THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

(ECOLE SUPERIEURE d'INGENIEURS de POITIERS)
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac.

Secteur de Recherche : chimie-physique

Présentée par :

Julien JOLLY

Préparation et caractérisation haut débit de catalyseurs nanostructurés

---

Directeur de Thèse : Jean-Michel TATIBOUËT

Soutenue le 09 Novembre 2010

devant la Commission d'Examen

JURY

M.	Jean-Christophe BATSALE	
M.	Laurent BAUMES	
M.	Michel BOURGEON	
M.	Patrick DE KEPPER	
M.	Alain DEMOURGUES	Rapporteur
M.	Claude MIRODATOS	Rapporteur
M.	Bertrand PAVAGEAU	
M.	Jean-Michel TATIBOUËT	

Ce travail de thèse a été rendu possible grâce à Mathieu Joanicot, ex-directeur du laboratoire du futur (Unité mixte Rhodia/CNRS/Bordeaux 1), qui m'a permis de commencer cette belle aventure scientifique. Je remercie aussi son successeur Patrick Maestro pour sa grande disponibilité.

Je souhaite adresser mes remiercements à la structure d'aide aux doctorants en contrat avec Rhodia, le GIE Aifor dirigé par Jean-Claude Galliot pour leur soutien financier durant ces trois années de thèse.

Je voudrais, de plus, remercier chaleureusement mes deux encadrants de thèse : Bertrand Pavageau, ingénieur de recherche Rhodia, avec qui j'ai partagé de nombreux moments de discussions toujours dans la bonne humeur. Je le remercie pour sa disponibilité, son enthousiasme, sa curiosité scientifique et son partage des connaissances. Jean-Michel Tatibouët, directeur de recherche au laboratoire de catalyse en chimie organique de Poitiers (LACCO) pour les différents échanges que nous avons eu et ses idées toujours très intéressantes.

Je voudrais remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer. Tout d'abord, Alain Demourgues, Jérôme Majimel et Cédric Feral-Martin de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée (ICMCB). L'enthousiasme légendaire ainsi que la connaissance scientifique d'Alain était fort appréciable. Les nombreuses discussions avec Cédric et Jérôme ont été vraiment d'une aide précieuse dans ce travail de thèse. Je remercie, de plus, Cédric pour sa disponibilité et Jérôme pour les manipulations de microscopie électronique.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude aux personnes des différents centres de recherches de Rhodia. Emmanuel Rohart (Rhodia La Rochelle) pour la fourniture des différents oxydes de terres rares indispensables dans ce projet, les discussions très intéressantes qui nous avons eu ainsi que sa curiosité scientifique.. Marie-Ange Royer et Elisabeth Apra du centre de recherche d'Aubervilliers pour leur bonne humeur, leur disponibilité et le travail réalisé.

Je souhaite remercier l'institut de technologie chimique (ITQ) de Valence (Espagne) et notamment Avelino Corma pour m'avoir permis d'effectuer un stage doctoral de 3 mois au sein de son institut. Mes profonds remerciements s'adressent à la personne qui m'a encadrée durant ce stage, Laurent Baumes, je n'oublie pas sa spontanéité, son enthousiasme, sa culture scientifique et tous les moments passés en dehors du laboratoire.

J'aimerais aussi remercier les personnes des différents laboratoires de recherches et des différentes entreprises avec qui j'ai pu collaborer dans le projet NACOMAT. Notamment, Claude Rossignol de Liebherr aerospace pour sa réactivité et son sens des responsabilités, Pierre Alphonse du CIRIMAT RTS, Sabine Valange, Joël Barrault et Philippe Ayrault du LACCO.

Une profonde gratitude est exprimée envers toutes les personnes du laboratoire du futur. Merci à Matthieu Guirardel pour son aide très précieuse dans le développement Labview. Merci à Fanny Oukhemanou et Adeline Perro pour leur aide dans ce travail.

Merci à l'"équipe robotique" composée de Simon Rousseau et Bernard Roux. Merci à Jean Baptiste Salmon pour m'avoir transmis ses connaissances des systèmes dynamiques. Merci à Laure Daubersies pour son aide précieuse dans la fabrication de puces microfluidiques. Merci aux trois thésards de la "promotion 2007", Christophe Cottin, Aurore Merlin et Inês Vasconcelos pour leur soutien et leur joie de vivre. Merci à tous les "footeux" du LOF qui m'ont permis de partager de bons moments.

Enfin, je ne pourrais pas achever ces remerciements sans en consacrer une partie à ma famille. Je voudrais remercier mes parents ainsi que mon frère Michaël pour leur soutien permanent.

Je voudrais finir par remercier ma petite amie Hongyu qui est arrivée au cours de cette aventure et qui m'a soutenu et encouragé dans les moments délicats de fin de thèse.

