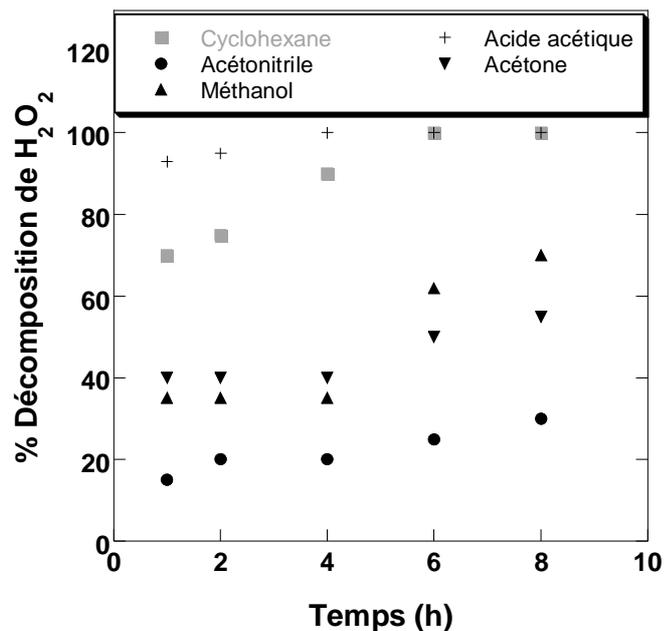


Figure 85 : Décomposition de H_2O_2 en fonction du temps ; réaction à blanc ;

C_6H_{12} : 296 mmol ; H_2O_2 : 66,50 mmol ; $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$

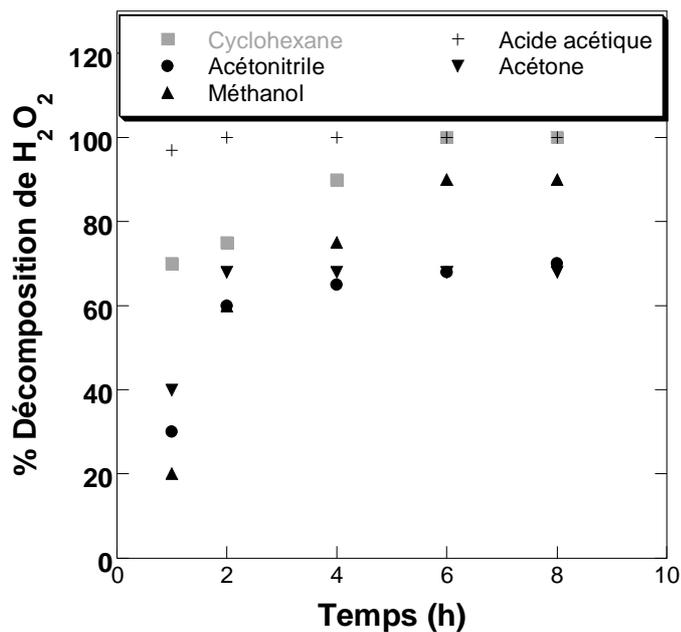


Figure 86 : Décomposition de H_2O_2 en fonction du temps ; sans initiateur

Cata : (30 mg) ; : 296 mmol ; H_2O_2 : 66,50 mmol ; $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$

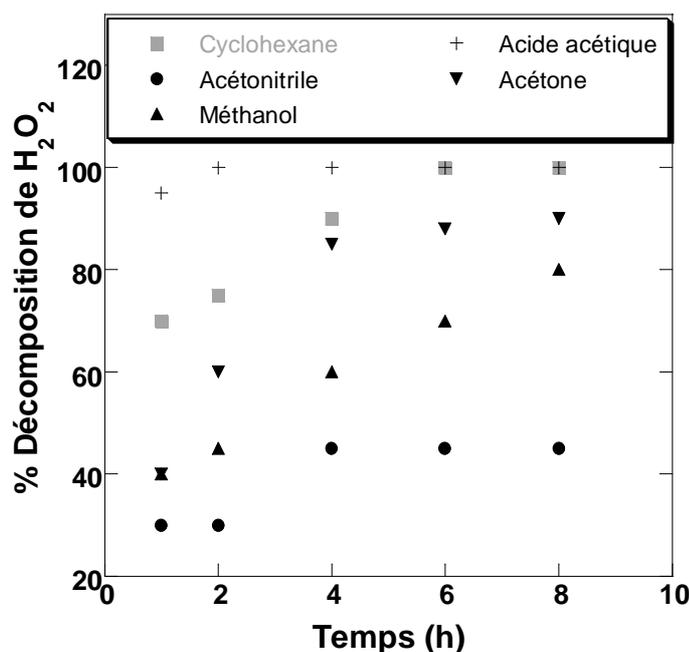


Figure 87 : Décomposition de H_2O_2 en fonction du temps ; avec initiateur (19 mmol)

Cata : (30 mg) ; : 296 mmol ; H_2O_2 : 66,50 mmol ; $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$

L'effet de l'ajout d'un initiateur (cyclohexanol) sur la décomposition de H_2O_2 est représenté Figure 13. L'addition d'un initiateur dans le cas de l'acétonitrile et du méthanol comme solvants, rend la consommation de H_2O_2 plus faible que celle en absence d'initiateur et plus grande que celle de la réaction à blanc ; nous pouvons dire que l'initiateur ajouté en présence d'un catalyseur inhibe la décomposition. Par contre, aucun changement de la vitesse de décomposition dans le cas de l'acide acétique et dans le cas du cyclohexane n'est constaté. Par ailleurs, la présence d'un initiateur, dans le cas de l'acétone comme solvant, favorise la consommation de H_2O_2 et le pourcentage de la décomposition atteint son maximum. En présence d'un initiateur (cyclohexanol), la vitesse de la décomposition dans le cas de méthanol est un peu plus grande que celle de l'acétone et nous avons un léger changement dans l'ordre qui est devenu acétonitrile < méthanol < acétone < cyclohexane < acide acétique.

2.3.1.2. Effet du solvant

L'effet du solvant sur la conversion et sur la sélectivité dans la réaction du cyclohexane a été le sujet de plusieurs travaux [1, 6, 12, 14-18]. Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié l'effet de différents solvants sur l'activité catalytique de notre catalyseur.

Nous avons utilisé dans un premier temps le cyclohexane comme réactif et solvant. Aucune conversion n'a été trouvée pour la réaction à blanc (sans catalyseur ni initiateur), de même qu'en présence de catalyseur et en absence d'initiateur. Ceci montre bien que la réaction d'oxydation du cyclohexane reste une réaction très difficile à réaliser dans de telles conditions. D'autre part, nous pouvons aussi dire que le cyclohexane et H_2O_2 constituent deux phases non miscibles ce qui rend difficile le transfert entre le catalyseur, le cyclohexane et H_2O_2 pour former des produits.

Cependant, l'ajout du cyclohexanol comme initiateur mène à la formation de quelques traces de cyclohexanone. La production du cyclohexanone est due probablement à l'oxydation du cyclohexanol présent au début comme initiateur. Ce résultat a été déjà signalé dans d'autres travaux qui ont confirmé que la production de la cyclohexanone provient de l'oxydation du cyclohexanol présent [13, 14].

Par ailleurs, l'utilisation d'acétone, d'acétaldéhyde ou de cyclohexanone comme initiateur n'a aucun effet sur la réaction et ne donne aucune conversion. L'activité catalytique de tous les échantillons, de type $X\%M_xO_y-TiO_2$ ($M = V$) utilisés, est nulle vis-à-vis la réaction d'oxydation du cyclohexane en présence de H_2O_2 comme oxydant dans les conditions citées ci dessus.

D'autre part, nous avons remplacé le cyclohexane par d'autres solvants (acétone, méthanol et l'acétonitrile). Nous avons commencé à faire des tests à blanc (sans catalyseur et sans initiateur) en changeant le solvant. Aucune conversion n'a été signalée pour le méthanol et l'acétonitrile, alors que pour l'acétone nous avons obtenu des traces du mélange olone.

Par ailleurs, en présence du catalyseur et sans initiateur, l'oxydation du cyclohexane a eu lieu et nous avons obtenu le mélange olone avec des quantités variables d'un solvant à un autre. Les résultats trouvés de la transformation du cyclohexane sont rassemblés dans le Tableau 9.

Tableau 42: Oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée en absence d'initiateur

Solvant	Cyclohexanol (mmol)	Cyclohexanone (mmol)	Rendement en olone (%) : C_6H_{12} / H_2O_2
Acétone	0,36	0,47	1,28 / 7,22
Méthanol	0,15	0,48	0,98 / 6,16
Acétonitrile	1,48	1,65	4,84 / 26,55

Cata : (30 mg) ; C_6H_{12} : 64,8 mmol ; H_2O_2 : 18 mmol ; solvant : 25 ml ; $T = 70$ °C

La présence d'un solvant polaire rend le catalyseur actif. Cette activité peut être expliquée par le fait que la présence d'un solvant polaire rend possible un déplacement des produits d'oxydation des sites actifs du catalyseur [14]. Dans le cas de l'acétone, la conversion est due peut être au fait que l'acétone peut réagir avec les hydroperoxydes pour former le diméthyl dioxyrane (DMDO : $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2$) qui est un oxydant fort pour les composés organiques [14]. Un effet similaire a été observé pour l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 en présence des titano-silicates (TS-1) [1].