Table des matières

Introduction **9**

I Expérimentation haut débit appliquée à la catalyse hétérogène (EHD) **15**

1 Le haut débit en catalyse hétérogène **17**
1.1 Introduction . . . 17
1.2 Les propriétés fondamentales des matériaux catalytiques . . . 18
1.3 La démarche haut débit appliquée à la catalyse hétérogène . . . 21
1.3.1 Généralités . . . 21
1.3.2 Les méthodes algorithmiques appliquées à l'EHD . . . 23
1.3.2.1 Les plans d'expériences . . . 23
1.3.2.2 Démarche d'un plan d'expériences . . . 24
1.3.2.3 Statistique de base . . . 25
1.3.2.4 Les différents plans d'expériences . . . 25
1.3.2.5 Les algorithmes évolutionnaires (AE) . . . 27
1.3.2.6 Les méthodes QSAR . . . 28
1.3.3 Discussions . . . 29
1.4 La synthèse haut débit de matériaux . . . 29
1.5 La caractérisation haut débit . . . 30
1.5.1 Etat de l'art concernant la caractérisation HD . . . 30
1.5.2 La thermographie infrarouge appliquée aux systèmes gaz/solides . . . 33

2 Expérimentation haut-débit : criblage primaire **43**
2.1 Introduction . . . 43
2.2 Les COVs et les matériaux catalytiques associés . . . 43
2.2.1 Etat de l'art . . . 43
2.2.2 Choix des matériaux . . . 44
2.2.2.1 L'oxyde de cérium CeO_2 . . . 45
2.2.2.2 Le support alumine Al_2O_3 . . . 47
2.2.2.3 Les phases actives . . . 48
2.3 Préparation automatisée des catalyseurs . . . 48

2.3.1 Introduction à la préparation HD 48
2.3.2 Description de la plateforme robotique utilisée 49
2.3.3 Les modes de préparation adaptés sur la plateforme 50
2.4 La caractérisation HD basée sur la thermographie infrarouge 51
2.4.1 Descriptif du dispositif de caractérisation 52
2.4.1.1 Le bloc réacteur 52
2.4.1.2 La gestion des flux gazeux 53
2.4.1.3 Automatisation 53
2.4.1.4 Caractéristiques de la caméra thermique 54
2.4.2 Etude de l'homogénéité en température du bloc réacteur 54
2.4.3 Reproductibilité de la réponse thermique 56
2.4.4 Classement des catalyseurs : stratégie 57
2.5 Etude de cas : criblage de catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation de l'isopropanol 57
2.5.1 Etude de la nature de la phase supportée sur oxyde de cérium . . . 58
2.5.1.1 Réalisation d'un plan de mélange 58
2.5.1.2 Préparation des catalyseurs 58
2.5.1.3 Criblage des catalyseurs 59
2.5.1.4 Analyse du plan de mélange 59
2.5.1.5 Validation du modèle 62
2.5.1.6 Discussion 64
2.5.2 Effet du dopage de la cérine et du dépôt d'or 64
2.5.2.1 Préparation 64
2.5.2.2 Caractérisation 65
2.5.2.3 Discussion 66
2.5.3 Influence de la nature de la phase active déposée sur alumine mésoporeuse 66
2.5.4 Résumé 68
2.6 Conclusion 70

3 Criblage secondaire et caractérisation des matériaux 79
3.1 Introduction 79
3.2 Criblage secondaire 80
3.2.1 La thermographie infrarouge dans le criblage secondaire 80
3.2.2 Combinaison de la spectrométrie de masse avec la thermographie infrarouge 84
3.3 Caractérisation du support oxyde de cérium 87
3.3.1 Caractérisation par spectroscopie Raman 87
3.3.1.1 Dépendance de la taille des particules de CeO_2 avec la diffusion Raman 87
3.3.1.2 Caractérisation des propriétés oxydo-réductrices de CeO_2 . 91
3.3.2 Microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) sur cérine 97
3.4 Caractérisation du catalyseur Au/CeO_2 99

3.4.1 Caractérisation de l'interaction métal/support par spectroscopie Raman . . . 99
3.4.2 Couplage spectroscopie Raman/thermographie infrarouge : étude de la réactivité . . . 102
3.4.3 Caractérisation HRTEM du catalyseur Au/CeO_2 . . . 104
3.5 Conclusions et perspectives . . . 105