Les résultats montrent aussi que la quantité de cyclohexanol est toujours inférieure à celle de la cyclohexanone pour tous les solvants. Par ailleurs, nous remarquons que la meilleure conversion est obtenue dans le cas de l'acétonitrile comme solvant ce qui peut être expliqué par la réaction de l'acétonitrile avec les sites acides de Lewis présents [12]. Ce dernier résultat est en bonne corrélation avec le résultat mentionné dans l'étude réalisée par R. Kumar et coll. [10]. En utilisant le TBHP comme oxydant, R. Kumar et coll. ont trouvé que la conversion varie avec le solvant selon l'ordre suivant : acétonitrile > terthiobutanol > acétone > toluène. Par contre ce résultat est en désaccord avec celui trouvé par E.L. Pires et coll. [14] qui ont mentionné que la meilleure conversion a été obtenue dans le cas de l'acétone comme solvant.

2.3.1.3. Influence de l'initiateur

La réaction de l'oxydation en présence de H_2O_2 comme oxydant fait intervenir deux phases non miscibles ; une phase organique contenant le cyclohexane et le solvant et une phase aqueuse contenant H_2O_2 . Pour cela, nous avons ajouté un initiateur pour assurer le transfert de matière entre les deux phases. Dans cette étude nous avons utilisé le cyclohexanol, la cyclohexanone et l'acétaldéhyde comme initiateurs de la réaction. L'effet de l'initiateur a été étudié pour différents solvants et les résultats sont regroupés dans les tableaux 10 à 13. Notons que les quantités rapportées dans les tableaux sont calculées par différence entre la quantité finale et initiale.

Le Tableau 10 regroupe les résultats trouvés dans le cas de l'acétone comme solvant. Nous remarquons que l'ajout d'un initiateur augmente l'activité catalytique de notre matériau. Par ailleurs, la présence de cyclohexanone fait diminuer la formation du mélange olone, donc réduit l'activité catalytique. La cyclohexanone est un inhibiteur de la réaction. Ce résultat a été déjà signalé par d'autres études [5, 13]. L'acétaldéhyde est le meilleur initiateur en présence d'acétone comme solvant. Le rapport one/ol est généralement supérieur à 1.

Tableau 43 : Oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée en présence de différents initiateurs et avec l'acétone comme solvant

Initiateur	Cyclohexanol (mmol)	Cyclohexanone (mmol)	Rendement en olone (%) : C ₆ H ₁₂ / H ₂ O ₂
Sans	0,36	0,47	1,28 / 7,22
Cyclohexanol	0,42	0,56	1,51 / 8,55
Cyclohexanone	0,05	0,00	0,07 / 0,27
Acétaldéhyde	1,05	1,32	3,66 / 20,50

Cata : (30 mg) ; C₆H₁₂ : 64,8 mmoles ; H₂O₂ : 18 mmoles ; solvant : 25 ml ; T = 70 °C

Dans le cas de méthanol comme solvant (Tableau 11), le cyclohexanol comme initiateur donne un pourcentage du mélange olone égale à trois fois à celui obtenu sans initiateur. En revanche la quantité du cyclohexanol formée sans initiateur est quatre fois plus grande que celle en présence du cyclohexanol comme initiateur. Cette diminution est due à l'oxydation de la majorité du cyclohexanol en cyclohexanone [5, 13]. Nous avons obtenu une meilleure sélectivité par rapport à la cyclohexanone (87,4 %). Ceci confirme que le cyclohexanol est plus facilement oxydable que le cyclohexane.

Tableau 44 : Oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée en présence de différents initiateurs et avec le méthanol comme solvant

Initiateur	Cyclohexanol (mmol)	Cyclohexanone (mmol)	Rendement en olone (%) : C ₆ H ₁₂ / H ₂ O ₂
Sans	0,15	0,48	0,98 / 6,16
Cyclohexanol	0,27	1,88	3,32 / 22,38
Cyclohexanone	0,43	0,00	0,66 / 2,38
Acétone	0,00	0,08	0,12 / 0,88
Acétaldéhyde	0,43	0,32	1.16 / 5,94

Cata : (30 mg) ; C₆H₁₂ : 64,8 mmol ; H₂O₂ : 18 mmol ; solvant : 25 ml ; T=70 °C

I

Par ailleurs, l'utilisation de l'acétaldéhyde comme initiateur augmente l'activité catalytique du catalyseur et la quantité du mélange olone formée est inférieure à celle obtenue dans le cas de l'acétone comme solvant. L'utilisation de l'acétone comme initiateur diminue l'activité catalytique du matériau et donne une faible quantité du mélange olone qui passe de 0,98 % à 0,12 %. Ce dernier résultat est en bon accord avec le résultat trouvé par A.

Sakthivel et P. Selvam [6] qui ont mentionné que l'utilisation des cétones symétriques telles que l'acétone et la cyclohexanone réduit la conversion. L'activité catalytique diminue en présence du cyclohexanone qui joue un rôle d'inhibiteur pour cette réaction.

Les résultats de la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée dans le cas de l'acétonitrile comme solvant avec la présence de différents initiateurs sont rassemblés dans le Tableau 12. Nous remarquons que l'activité catalytique diminue quel que soit l'initiateur utilisé. Ces résultats confirment ce que nous avons trouvé lors de l'étude de la décomposition de H_2O_2 en fonction des différents solvants où nous avons mis en évidence une diminution de la décomposition dans le cas de l'acétonitrile et en présence d'un initiateur. Cette diminution de la décomposition conduit à une diminution de l'activité du catalyseur. La diminution de la quantité du mélange olone en présence d'acétaldéhyde peut être attribuée à une oxydation possible de l'aldéhyde en acide correspondant [6]. La même remarque est observée concernant la baisse de l'activité catalytique en présence du cyclohexanone.

Tableau 45 : Oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée en présence de différents initiateurs et avec l'acétonitrile comme solvant

Initiateur	Cyclohexanol (mmol)	Cyclohexanone (mmol)	Rendement en olone (%) : C_6H_{12} / H_2O_2
Sans	1,48	1,65	4,84 / 26,55
Cyclohexanol	0,37	0,55	1,42 / 8,16
Cyclohexanone	0,05	0,00	0,07 / 0,27
Acétone	0,07	0,04	0,17 / 0,83
Acétaldéhyde	0,34	0,50	1,30 / 7,44

Cata : (30 mg) ; C_6H_{12} : 64,8 mmol ; H_2O_2 : 18 mmol ; solvant : 25 ml ; $T=70$ °C

Dans le Tableau 13 sont regroupés les résultats de la réaction de l'oxydation du cyclohexane en présence d'acide acétique comme solvant et avec différents initiateurs. Il faut signaler que la réaction à blanc (ni catalyseur ni initiateur) a donné une décomposition presque totale de H_2O_2 (Figure 11). L'activité catalytique obtenue est largement supérieure à celle obtenue dans les autres cas surtout avec l'acétone et l'acétaldéhyde qui donnent les meilleurs rendements en mélange olone. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'acide acétique réagit avec H_2O_2 conduisant à la formation de l'acide peroxyacétique (équation 7) : H_2O_2 se transforme en peracides (peroxyacétique) stables ce qui favorise la réaction d'oxydation du cyclohexane [4, 6].



Tableau 46 : Oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée en présence de différents initiateurs et avec l'acide acétique comme solvant

Initiateur	Cyclohexanol (mmol)	Cyclohexanone (mmol)	Rendement en olone (%) : C ₆ H ₁₂ / H ₂ O ₂
Sans	1,50	1,18	4,14 / 21,44
Cyclohexanol	0,00	1,48	2,28 / 16,44
Cyclohexanone	1,22	0,00	1,89 / 6,77
Acétone	3,75	1,18	7,61 / 33,94
Acétaldéhyde	2,11	2,36	6,90 / 37,94

Cata : (30 mg) ; C₆H₁₂ : 64,8 mmol ; H₂O₂ : 18 mmol ; solvant : 25 ml ; T = 70 °C

2.3.1.4. Discussion

Dans cette partie nous avons étudié l'effet du solvant et de l'initiateur sur la réaction d'oxydation du cyclohexane en utilisant H₂O₂ comme oxydant. Les résultats obtenus montrent que la variation du rendement en mélange olone, en utilisant différents solvants, suit l'ordre suivant : acétonitrile > acétone > méthanol. Nous remarquons que la variation du rendement en olone n'est pas en bonne corrélation avec la polarité des trois solvants (acétonitrile > méthanol > acétone). Ceci nous permet d'introduire aussi la vitesse de consommation de H₂O₂ en fonction du solvant utilisé. La consommation de H₂O₂ signifie soit la décomposition en H₂O et O₂ sans former d'espèces actives soit la formation d'espèces intermédiaires actives qui engendrent la formation des produits. Ceci nous permet de dire que la décomposition lente de H₂O₂ en présence d'acétonitrile pourrait nous renseigner sur la conversion (Figure 13). En effet en présence d'acétonitrile, H₂O₂ a le temps de réagir et par conséquent conduit à un meilleur rendement.