II La thermographie infrarouge : un outil de caractérisation des matériaux 111

4 Caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux par thermographie infrarouge 113
4.1 Détermination de la surface spécifique d'un matériau . . . 113
4.1.1 Introduction . . . 113
4.1.2 Partie expérimentale . . . 116
4.1.3 Résultats . . . 117
4.1.3.1 Description du profil thermique obtenu . . . 117
4.1.3.2 Corrélation entre la surface BET et la mesure thermographique . . . 121
4.2 Caractérisation thermique de la granulométrie . . . 128
4.2.1 Etude de cas : évaluation du taux de fines de silice . . . 129
4.2.1.1 Caractérisation thermographique . . . 129
4.2.1.2 Description des différents modes de dégradation réalisés . 130
4.2.1.3 Résultats et Discussions . . . 131
4.2.1.4 Résumé . . . 131
4.3 Détermination des propriétés acido-basiques . . . 132
4.3.1 Introduction . . . 132
4.3.2 Caractérisation de la basicité de différents oxydes . . . 135
4.3.3 Caractérisation des propriétés basiques des matériaux silice-alumines 137
4.4 Caractérisation de la réductibilité du matériau . . . 139
4.4.1 Partie expérimentale . . . 140
4.4.2 Résultats et discussions . . . 140
4.4.2.1 Caractérisation des matériaux à base d'oxydes de cérium . 140
4.4.2.2 Caractérisation des matériaux à base d'alumine . . . 141
4.5 Conclusions et perspectives . . . 142

III Les oscillations catalytiques 149

5 Oscillations catalytiques 151
5.1 Introduction . . . 151
5.2 Vers la compréhension du phénomène chimique à l'origine des oscillations . 155

5.2.1 Partie expérimentale 155
5.2.1.1 Systèmes catalytiques étudiés 155
5.2.1.2 Les modes de caractérisation 155
5.2.2 Résultats 157
5.2.2.1 Influence de la température sur l'apparition des oscillations 157
5.2.2.2 Influence de la nature du gaz vecteur sur le comportement des oscillations catalytiques. 160
5.2.2.3 Influence de la surface spécifique de l'oxyde de cérium sur les oscillations 161
5.2.2.4 Influence des particules d'or supportées sur oxyde de cérium 161
5.2.2.5 Combinaison de la thermographie infrarouge avec la spectrométrie de masse 164
5.2.2.6 La spectroscopie Raman couplée à la thermographie infrarouge 166
5.2.2.7 Couplage thermographie infrarouge/caméra couleur 167
5.3 Analyse du régime oscillant au cours de la variation du paramètre de contrôle 171
5.3.1 Notion de système dynamique 171
5.3.2 Notion de bifurcation 172
5.3.3 Le régime chaotique 173
5.3.4 Les méthodes d'analyse des régimes oscillants 174
5.3.4.1 Représentation de l'attracteur 174
5.3.4.2 Section ou coupe de Poincaré 175
5.3.4.3 Application de premier retour 176
5.3.5 Approche globale des différents comportements oscillants observés . 177
5.3.5.1 Montée et descente en température 177
5.3.5.2 Descente en température 179
5.3.6 Etude spatio-temporelle 185
5.3.7 Etude locale de la surface du catalyseur 187
5.4 Conclusions et discussions 189

Conclusions et perspectives **195**

Introduction

La pollution atmosphérique liée à l'ozone, aux gaz d'échappement des véhicules motorisés ou encore aux activités industrielles est à l'origine de problèmes de santé publique, de détériorations de l'environnement et de nuisances olfactives. Le terme de pollution intérieure est apparu depuis peu, *i.e.* la pollution dans les milieux confinés tels que les bâtiments (maison, bureau,...) ou les moyens de transports (avions, trains, voitures,...). En effet, une grande partie de la population passe plus de 90 % de son temps dans des milieux confinés, et principalement dans l'habitation, dans les lieux publics et sur les lieux de travail.

Commençons par définir le terme de COVs, il s'agit de tout composé moléculaire possédant des atomes de carbone et d'hydrogène, ces derniers pouvant être substitués par d'autres atomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes, mais sont exclus les oxydes de carbone et les carbonates. Ces composés se trouvent à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions normales de température et de pression. Les solvants, diluants, dégraissants, conservateurs, disperseurs, largement mis en oeuvre dans l'industrie, sont autant de produits considérés comme des composés organiques volatils.

Le tableau 1 présente les principaux composés classés parmi les COVs [1].

Le méthane, naturellement présent dans l'air, ne sera pas classé dans cette catégorie que l'on peut aussi appelée COVNM (composés organiques volatils non méthanique).

La détérioration de notre environnement a fait apparaître de nouvelles formes de pathologie et d'allergies ayant un lien direct avec la présence de COVs, la pathologie appelée "sensibilité aux multiples produits chimiques" en est un exemple. Nous pouvons aussi citer l'exemple de l'exposition aux vapeurs de benzène qui a montré une relation directe avec l'apparition de la leucémie, mais est, plus généralement, à l'origine de gênes respiratoires. De plus, l'émission des COVs dans l'atmosphère participe à des réactions radicalaires complexes telles que le dérèglement de cycle de Chapman induisant une augmentation de la concentration d'ozone dans la troposphère, *i.e.* dans la basse atmosphère (altitude comprise entre 0 et 10 km environ). L'ozone est naturellement présent dans l'air et permet de filtrer une partie des rayons ultraviolets responsables notamment des cancers de la peau, mais une augmentation de la teneur en ozone peut avoir des effets indésirables sur les végétaux, sur divers matériaux (altération accélérée) ou encore sur le réchauffement climatique (absorption des rayonnements du sol dans l'infrarouge : 2000 fois plus élevée que le CO_2).

Les principales sources d'émission des COVs sont les transports (moteurs, véhicules, avions, trains, évaporations des stations de stockage d'hydrocarbures), les procédés industriels (chimie, pharmacie, agroalimentaire, métallurgie, minerais, pétrochimie, etc...), la

TABLE 1 – Liste des COVs principaux.

Composés organiques volatils
Acétaldéhyde
Acétone
Benzène
Tétrachlorométhane
Acétate d'éthyle
Ethylène glycol
Formaldéhyde
Heptane
Hexane
Isopropanol
Butanone
Chlorométhane
Ethylène glycol
Naphtalène
Styrène
Toluène
Xylène

combustion fixe (stockage, carburant, etc...), les déchets solides (incinérations, feux ouverts, décharges, etc...) ou peuvent être de natures diverses (produits d'entretien, feux de forêts, etc...).

En 2008, pour la France, les émissions annuelles étaient de 1.339 kt, chiffre en constante diminution et proche de 1.050 kt, qui, pour 2010, est la valeur cible définie après l'adoption des législations en conformité avec les traités internationaux (Rio, Kyoto). L'augmentation des procédés visant à détruire ou récupérer ces composés sont globalement à l'origine de cette diminution. Il est possible de classer ces procédés en deux grandes catégories : les procédés destructifs et les procédés récupératifs. Dans la première catégorie, l'oxydation thermique (utilisation d'une chambre de combustion) et les traitements biologiques (utilisation des micro-organismes fixés sur de la tourbe) constituent les principales méthodes actuelles. La condensation des gaz (diminution de la pression de vapeur saturante en abaissant la température), le lavage de gaz ou encore par adsorption-régénération sur charbon actif peuvent être classés dans la deuxième catégorie. L'émergence de nouvelles techniques de traitements des COVs est néanmoins observée telles que l'utilisation de la pervaporation afin de séparer l'air et le polluant à l'aide d'une membrane sélective, la photocatalyse qui permet l'oxydation des molécules en présence des rayonnements UV ou encore l'utilisation du plasma froid jouant le rôle d'activateur du fait des phénomènes électrostatiques, de producteur de rayonnements UV et de radicaux libres. Cependant, les problèmes de génération de sous-produits et les difficultés de changement d'échelle de ces deux dernières techniques n'ont pas encore été totalement résolues et donc n'autorisent pas une fiabilité

totale du processus.

Le cas de la dépollution de l'air des cabines d'avion nous intéresse plus particulièrement dans ce projet. Cette étude s'intègre dans le projet français nommé "NACOMAT" labellisé par le pôle de compétitivité "Aerospace Valley". Il a pour vocation d'améliorer les performances des matériaux en respectant l'environnement tout en gardant un faible coût de fabrication. La conception d'une nouvelle génération de matériaux composites à partir de l'échelle nanométrique peut être une réponse aux défis techniques majeurs que s'efforce de relever l'industrie aérospatiale : améliorer la tolérance aux dommages des structures composites, alléger les structures d'avions et les systèmes embarqués, accroître la performance et le rendement des moteurs, tout en diminuant la pollution atmosphérique et la nuisance sonore, enfin baisser le coût de possession des systèmes. Dans tous les avions pressurisés, la moitié de l'air en cabine provient directement de l'extérieur (air prélevé sur les moteurs) et l'autre moitié est de l'air recirculé et filtré. L'ozone étant un gaz irritant et toxique présent dans l'atmosphère à haute altitude, il est impératif de pouvoir le convertir en oxygène. A ce jour, il existe des convertisseurs d'ozone qui fonctionnent entre 200 et 250 °C et qui sont d'autant plus efficaces que la température est élevée.

L'objectif de NACOMAT n'est pas d'optimiser les produits existants, mais de tenter d'intégrer sur les composants existants (sans rajouter d'équipements spécifiques) un système multifonction, *e.g.* garantir le traitement de l'ozone mais aussi détruire les composés organiques volatils ou encore les bactéries. Ainsi, le but final est de pouvoir directement intégrer sur les échangeurs thermiques un ou plusieurs types de catalyseurs offrant ainsi une double fonction aux systèmes.

De plus, les catalyseurs étudiés devront pouvoir être utilisés pour les futures générations d'avions (avions plus électriques) en offrant une efficacité et un rendement correct pour des températures entre 25 et 60 °C.

Dans le cas du traitement des COVs dans les cabines d'avions, la notion de minimisation énergétique du procédé devient primordiale. Après avoir énoncé précédemment les différentes solutions de traitement de l'air, l'oxydation thermique catalytique semble être une solution appropriée dans ce type de problématique. L'intégration d'un catalyseur permettra ainsi de diminuer drastiquement la température de combustion des COVs en obtenant un gain énergétique considérable.