2.3.2. Oxydation du cyclohexane par TBHP

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié l'effet catalytique de nos matériaux (X% V_xO_y-TiO₂) en utilisant le TBHP comme oxydant et l'influence de différents solvants sur la réaction d'oxydation du cyclohexane : cyclohexane, acétonitrile et acide acétique.

2.3.2.1. Sans solvant

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été réalisée en absence de solvant. Nous avons ajouté uniquement le mélange réactionnel (TBHP + cyclohexane) préparé au préalable. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 14. Nous remarquons que l'activité catalytique des matériaux est très faible sauf dans le cas de 20 % où nous avons obtenu une meilleure conversion en mélange olone par rapport aux autres échantillons (5 et 10 %). Ce résultat est peut être dû à la présence de l'excès de vanadium qui peut être dissous au cours de la réaction et conduire à l'augmentation de l'activité catalytique [13]. Nous pouvons dire aussi que l'absence d'un solvant rend difficile la réaction.

Tableau 47 : Oxydation du cyclohexane par $X\%V_xO_y-TiO_2$ ($X=5, 10$ et 20)

Catalyseur	Produits formés (mmol)		
	Cy-ol	Cy-one	olone
5%	0	0	0
10%	0,58	0	0,58
20%	6,39	4,39	10,78

C_6H_{12} (60 mmol), TBHP (60 mmol), T = 70 °C, t = 6 h, sans solvant

2.3.2.2. Cyclohexane comme solvant

Les résultats de l'oxydation du cyclohexane en utilisant le cyclohexane comme solvant sont représentés Figure 14. Nous remarquons que la conversion diminue en fonction de la quantité du vanadium ajoutée (Figure 14 (a)). Par ailleurs, le rapport ol/one est toujours supérieur à 1 pour tous les échantillons dopés en vanadium (Figure 14 (b)).

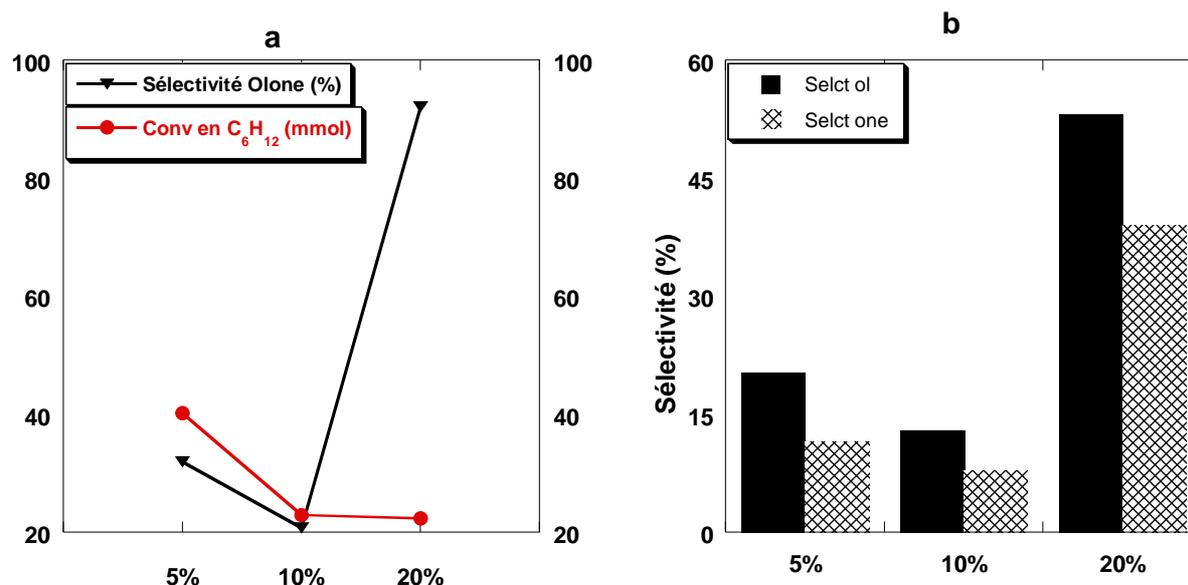


Figure 88 : Effet de l'ajout du vanadium ; C_6H_{12} (60 mmol), TBHP (60 mmol), $T=70\text{ }^\circ\text{C}$, $t=6\text{ h}$, solvant : cyclohexane (50 ml)

Tableau 48 : Oxydation du cyclohexane par $X\%V_xO_y-TiO_2$ ($X=5, 10$ et 20)

Catalyseur	Conversion (%)	Produits formés (mmol)		
		Cy-ol	Cy-one	Olone
5%	62,8	8,17	4,65	12,82
10%	35,8	2,95	1,8	4,75
20%	34,9	11,86	8,73	20,59

C_6H_{12} (60 mmol), TBHP (60 mmol), $T=70\text{ }^\circ\text{C}$, $t=6\text{ h}$; solvant : cyclohexane

La sélectivité en mélange olone présente un minimum pour 10% $V_xO_y-TiO_2$. D'après les valeurs de la surface spécifique (76, 129 et 98 m^2/g respectivement pour 5%, 10% et 20% $V_xO_y-TiO_2$), nous attendons une élévation de l'activité catalytique et de la sélectivité en mélange olone dans le cas de l'échantillon 10%. Cette diminution de la conversion est due peut être à la diminution de la quantité des sites acides de Lewis qui passe de 177 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ à 23 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement pour 5% $V_xO_y-TiO_2$ et 20% $V_xO_y-TiO_2$. Par ailleurs, nous pouvons attribuer l'augmentation de la sélectivité (en mélange olone) en fonction du pourcentage du vanadium soit à la surface spécifique soit au diamètre des pores qui passe de 3,47 nm à 4,28 nm respectivement pour 5% $V_xO_y-TiO_2$ et 20% $V_xO_y-TiO_2$.

2.3.2.3. Acétonitrile comme solvant

La variation de la conversion et de la sélectivité en mélange olone est représentée dans la Figure 15. La conversion varie dans le sens contraire de l'augmentation de la teneur en vanadium et la sélectivité en mélange olone varie entre 25, 13 et 20 % respectivement pour 5%, 10% et 20% $V_xO_y-TiO_2$. La quantité formée du mélange olone est largement supérieure à celle formée dans le cas de $X\%Cr_xO_y-TiO_2$ ($X=5, 10$ et 20). Par ailleurs, le rapport ol/one est toujours supérieur à 1 sauf dans le cas de 5% $V_xO_y-TiO_2$ (Tableau 16). L'augmentation de la quantité du vanadium rend donc la réaction sélective en cyclohexanol.

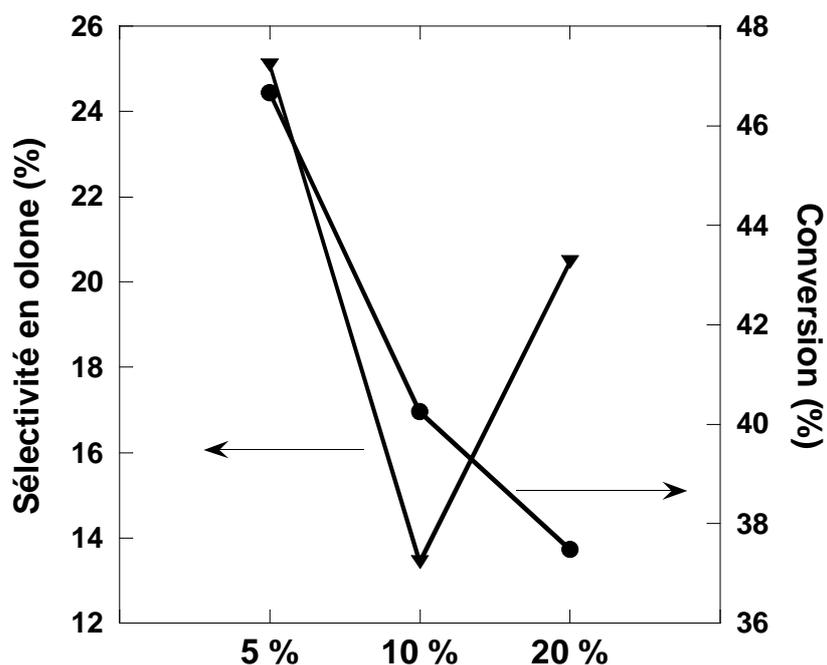


Figure 89 : Effet de l'ajout du vanadium ; C_6H_{12} (60 mmol), TBHP (60 mmol), $T=70^\circ C$, $t=6$ h, solvant : acétonitrile (50 ml)

Tableau 49: Oxydation du cyclohexane par $X\%V_xO_y-TiO_2$ ($X=5, 10$ et 20)

Catalyseur	Conversion (%)	Produits formés (mmol)		
		Cy-ol	Cy-one	Olone
5%	46,6	3,20	3,81	7,01
10%	40,2	2,37	0,87	3,24
20%	37,5	3,67	0,92	4,59

C_6H_{12} (60 mmol), TBHP (60 mmol), $T=70^\circ C$, $t=6$ h ; solvant : acétonitrile (50 ml)

2.3.2.4. Acide acétique comme solvant

Dans le cas de l'acide acétique comme solvant (Figure 16), nous avons toujours une diminution de la conversion en fonction de la teneur en vanadium. Les valeurs de la conversion sont très élevées, en présence de l'acide acétique et du vanadium, qui sont dues peut être à la formation des peracides (peroxyacétique) stables qui favorisent la réaction de l'oxydation du cyclohexane [4]. Concernant la sélectivité en mélange olone, nous constatons qu'elle augmente avec l'augmentation de la teneur en vanadium. Cette variation de la sélectivité est peut être due à l'acidité de Lewis puisque cette dernière augmente en allant de 5% $V_xO_y-TiO_2$ à 20% $V_xO_y-TiO_2$. Nous avons la formation à la fois du cyclohexanol et du cyclohexanone, avec un rapport ol/one supérieur à 1 (Tableau 17).

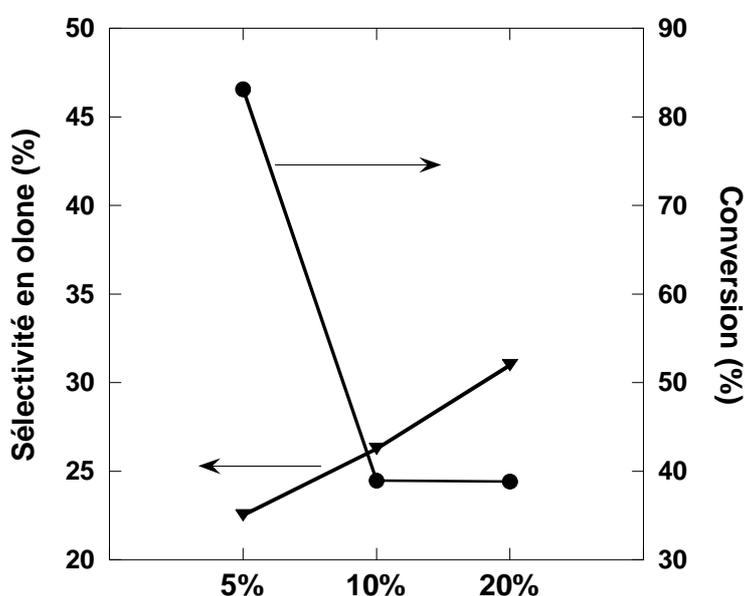


Figure 90 : Effet de l'ajout du vanadium ; C_6H_{12} (60 mmol), TBHP (60 mmol), $T=70^\circ C$ $t=6h$, solvant : acide acétique

Tableau 50 : Oxydation du cyclohexane par $X\%V_xO_y-TiO_2$ ($X=5, 10$ et 20)

Catalyseur	Conversion (%)	Produits formés (mmol)		
		Cy-ol	Cy-one	Olone
5%	83,1	7,26	4,70	11,96
10%	38,9	3,70	2,84	6,54
20%	38,8	4,22	3,46	7,74

C_6H_{12} (60 mmol), TBHP (60 mmol), $T=70^\circ C$, $t=6h$; solvant : acide acétique

2.3.2.5. Discussion

L'oxydation du cyclohexane avec les oxydes mixtes $X\%V_xO_y-TiO_2$ est effectuée en présence de deux oxydants H_2O_2 et TBHP. Nous avons constaté que l'activité catalytique de nos matériaux est nettement meilleure dans le cas de TBHP par rapport à H_2O_2 . Cette différence d'activité catalytique est probablement due au fait que le TBHP est dissout au préalable dans le cyclohexane (élimination de la phase aqueuse). Nous signalons aussi l'obtention du cyclohexanol et du cyclohexanone avec un rapport ol / one qui varie selon l'oxydant utilisé.

Dans le cas de TBHP comme oxydant, les résultats montrent que la conversion diminue avec l'augmentation du pourcentage en vanadium pour tous les solvants utilisés. Nous pouvons attribuer cette diminution à la présence d'excès de vanadium qui conduit à une interaction compétitive des espèces oxo métalliques à la fois avec des espèces peroxyde d'alkyl et le cyclohexane [19]. Nous pouvons aussi expliquer cette variation de la conversion par la diminution de la quantité des sites acides de Lewis en fonction de l'augmentation de la teneur en vanadium. Par ailleurs, nous avons constaté que l'activité catalytique varie selon le milieu réactionnel ; en effet la conversion varie dans l'ordre suivant : acide acétique > cyclohexane > acétonitrile.

2.4. Oxydes mixtes de type $X\%Cr_xO_y-Al_2O_3$

Pour ces oxydes mixtes, nous avons étudié la réaction d'oxydation du cyclohexane en utilisant uniquement l'acétonitrile comme solvant. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 17.

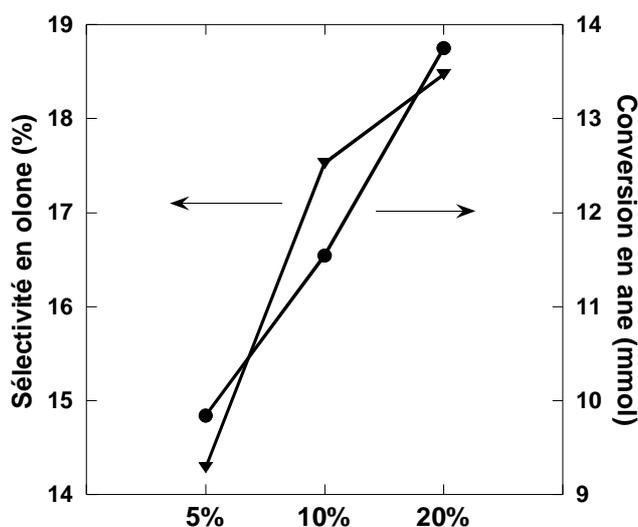


Figure 91 : Effet du chrome ; solvant : acétonitrile ; $X\%Cr_xO_y-Al_2O_3$ ($X=5, 10$ et 20)

La conversion et la sélectivité en mélange olone varient proportionnellement avec la quantité du chrome ajoutée. D'après ce résultat, nous pouvons dire que l'activité catalytique n'est pas en bonne corrélation avec la variation de la surface spécifique qui est de l'ordre de 343, 339 et 328 m²/g respectivement pour 5%, 10% et 20%Cr_xO_y-Al₂O₃. Nous pouvons attribuer cette variation de la sélectivité et de la conversion à l'augmentation de la valeur du diamètre des pores qui passe de 2,30, 2,47 et 3,17 nm respectivement pour 5%, 10% et 20%Cr_xO_y-Al₂O₃.

Vu les valeurs des produits formés (Tableau 18), nous remarquons qu'il n'y a pas de formation de cyclohexanone ; la réaction est sélective envers le cyclohexanol. Ce résultat a été aussi obtenu avec les échantillons X%Cr_xO_y-TiO₂ ; donc la présence du chrome est le paramètre principal conduisant à une sélectivité en cyclohexanol par rapport au cyclohexanone.

Tableau 51 : Oxydation du cyclohexane par X%Cr_xO_y-Al₂O₃ (X=5, 10 et 20)

Catalyseur	Produits formés (mmol)		
	Cy-ol	Cy-one	olone
5%	1,4	0	1,4
10%	2,02	0	2,02
20%	2,53	0	2,53

C₆H₁₂ (60 mmol), TBHP (60 mmol), T=70°C, t =6h ; solvant : acétonitrile (50 ml)

Il est à noter aussi que nous n'avons pas tester les échantillons X%V_xO_y-Al₂O₃ pour l'oxydation du cyclohexane et donc nous ne pouvons pas comparer l'effet du vanadium par rapport à l'effet du chrome.

2.5. Oxydes mixtes de type X % M_xO_y-SiO₂ (M=Cr et V)

Nous avons aussi utilisé les oxydes mixtes X%M_xO_y-SiO₂ (X=5, 10 et 20) dans l'oxydation du cyclohexane. Nous avons mélangé 32 ml du cyclohexane (296 mmol) avec 14 ml de TBHP (98 mmol) (rapport molaire =3). Signalons qu'aucune conversion n'a été obtenue en utilisant H₂O₂ et O₂ comme oxydants.