Il se pose ensuite la question du développement du catalyseur permettant la destruction efficace des COVs. Plusieurs stratégies peuvent être utilisées pour aboutir au résultat souhaité. Premièrement, le catalyseur est développé de façon classique en comptant essentiellement sur la connaissance accumulée et le savoir-faire. Cela implique une caractérisation complète du catalyseur afin d'établir la relation propriété-activité. Le principal inconvénient de cette approche est d'être un processus très consommateur de temps, synthétisant et analysant les matériaux un par un. La forte importance de l'intuition dans les choix initiaux de la stratégie de développement est considéré comme un second inconvénient. Afin de contourner ces inconvénients majeurs, des tentatives de réduction de ce processus en utilisant les technologies et les expérimentations haut débit (EHD) ont été proposées depuis plus de dix ans. Cette approche plus pragmatique, est devenue une stratégie acceptée dans le domaine pharmaceutique et tente d'être reconnue dans le domaine de la catalyse.

Ce manuscrit s'articulera en trois parties :

Tout d'abord, l'expérimentation haut débit sera présentée pour permettre au lecteur de comprendre les différentes étapes et les enjeux de cette stratégie. Par la suite, une étude de cas sera décrite concernant l'oxydation d'une molécule prise comme molécule modèle des COVs, l'isopropanol (i-PrOH) en décrivant largement les différents outils utilisés et développés pour l'occasion. L'utilisation d'outils statistiques, de dispositifs automatisés ou encore la réalisation de couplages analytiques seront les objets principaux utilisés dans ce processus.

En second lieu, nous présenterons le potentiel de l'outil utilisé dans la première étape du processus haut débit (HD) visant à classifier les matériaux du point de vue de leur activité catalytique. De plus, cet outil sera utilisé pour tenter d'extraire les propriétés fondamentales des matériaux catalytique telles que la valeur de surface spécifique, la réductibilité ou encore l'acido-basicité des matériaux.

Finalement, l'utilisation de cette technique a mis en évidence des comportements catalytiques oscillants que nous tenterons d'expliquer grâce à la réalisation d'une étude paramétrique, avec l'appui de couplages analytiques ou encore avec l'utilisation d'outils mathématiques permettant la description de ces phénomènes.

Bibliographie

[1] F. I. Khan and A. K. Ghoshal. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13(6) :527–545, 2000.

Première partie

Expérimentation haut débit appliquée à la catalyse hétérogène (EHD)

Chapitre 1

Le haut débit en catalyse hétérogène

1.1 Introduction

Nées du domaine pharmaceutique dans les années 1980, les notions de préparation rapide et de génération d'un grand nombre d'échantillons (plusieurs milliers) sont devenues incontournables dans le processus de découverte de nouveaux médicaments. Malheureusement, elle a souffert depuis des années d'une réputation peu valorisante en mettant en cause notamment la réalisation d'une quantité importante d'échantillons par combinaisons multiples des différents composés chimiques sans réflexion au préalable. Dans les années 1990, nous avons vu l'émergence d'outils mathématiques appliqués à ce type de système. Les notions d'algorithmes évolutionnaires, de méthodes QSAR, de plans d'expériences sont devenues maintenant courantes lorsque nous évoquons la démarche haut débit dans la découverte de médicaments. En effet, grâce à la connaissance complète des propriétés physico-chimiques des molécules (nombre d'atomes, type de liaisons, etc...), ces méthodes sont relativement bien adaptées.

L'expérimentation haut débit a ensuite été essayée à la catalyse homogène et hétérogène dont les premières méthodes haut débit pour la découverte de matériaux ont été décrites en 1995 par Schultz *et al.* [1]. Comme nous allons le voir par la suite, la complexité des systèmes catalytiques, dont les propriétés ne peuvent pas être définies par simplement une caractéristique principale, demande des efforts supplémentaires dans l'identification des descripteurs, le développement d'outils de caractérisation, de préparation, etc.... Faisons simplement la comparaison entre une molécule utilisée dans le domaine pharmaceutique, le ténofovir (traitement du VIH) et une surface d'oxyde de titane utilisée en catalyse hétérogène (figure 1.1), nous voyons clairement que la quantité d'information permettant de définir une surface catalytique sera nettement plus élevée que dans le cas d'une molécule avec un nombre d'atomes et de liaisons bien définis. La catalyse hétérogène par EHD n'est donc pas encore devenue une approche incontestable dans le domaine, de nombreux challenges sont encore présents. Par la suite, nous allons tenter de décrire les outils déjà existants et voir les enjeux de demain dans ce domaine. Il conviendra tout d'abord de décrire les caractéristiques essentielles définissant le catalyseur avant d'aborder plus précisément