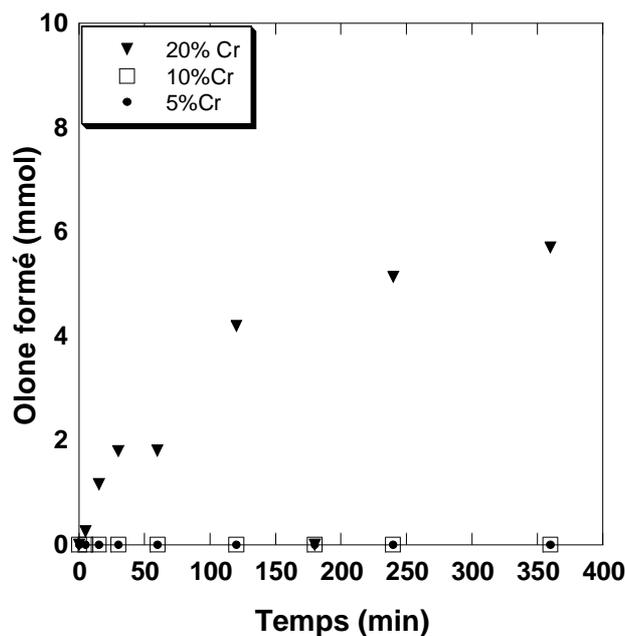


Figure 92 : Effet de l'ajout du chrome ; C_6H_{12} (296 mmol), TBHP (98 mmol), $T=70\text{ }^\circ\text{C}$, $t=6\text{ h}$; solvant : sans

Dans le cas de TBHP comme oxydant, les résultats obtenus en utilisant $X\%Cr_xO_y-SiO_2$ ($X=5,10$ et 20) sont représentés dans la Figure 18. Aucune activité catalytique n'a été obtenue dans le cas de 5% et 10% $Cr_xO_y-TiO_2$. Signalons une quantité de 6 mmol du mélange olone dans le cas de l'échantillon $20\%Cr_xO_y-TiO_2$ et qui représente une très faible quantité par rapport à la quantité initiale du cyclohexane.

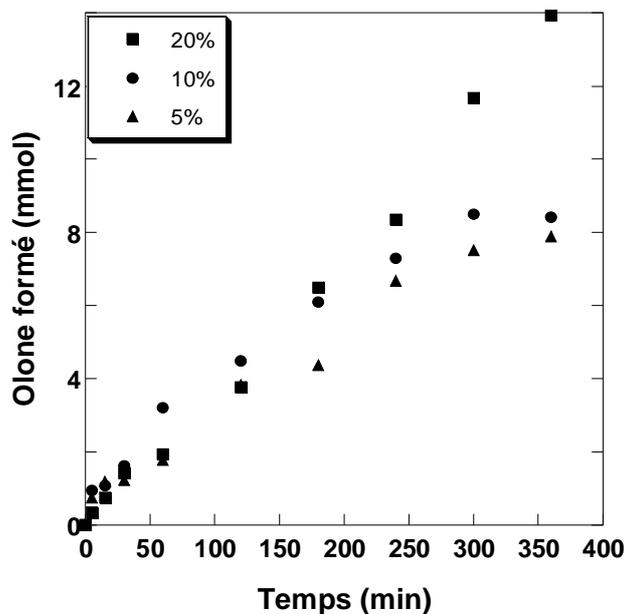


Figure 93 : Effet de l'ajout du vanadium ; C_6H_{12} (296 mmol), TBHP (98 mmol), $T=70\text{ }^\circ\text{C}$, $t=6\text{ h}$; solvant : sans

Par ailleurs, dans le cas de X % $V_xO_y-SiO_2$ (X=5, 10 et 20), nous avons étudié la réaction d'oxydation du cyclohexane sans présence du solvant. Il est à noter qu'aucune conversion n'a été signalée en présence de l'acétone et de l'acétonitrile comme solvants. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure 19 et le Tableau 19.

Tableau 52 : Oxydation du cyclohexane par X% $V_xO_y-SiO_2$ (X=5, 10 et 20)

Matériaux	Cyclohexanol (m.mol)	Cyclohexanone (m.mol)	Rendement en Olone (%)
5%	3,88	4,0	2,66
10%	4,09	4,3	2,83
20%	5,51	8,4	4,70

Nous remarquons que la quantité du mélange olone croit avec l'augmentation de la teneur en vanadium. Cette élévation de l'activité catalytique est faible en passant de 5 % à 10 % en vanadium où nous avons presque le même rendement en mélange olone. Par ailleurs nous observons un saut d'activité en passant de 10% à 20% dans la zone entre 5 h et 6 h, c'est pourquoi le rendement en olone passe de 2,83 % à 4,70 % après 6 h de réaction.

D'après ces résultats obtenus, nous pouvons dire que les échantillons X% $V_xO_y-SiO_2$ sont plus actifs que les échantillons X% $Cr_xO_y-SiO_2$ pour la réaction d'oxydation du cyclohexane en phase liquide.

3. Photodégradation du Fénuuron

Cette partie de notre travail a été réalisée dans le laboratoire de “Chimie de l’Eau” sous la direction de M^r Patrick MAZELLIER et avec l’aide de M^{elle} Quynh NGUYEN. Nous avons essayé d’avoir une idée sur l’activité photocatalytique de nos oxydes mixtes à base d’oxyde de titane.

Les oxydes mixtes de type $M_xO_y-TiO_2$ ont été testés dans la réaction de photocatalyse d’un herbicide (Fénuuron). Ce dernier est un herbicide largement utilisé dans l’agriculture en raison de son effet d’inhibition dans la photosynthèse. Malheureusement le Fénuuron est aussi un polluant très persistant pour l’environnement. Ce composé n’est pas directement dégradé par la lumière du soleil à cause de sa non-absorbance à des longueurs d’onde supérieures à 300 nm [20, 21]. L’utilisation des oxydes mixtes comportant de l’oxyde de titane donne une possibilité de destruction à cause de la présence de la phase anatase qui est connue par sa forte activité photocatalytique [22-25].

Pour notre travail, nous avons testé seulement quelques oxydes mixtes à cause du temps limité (2 jours) réservé pour l’utilisation du montage (tube et lampe) dans le laboratoire de chimie de l’eau. Nous avons testé les échantillons calcinés à 400 °C et qui présentent uniquement la phase anatase ($X\%Cr_xO_y-TiO_2$, avec $X=0, 5, 10$ et 20). Afin de comparer le pouvoir photocatalytique de nos échantillons, nous avons travaillé aussi avec l’oxyde de titane TiO_2 (Degussa, avec 70 % d’anatase et 30 % de rutile) qui présente une très bonne activité photocatalytique. La destruction du Fénuuron ($C_6H_5-NH-CO-N-(CH_3)_2$) dissous en faible quantité dans l’eau se fait à l’aide d’une lampe fluorescente (Satelite, émission : 365 nm, lumière centrée).

3.1. Préparation d’une solution de Fénuuron

Nous avons préparé une solution de Fénuuron de concentration 3 mmol/l dans l’eau ultra pure (pH neutre) ; 30 ml ont été prélevés et mis dans un tube en verre (quartz) couvert par du plastique de couleur noire pour éviter la rentrée de la lumière. Ensuite nous avons ajouté 1770 ml d’eau ultra pure dans le tube pour avoir une solution de volume totale égale à 1,8 l. Cette nouvelle solution est agitée pendant 30 min (300-400 tour/min) à l’aide d’un barreau magnétique. Signalons aussi, pour une meilleure stabilité, la lampe UV est allumée lorsque l’agitation de la solution est déclenchée et le premier prélèvement effectué (1.1).

3.2. Prises des prélèvements

Après 30 min, nous avons ajouté le catalyseur (0,0545 g ou 30 mg/l) et nous avons effectué le deuxième prélèvement qui sera noté (1.2), puis nous avons mis la lampe UV dans le tube de verre (réacteur) et nous avons déclenché le chronomètre. Les prélèvements sont réalisés comme le montre la Figure 20.

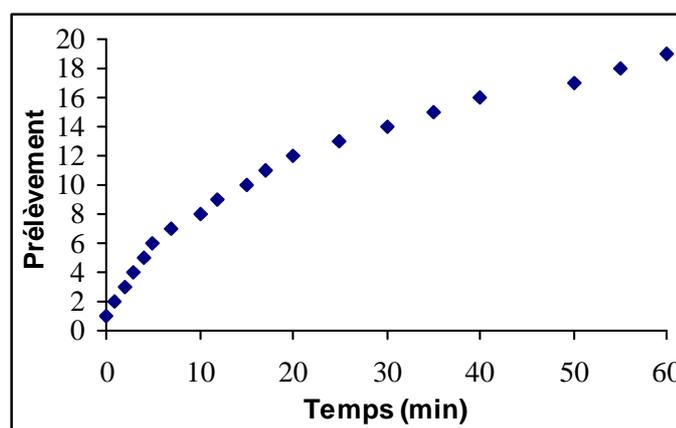


Figure 94 : protocole de prélèvement

Les prélèvements sont ensuite analysés par HPLC en utilisant un appareil de type HPLC 600-PDA.996 (Waters 600 Controller, WatersTM 996 Photodiode Array detector, Waters 717 plus Autosampler). Le mélange H₂O-Methanol (60 %-40 %) est utilisé pour analyser les prélèvements. Le traitement des données et le calcul des aires des différents réactifs et produits est assuré à l'aide du logiciel Millenium³².

3.3. Résultats et discussions

La dégradation du Fénuron donne plusieurs produits mais dans ce travail, nous nous sommes contentés de calculer uniquement l'aire du pic du Fénuron. Un étalonnage a été réalisé en traçant les aires des pics du Fénuron en fonction des concentrations correspondantes, représenté par (1). Les valeurs des aires des pics du Fénuron trouvées lors de la cinétique seront par la suite transformées en concentrations à l'aide de l'équation (1).

$$Y = 1,762 \times 10^{+05} X \quad (1)$$

Dans ce type de manipulation il faut que le catalyseur soit très léger et bien broyé pour avoir une très bonne suspension dans la solution. Cette suspension des particules du catalyseur permet une meilleure absorption de la lumière de la lampe et par conséquent une meilleure activité photocatalytique. Dans notre cas, nos catalyseurs n'étaient pas bien broyés

surtout dans le cas des oxydes mixtes contenant du chrome. Nous avons remarqué, au début et à la fin des manipulations, que la forte concentration des particules restent au fond du tube (réacteur). La dégradation du Fénuuron en utilisant les oxydes mixtes de type $X\%Cr_xO_y-TiO_2$ ($X = 5, 10$ et 20) est pratiquement nulle ; c'est pourquoi nous présentons uniquement les résultats obtenus avec l'oxyde de titane TiO_2 (Degussa et celui préparé par voie sol-gel).

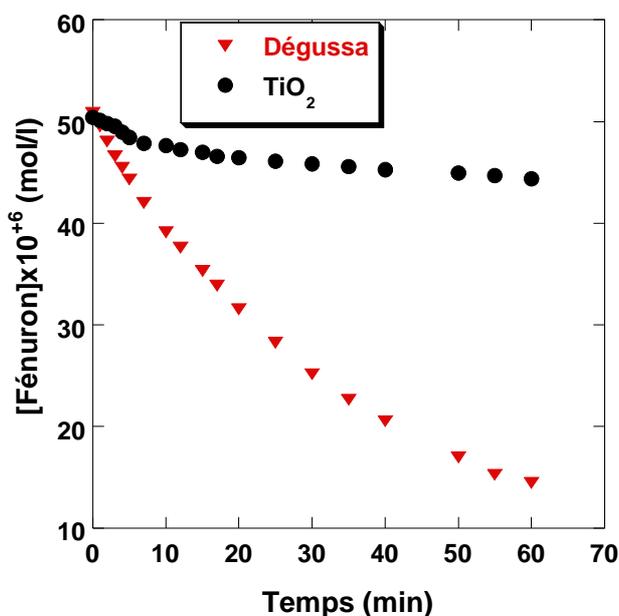


Figure 95: Cinétique et pourcentage de dégradation du Fénuuron en fonction du temps

Les résultats de la cinétique de la dégradation du Fénuuron sont représentés dans la Figure 21. Nous constatons que la cinétique de la dégradation du Fénuuron est très rapide lors de l'utilisation du TiO_2 (Degussa), et après seulement 1 h de réaction la concentration du Fénuuron passe de 50 à 14 μ mol/l. par contre dans le cas de l'utilisation de TiO_2 , la cinétique de la dégradation est lente ; après 1h de réaction la concentration du Fénuuron passe de 50 à 44 μ mol/l. Ceci montre bien que TiO_2 Degussa est un très bon catalyseur photocatalytique par rapport à notre catalyseur pour la dégradation du Fénuuron.

Pour connaître le mécanisme de la cinétique et comment les deux catalyseurs agissent sur le Fénuuron, nous avons tenté de déterminer l'ordre de la réaction de dégradation au cours du temps. Pour cela, nous avons supposé que la cinétique de la dégradation est du premier ordre. Nous avons tracé $-\ln[\text{Fénuuron}] = f(t)$, qui a donné les deux courbes de la Figure 22.

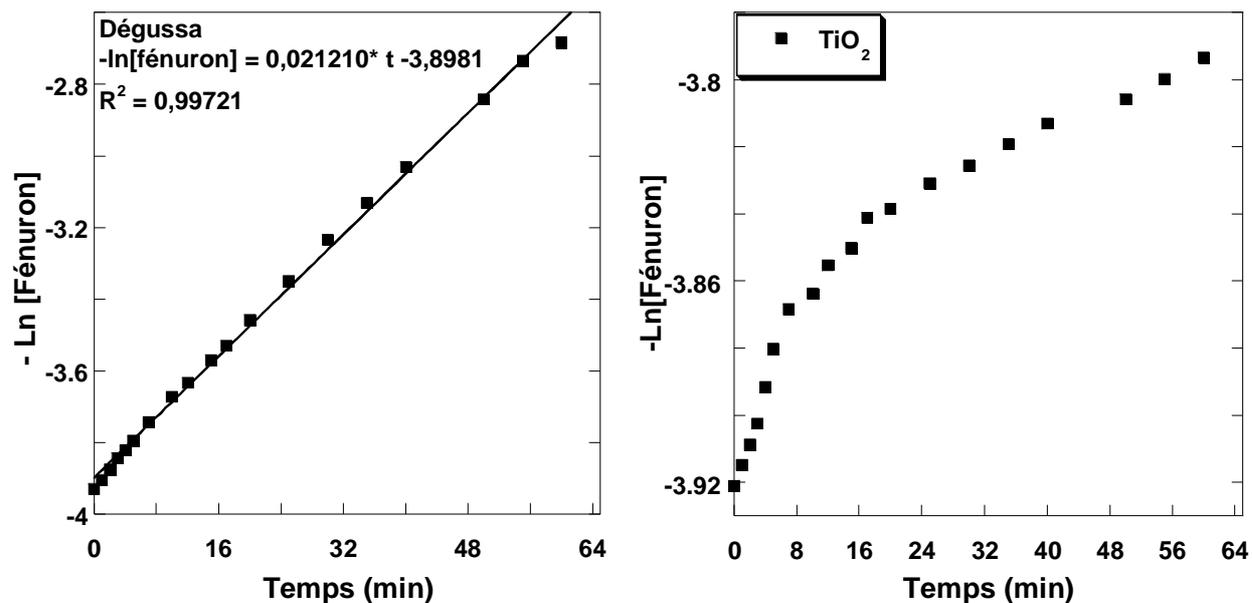


Figure 96: ordre de la cinétique

Nous remarquons bien que la cinétique de la dégradation obéit à l'ordre 1 (droite) dans le cas de l'utilisation de TiO₂ Degussa comme catalyseur avec une constante de vitesse de l'ordre de 0,0212 min⁻¹. Par contre la cinétique de la dégradation, dans le cas de TiO₂, n'obéit ni au premier ordre ni au deuxième ordre. D'après l'allure de la courbe, nous constatons qu'il y a deux régimes ; le premier entre 0 et 20 min et le deuxième entre 20 min et 60 min. ces deux régimes obéissent à la cinétique d'ordre 1 séparément. Nous remarquons aussi que la vitesse de dégradation est rapide dans la première partie comparativement à la deuxième partie.

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que le catalyseur Degussa est plus actif et possède une bien meilleure activité photocatalytique que notre TiO₂. Par ailleurs, l'utilisation du catalyseur Degussa conduit à une cinétique du premier ordre par contre le mécanisme de l'utilisation de TiO₂ est plus complexe. Ceci peut être expliqué par le fait que notre catalyseur est plus lourd et ne présente pas une grande suspension dans la solution et par conséquent absorbe moins la lumière de la lampe. En perspective nous essayerons d'utiliser nos échantillons sous forme de poudre très fine pour augmenter leur suspension dans la solution aqueuse.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'oxydation du cyclohexane en phase liquide. Cette réaction a été effectuée sur les oxydes mixtes préparés par voie sol-gel ; l'influence de chrome, de vanadium et de solvant sur l'activité catalytique a été étudiée. Nous avons également utilisé les oxydes mixtes $X\%Cr_xO_y-TiO_2$ pour la réaction de dégradation du Fénuron.

Les oxydes mixtes $X\%Cr_xO_y-TiO_2$ ne possèdent aucune activité catalytique en présence de H_2O_2 comme oxydant. Dans le cas de TBHP comme oxydant, l'activité des catalyseurs $X\%Cr_xO_y-TiO_2$ n'est pas corrélée à la surface spécifique par contre elle est liée directement à la teneur du chrome présent. La conversion est en bonne corrélation avec l'augmentation de la quantité du chrome sauf dans le cas de l'acide acétique comme solvant. Il est à noter que la conversion est favorisée en présence d'un milieu polaire ; la conversion varie dans l'ordre : acétonitrile > acide acétique > cyclohexane. Le chrome rend la réaction sélective en cyclohexanol par rapport au cyclohexanone. Cette sélectivité varie dans le sens inverse de la polarité du solvant.