(a) (b)

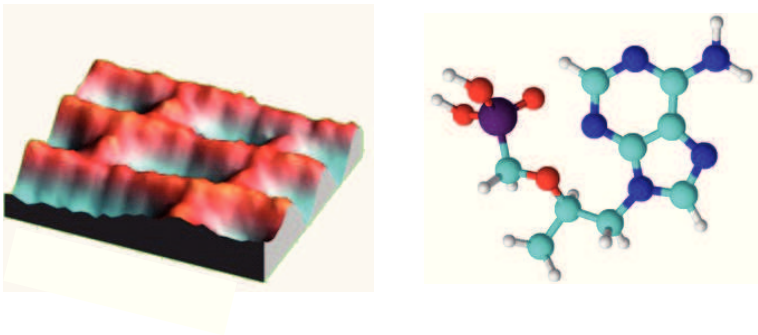


FIGURE 1.1 – (a) surface d'un catalyseur à base d'oxyde de titane et (b) molécule antirétrovirale : le ténofovir.

ce qui se cache derrière la notion d'expérimentation haut débit.

1.2 Les propriétés fondamentales des matériaux catalytiques

La notion de catalyseur introduite par le chimiste suédois Berzelius est devenue une science incontournable dans notre société actuelle et notamment dans l'industrie chimique (oxydation, hydrogénation, transformations d'hydrocarbures, etc...).

La propriété fondamentale d'un catalyseur est sa faculté à augmenter la vitesse de réaction dans une réaction chimique thermodynamiquement possible. Dans notre étude ciblée sur le traitement de l'air par oxydation catalytique, seule la notion de catalyse hétérogène sera abordée.

Lorsqu'on parle de catalyse hétérogène, les mots clés associés à ce terme peuvent être résumés comme suit :

- **L'énergie d'activation** - Elle constitue l'une des propriétés essentielles d'un catalyseur. L'énergie d'activation par les interactions surfaciques des sites actifs du solide avec le réactif se trouve considérablement réduit par rapport à la réaction non catalysée. Le schéma présenté dans la figure 1.2 illustre cette notion très importante dans le cas d'une réaction de coordination. Cette diminution de l'énergie d'activation s'accompagne d'un enchaînement d'étapes élémentaires s'effectuant au cours du temps et qu'il est souvent très difficile à caractériser. C'est pourquoi, les recherches actuelles en catalyse hétérogène font appel au développement de nouveaux outils de caractérisation *in situ* ou *operando* qu'ils soient spectroscopiques, optiques, etc... afin d'identifier ces étapes élémentaires.

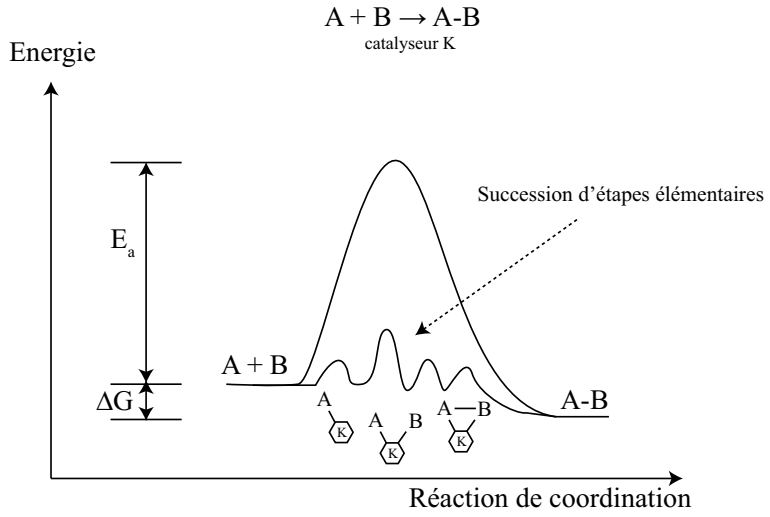


FIGURE 1.2 – Illustration de la notion d'énergie d'activation dans le cas d'une réaction de coordination.

- **La notion de diffusion** - La réaction chimique se produisant sur un site catalytique actif entraîne un gradient de concentration entre la région à concentration élevée (dans la phase gaz) et la zone située au coeur du site actif (plus faible concentration). Il est donc important de prendre en compte ce terme dans l'étude catalytique.

- **Le phénomène d'adsorption** - Nous distinguons généralement deux types d'adsorption, la physisorption et la chimisorption. La physisorption fait intervenir les forces de Van der Waals, de dispersion de London ou liées aux polarités permanentes, elle sera présentée plus largement dans le chapitre 4. De nombreux modèles théoriques ont notamment été énoncés pour permettre d'extraire les valeurs des énergies mises en jeu pendant ce processus. Elle se distingue de la chimisorption qui, quant à elle, fait intervenir essentiellement des liaisons de type covalentes, ioniques ou encore par transfert de charge. Les énergies mises en jeu sont largement plus élevées dans ce cas.