Dans l'oxydation du cyclohexane en présence de H_2O_2 comme oxydant le catalyseur $20\%V_xO_y-TiO_2$ s'est révélé actif. La décomposition de H_2O_2 en présence de $20\%V_xO_y-TiO_2$ est nettement plus rapide que celle de la réaction sans catalyseur. Cette décomposition en présence de différents solvants varie comme suit : acétonitrile < acétone < méthanol < cyclohexane < acide acétique. Les catalyseurs $X\%V_xO_y-TiO_2$ sont inactifs en présence du cyclohexane à la fois comme réactif et solvant. L'utilisation de différents solvants (acétone, méthanol et acétonitrile), en présence du catalyseur $20\%V_xO_y-TiO_2$, donne des quantités du mélange olone variables d'un solvant à un autre. La conversion en mélange olone varie avec la polarité des solvants ; acétonitrile > acétone > méthanol. Le rapport ol/one < 1 quelque soit le solvant utilisé. Il est à noter aussi que la plus grande conversion en mélange olone est obtenue dans le cas de l'acide acétique comme solvant et avec l'acétone et l'acétaldéhyde comme initiateurs. L'ajout du cyclohexanol et du cyclohexanone comme initiateurs inhibent la réaction d'oxydation du cyclohexane.

Dans l'oxydation du cyclohexane en phase liquide en présence de TBHP comme oxydant, les catalyseurs $X\%V_xO_y-TiO_2$ présentent une activité qui varie en fonction de la teneur en vanadium et en fonction du solvant utilisé. La conversion diminue en fonction de l'augmentation de la teneur en vanadium et cela est dû à la diminution des sites acides. Par contre la sélectivité en mélange olone augmente en fonction de l'augmentation de la teneur en

vanadium. La conversion dépend de la nature du solvant utilisé ; en effet elle varie dans l'ordre suivant : acide acétique > cyclohexane > acétonitrile. L'échantillon 20%V_xO_y-TiO₂ produit plus de cyclohexanone que du cyclohexanol par contre le 10% et 5% produisent plus de cyclohexanol que du cyclohexanone.

5. Références bibliographiques

- [1]. E. V. Spinacé; H. O. Pastore, et al., *Journal of Catalysis* 1995. **157**, 631-635.
- [2]. P. A. Ganeshpure; G. L. Tembe, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1996. **113**, L423-L425.
- [3]. R. P. O'Connor; L. D. Schmidt, *Journal of Catalysis* 2000. **191**: (1), 245-256.
- [4]. U. Schuchardt; D. Cardoso, et al., *Applied Catalysis A: General* 2001. **211**: (1), 1-17.
- [5]. S. A. Chavan; D. Srinivas, et al., *Journal of Catalysis* 2002. **212**, 39-45.
- [6]. A. Sakthivel; P. Selvam, *Journal of Catalysis* 2002. **211**: (1), 134-143.
- [7]. S. Shylesh; P. P. Samuel, et al., *Applied Catalysis A: General* 2007. **318**, 128-136.
- [8]. S. Shylesh; C. Srilakshmi, et al., *Microporous and Mesoporous Materials* 2007. **99**: (3), 334-344.
- [9]. J. Y. Wang; F. Y. Zhao, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2008. **279**: (2), 153-158.
- [10]. R. Kumar; Shanthakumar, et al., *Journal of Catalysis* 2009. **262**, 304-313.
- [11]. N. Baccam; J. C. Andrade, et al., *Analytica Quantitativa Elementar*, 1985. **2nd ed**, 201.
- [12]. E. L. Pires; J. C. Magalhães, et al., *Applied Catalysis A: General* 2000. **203**: (2), 231-237.
- [13]. R. S. D. Cruz; J. M. d. S. Silva, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001. **171**, 251-257.
- [14]. E. L. Pires; U. Arnold, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001. **169**, 157-161.
- [15]. T. Sooknoi; J. Limtrakul, *Applied Catalysis A: General* 2002. **233**, 227-237.
- [16]. F. Eschenröder; H. Vogel, *Chemical Engineering & Technology* 1998. **21**: (8), 671-678.
- [17]. N. Grootboom; T. Nyokong, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2002. **179**, 113-123.
- [18]. W. Yao; Y. Chen, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2006. **246**, 162-166.
- [19]. S. E. Dapurkar; A. Sakthivel, et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2004. **223**, 241-250.

- [20]. C. Richard; S. Bengana, *Chemosphere* 1996. **33**: (4), 635-641.
- [21]. A. Amine-Khodja; A. Boulkamh, et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 2005. **59**: (3-4), 147-154.
- [22]. A. Boulkamh; T. Sehili, et al., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2001. **143**: (2-3), 191-199.
- [23]. J. L. Acero; F. J. Benitez, et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2002. **41**: (17), 4225-4232.
- [24]. H. D. Burrows; M. Canle L, et al., *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 2002. **67**: (2), 71-108.
- [25]. P. Mazellier; C. Busset, et al., *Water Research* 2007. **41**: (20), 4585-4594.

Conclusion générale

Conclusion générale

La synthèse des oxydes mixtes et le contrôle de leurs propriétés d'usage ne sont pas des réalisations aisées. Les nombreux travaux de recherche ont révélé l'importance de la maîtrise des étapes de préparation sur les propriétés finales du catalyseur. Le mélange des oxydes métalliques conduit à créer de nouvelles propriétés acides et basiques de la surface par rapport aux oxydes simples correspondants et par conséquent une nouvelle propriété texturale. L'objectif de cette étude était de synthétiser des oxydes mixtes, d'étudier leur structure et de tester leur performance catalytique. Pour ce faire, nous avons choisis trois types d'oxydes mixtes : $X\%M_xO_y-TiO_2$, $X\%M_xO_y-Al_2O_3$ et $X\%M_xO_y-SiO_2$ ($M=Cr$ et V).

Nous avons préparé nos matériaux par la méthode sol-gel en utilisant les alkoxydes et les sels de métaux correspondants. La combinaison des différentes techniques d'analyse (mesure de la surface spécifique (BET), DRX, IR, MET, ATG-ATD) a permis de caractériser nos échantillons.

L'exploitation des résultats expérimentaux, nous a permis de constater que tous les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des échantillons $X\%M_xO_y-TiO_2$ ($M=Cr$ et V) sont de type IV avec présence de boucles d'hystérésis. Par conséquent il y a présence des mésopores. Le diamètre moyen des pores de ces échantillons est situé entre 3 et 5 nm. La surface spécifique augmente avec la teneur du métal ajouté (vanadium ou chrome) avec une variation plus importante dans le cas de l'ajout du chrome. De même les isothermes des échantillons $X\%M_xO_y-Al_2O_3$ ($M=Cr$ et V) sont de type IV avec présence des mésopores. La variation de la teneur du métal ajoutée n'a pas une grande influence sur la variation de la surface spécifique. Par ailleurs, nous constatons que dans le cas des catalyseurs $X\%M_xO_y-SiO_2$ ($M=Cr$ et V) qu'il y a deux type d'isothermes : Type IV en présence du vanadium et type I en présence du chrome. La surface spécifique de ces matériaux en présence du vanadium ou du chrome (oxydes mixtes) est nettement inférieure à celle de l'oxyde simple (SiO_2).

L'analyse thermique ATG-ATD, des échantillons calcinés à 400 °C, a montré l'existence d'un seul pic endothermique correspondant à la perte de l'eau physisorbée, l'absence de pics exothermiques et que tous les échantillons restent stables même à 800 °C. Les deux pics exothermiques observés à 251 °C et à 343 °C, dans le cas de l'échantillon TiO_2 non calciné, ont été attribués respectivement à l'élimination par oxydation du précurseur de Ti (alcoxyde) et au passage de l'oxyde de titane de l'état amorphe à la phase anatase.