- **L'activité catalytique et la conversion** - Elles permettent de juger de l'efficacité d'un catalyseur pour une réaction chimique donnée par unité de temps, *i.e.* la quantité de réactif transformée $n_{final} - n_{initial}$ rapportée à la surface spécifique ou à la masse du catalyseur. Le terme de "turnover frequency" (TOF) ou rotation spécifique peut être très utile pour permette de se rendre compte du nombre de cycle catalytique par site actif et par unité de temps dans des catalyseurs, *e.g.* de type métalliques.

- La notion de **sélectivité** est peut être l'une des plus importantes lorsqu'on évoque la catalyse hétérogène. Elle va favoriser une orientation préférentielle de la réaction thermodynamiquement possible mais cinétiquement très lente en l'absence du cata-

lyseur (oxydation ménagée intéressante dans ce cas). Nous voyons bien là l'intérêt du catalyseur permettant l'accélération de la réaction uniquement désirée.
Un autre cas très démonstratif est la décomposition de l'éthanol [2] à 400 °C, il peut soit se déshydrater (catalysée par l'alumine) ou soit se déshydrogéner (catalysée par le cuivre), alors que la réaction de décomposition de l'éthanol en l'absence de catalyseur à 600 °C conduit à un mélange contenant de l'eau, de l'aldéhyde, de l'éthylène ou bien encore de l'hydrogène.

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O$$
$$C_2H_5OH \xrightarrow{Cu} CH_3CHO + H_2$$

- **La désactivation** - Elle constitue une des caractéristiques importante dans l'étude des catalyseurs. Cette désactivation peut apparaître sous les types suivants : par empoisonnement ou par vieillissement. Ces deux phénomènes peuvent se différencier par leur échelle de temps, dans le deuxième cas, le processus est en général plus lent. Le vieillissement se manifeste par une modification structurale du matériau pouvant provenir de divers paramètres tels que la température de fonctionnement entraînant une augmentation de la taille des particules (diminution de la surface spécifique). De nombreux travaux se sont focalisés sur l'amélioration de la tenue thermique de certains matériaux par ajout de dopants : c'est le cas de la cérine où le zirconium est ajouté [3] ou encore dans le cas de l'oxyde de zinc avec le dopage en oxyde de manganèse et en oxyde de chrome [4]. Concernant maintenant l'empoisonnement du catalyseur qui est un processus plus rapide, il est causé par la formation de dépôts à sa surface. Dans les réactions catalytiques d'hydrocarbures, ce phénomène est courant, il aboutit à la formation superficielle de coke ou de composés non volatils. Les différents types de régénération des catalyseurs consistent à éliminer ces dépôts, par dissolution ou par combustion sous air.
  De plus, la présence de certains composés à l'état de traces dans le mélange réactif peut avoir un effet d'empoisonnement rapide du catalyseur. C'est le cas des composés sulfurés, phosphatés qui induisent un empoisonnement dans le cas de l'utilisation de catalyseurs métalliques tels que le nickel, le platine ou encore le palladium dans les réactions de type hydrogénation ou déshydrogénation.

- **La préparation du catalyseur** - Nous voyons bien par les différentes propriétés auxquelles doivent répondre les catalyseurs, la complexité liée à la préparation de ces derniers. Un des tout premiers exemples de mise au point de catalyseurs visant à la synthèse de l'ammoniac a conduit les chercheurs de BASF à tester systématiquement plus de 20 000 catalyseurs par la méthode essai-erreur qui leur a finalement permis d'aboutir à la découverte d'un catalyseur fer-alumine-potasse. Comme nous allons le voir par la suite, l'expérimentation haut débit semble tout à fait appropriée et constitue une solution très intéressante dans ce type d'objectif.

1.3 La démarche haut débit appliquée à la catalyse hétérogène

1.3.1 Généralités

La technologie haut débit a été développée dans le but d'augmenter la rapidité dans la découverte de nouveaux catalyseurs permettant ainsi d'élargir le spectre de possibilité de combinaisons. Tout le processus de découverte de catalyseurs est soigneusement prédéfini en s'appuyant notamment sur l'utilisation d'outils statistiques. Tandis qu'à l'échelle laboratoire, l'expérimentateur naviguera pas à pas dans un espace flou (non prédit) et très large à partir d'une méthode de préparation classiquement utilisée dans le laboratoire, l'intérêt d'une approche haut débit en R&D permet un gain de temps considérable dans la découverte de catalyseurs. Le processus complet de découverte et d'optimisation est présenté dans la figure 1.3. Il peut être divisé en trois parties distinctes partant de la recherche jusqu'à la commercialisation du catalyseur [5].