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X (DRX) à température ambiante et in situ ont permis de tirer les points importants suivants :

- pour l'échantillon TiO_2 , la phase anatase est la phase prédominante entre 400 °C et 500 °C et la phase rutile apparaît à partir de 600 °C,
- la transition anatase-rutile n'est totale qu'à partir de 700 °C,
- les échantillons $X\%M_xO_y\text{-TiO}_2$ ($M=\text{Cr}$ et V) calcinés à 400 °C présentent uniquement la phase anatase,
- la présence du chrome retarde la transition anatase-rutile à l'inverse la présence du vanadium qui l'accélère,
- la phase brookite est absente dans tous les échantillons,
- l'augmentation de la température favorise le frittage de l'anatase et n'influe pas sur la taille des particules du rutile,
- l'absence totale de toute forme cristalline du chrome entre 400 °C et 600 °C,
- la phase cristalline Cr_2O_3 apparaît seulement dans le cas de 10 % et 20 % entre 700 °C et 800 °C ; indiquant que la ségrégation reste modérée,
- l'absence de phase cristalline du vanadium pour $X\%M_xO_y\text{-TiO}_2$ ($M=\text{V}$)
- la phase cristalline V_2O_5 ainsi que la phase amorphe de silice sont présentes entre 400 °C et 600 °C dans le cas des échantillons $X\%M_xO_y\text{-SiO}_2$ ($M=\text{V}$),
- la présence de la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour tous les échantillons $X\%M_xO_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($M=\text{Cr}$ et V)

Nous avons étudié l'influence de l'ajout du vanadium et chrome sur l'acidité et la basicité de nos matériaux. Pour cela nous avons utilisé l'analyse par IR in situ en présence d'une molécule sonde. Aucun site acide (Lewis ou Brönsted) n'a été signalé en utilisant le dioxyde de carbone comme molécule sonde. Par contre, nous avons constaté qu'il y a présence à la fois des sites acides de Lewis et de Brönsted en utilisant la pyridine comme molécule sonde. Les sites acides de Lewis sont favorisés en présence du chrome ou du vanadium et les sites acides de Brönsted sont présents uniquement dans le cas de l'échantillon $20\%\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$. Nous pouvons dire que l'excès de chrome ou du vanadium favorise l'augmentation de l'acidité de Lewis, mais avec des faibles quantités, l'oxyde de titane en grande quantité empêche et rend difficile la détection des sites acides de Brönsted présents. Les résultats d'analyse d'acidité nous ont permis de constater que Al_2O_3 ($485 \mu\text{mol.g}^{-1}$) est nettement plus acide que TiO_2 ($197 \mu\text{mol.g}^{-1}$).

Les analyses par MET nous ont permis de montrer que la distribution des constituants diffère d'une zone à l'autre ; les échantillons sont répartis d'une façon hétérogène.

L'étude cinétique a montré que la présence du chrome retarde la vitesse de la transition anatase-rutile, par contre la présence du vanadium l'accélère. Nous avons montré

que la cinétique de la transformation est du premier ordre en présence du chrome ou du vanadium. Par ailleurs, l'application du modèle théorique d'Avrami a conduit aussi à une cinétique du premier ordre. L'étude cinétique de la transformation à différentes températures nous a permis de calculer l'énergie d'activation à l'aide de la loi d'Arrhenius. Les résultats trouvés montrent que l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel en présence du vanadium sont supérieurs par rapport à ceux en présence du chrome.

Nous avons testé les performances catalytiques de nos matériaux en oxydation du cyclohexane en phase liquide. Nous avons étudié l'influence de l'oxyde de titane seul sur l'activité et la sélectivité des oxydes mixtes. Les résultats ont montré que l'oxyde simple (TiO_2) possède une activité catalytique non négligeable.

Par la suite, nous avons étudié l'influence du métal ajouté sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs. Les résultats ont montré que le chrome rend la réaction d'oxydation du cyclohexane sélective en cyclohexanol. L'augmentation de la teneur en chrome accroît l'activité catalytique des catalyseurs $X\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$. D'autre part, la conversion diminue en fonction de l'augmentation de la quantité du vanadium pour les catalyseurs $X\% \text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$.

Nous avons aussi étudié l'influence du solvant sur l'activité catalytique et la sélectivité des catalyseurs $X\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ et nous avons constaté que plus le solvant est polaire et plus l'activité catalytique est meilleure ; par conséquent la conversion varie dans l'ordre suivant : acétonitrile > acide acétique > cyclohexane. Dans le cas des catalyseurs $X\% \text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$, nous avons obtenu une meilleure activité pour l'acide acétique comme solvant et nous avons constaté que la conversion varie dans l'ordre suivant : acide acétique > cyclohexane > acétonitrile.

Par ailleurs, nous avons remarqué que le rendement en mélange olone, pour les catalyseurs $X\% \text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ en utilisant H_2O_2 comme oxydant, est dans l'ordre suivant : acétonitrile > acétone > méthanol ; la variation du rendement olone n'est pas en bonne corrélation avec la polarité des solvants (méthanol > acétonitrile > acétone). Nous avons montré que H_2O_2 a le temps de réagir (décomposition lente) et par conséquent conduit à un meilleur rendement.

La présence de la phase anatase dans nos matériaux $X\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ nous a permis d'étudier la dégradation photocatalytique du Fénuron. Dans le but de situer le pouvoir photocatalytique de nos échantillons, nous avons travaillé aussi avec l'oxyde de titane TiO_2 (Degussa, avec 70 % d'anatase et 30 % de rutil) qui présente une très bonne activité photocatalytique. Les résultats ont montré que le catalyseur Degussa est plus actif et possède une bien meilleure activité photocatalytique que notre TiO_2 . L'utilisation des échantillons

avec un pourcentage de chrome n'a donné aucune activité photocatalytique, ceci peut être expliqué par le fait que nos catalyseurs sont plus lourds et ne présentent pas une grande suspension dans la solution et par conséquent n'absorbent pas la lumière de la lampe.

Par ailleurs, l'utilisation du catalyseur Degussa conduit à une cinétique du premier ordre par contre le mécanisme de l'utilisation de TiO_2 est plus complexe.

Résumé :

Synthèses, caractérisations et étude de l'acido-basicité d'oxydes mixtes MO_x/TiO_2 et $\text{MO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (M= Cr et V). Essais de tests catalytiques.

Cette thèse concerne la préparation par voie sol-gel, la caractérisation et l'évaluation des performances catalytiques des oxydes mixtes de type $X\% \text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$, $X\% \text{M}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $X\% \text{M}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$ avec M = Cr ou V et X = 0, 5, 10 ou 20 %.

L'analyse texturale montre bien que ces matériaux présentent un mélange de micropores et de mésopores avec une variation de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre des pores fonction de la teneur du métal ajoutée. L'analyse IR in situ utilisant la pyridine comme molécule sonde révèle la présence des sites acides de Lewis et de Brønsted.

Dans le cas des matériaux $X\% \text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$, l'analyse par DRX met en évidence la présence des deux phases anatase et rutile. La transition anatase-rutile dépend de la température de traitement, de la nature et de la quantité du dopant. La présence du chrome retarde cette transition alors que le vanadium l'accélère. L'étude cinétique de cette transition conduit à une transformation du premier ordre avec une énergie d'activation plus grande en présence du vanadium qu'en présence du chrome.

Les performances catalytiques de nos matériaux ont été étudiées en oxydation du cyclohexane en phase liquide en présence de H_2O_2 et du TBHP comme oxydants. L'activité catalytique augmente en fonction de la teneur en chrome. Par contre elle diminue en fonction de la teneur en vanadium. La présence du chrome conduit à une sélectivité plus importante vis-à-vis de la formation de cyclohexanol par rapport à celle de la cyclohexanone. Nous avons étudié aussi l'influence du solvant (acide acétique, acétonitrile et cyclohexane) sur l'activité et la sélectivité. Dans le cas des catalyseurs $x\% \text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$, l'activité catalytique varie en fonction de la polarité du solvant et de ce fait la conversion varie dans l'ordre suivant : acétonitrile > acide acétique > cyclohexane. Dans le cas des catalyseurs $x\% \text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$, la meilleure activité est obtenue pour l'acide acétique comme solvant et la conversion varie dans l'ordre suivant : acide acétique > cyclohexane > acétonitrile.

Mots clés : oxydes mixtes, sol-gel, oxydation du cyclohexane

Abstract

Syntheses, characterization and study of the acido-basicity of mixed oxides

MO_x/TiO_2 and $\text{MO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Cr}$ and V).

Study of their performances in catalytic oxidation of cyclohexane.

This thesis deals with the preparation by sol-gel procedure, the characterization and evaluation of catalytic performance of mixed oxide-type $X\%M_xO_y\text{-TiO}_2$, $X\%M_xO_y\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $X\%M_xO_y\text{-SiO}_2$ with $M = \text{Cr}$ or V and $X = 0, 5, 10$ or 20 . The textural analysis shows that these materials display a variation of specific surface area, pore volume and pore diameter depending on the content of the metal added.

XRD analysis of $X\%M_xO_y\text{-TiO}_2$, reveals the presence of two phases namely anatase and rutile. The anatase-rutile transition depends on the temperature treatment, the nature and amount of metallic promoter. The presence of chromium delays this transition whereas vanadium accelerates it. The kinetic study of this transition led to a transformation of the first order with higher activation energy in the presence of vanadium than in the presence of chromium.

The catalytic performance of our materials have been evaluated in cyclohexane oxidation in liquid phase, in the presence of H_2O_2 and TBHP as oxidizers. The activity increases with chromium content whereas it decreases with the vanadium content. The presence of chromium increases the selectivity in cyclohexanol formation vs cyclohexanone. We studied the influence of the solvent (acetic acid, acetonitrile and cyclohexane) on the activity and selectivity. In the case of samples $X\%\text{Cr}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$, catalytic activity varies in the following order: acetonitrile > acetic acid > cyclohexane. For $X\%\text{V}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ catalysts, the best activity is obtained for acetic acid as solvent and conversion varies in the following order: acetic acid > cyclohexane > acetonitrile.

Key words: mixed oxide, sol-gel oxidation of cyclohexane