La première phase, désignée comme "criblage primaire", constitue l'étape la plus large pour sélectionner ou écarter différentes familles de matériaux susceptibles d'être actifs dans la transformation chimique désirée. C'est durant cette phase que les candidats prometteurs, provenant de nouvelles classes de matériaux jamais explorées auparavant peuvent voir le jour. En effet, la possibilité de réaliser cette étape à l'échelle laboratoire classique n'est pas envisageable. L'expérimentateur s'appuie sur des outils analytiques très performants donnant un maximum d'information sur la nature ou encore la structure du matériau, et permet d'expliquer l'activité catalytique mesurée. Cependant, cette démarche longue et coûteuse ne peut pas être utilisée lorsque la quantité d'échantillons dépasse la centaine. Nous sommes déjà dans la deuxième voire la troisième étape du processus haut débit. C'est pourquoi dans le criblage primaire, nous cherchons à récupérer les tendances qui s'y dégagent afin d'éliminer les familles de matériaux provenant de différentes librairies et d'identifier les candidats prometteurs qui deviendront des "meneurs" pour la suite du processus haut débit. Dans cette étape, il faut aussi être conscient de la possibilité d'éliminer des bons candidats, quelques méthodes ont été développées afin de minimiser ce risque [6].

Concernant maintenant la deuxième étape appelée "criblage secondaire", elle joue deux rôles dans le processus. Tout d'abord, elle permet de valider ou rejeter les candidats provenant de l'étape précédente. Une caractérisation plus approfondie du matériau est effectuée à cette étape qui, contrairement au criblage primaire, se rapproche des conditions réelles d'application. Son second rôle est d'optimiser les meilleurs candidats en intégrant des procédés de préparation rigoureux. Ainsi, en jouant sur les légères modifications de quelques paramètres clés, qui se traduiront par des petites améliorations, il sera possible de dégager des candidats optimaux. Par contre, il est important dans cette étape que la qualité de l'information et la précision soient en accord avec celles obtenues dans des réacteurs de laboratoires classiques. C'est pourquoi, l'utilisation de mini réacteurs parallèles et entièrement automatisés peut être très appropriée.

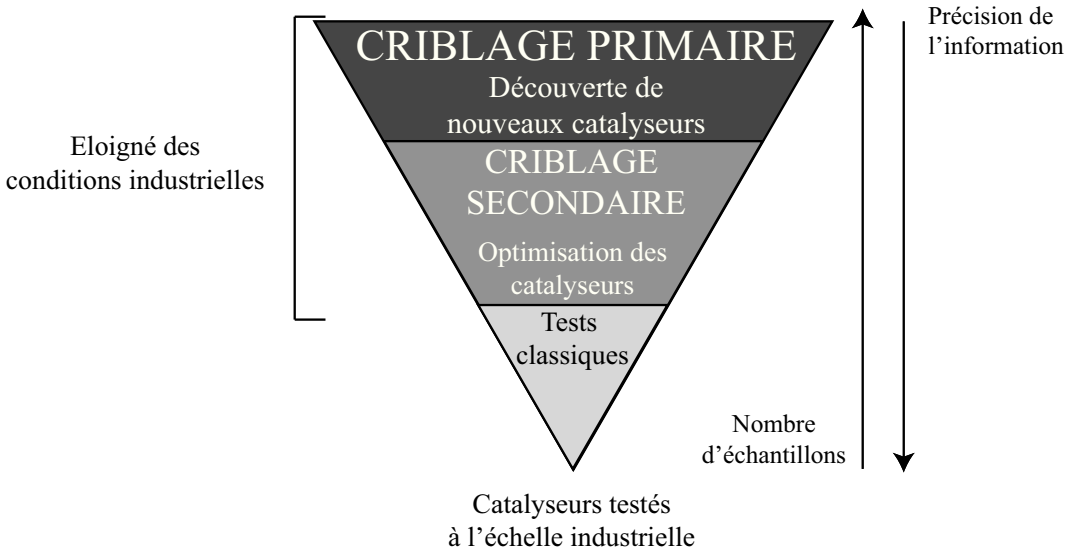


FIGURE 1.3 – Processus haut débit dans la découverte et l'optimisation de catalyseurs.

Enfin, les candidats optimisés durant la deuxième étape peuvent à présent entrer dans la troisième phase qui consiste au développement conventionnel du matériau et au transfert sur usine pilote.

La figure 1.4 présente le processus utilisé lors de la démarche haut débit lors des deux premières étapes. Tout d'abord, le choix de la stratégie de criblage doit être soigneusement décidé en utilisant les outils statistiques les plus appropriés (plans d'expériences, algorithme évolutif, méthode de Taguchi, etc...) pour atteindre les objectifs de l'étude. Ensuite, les expériences planifiées sont réalisées sur des outils automatisés (plateformes robotiques) proposant une bonne reproductibilité et une génération d'un grand nombre de candidats potentiels. Des stratégies ont notamment été développées pour permettre la génération d'une librairie complète comportant toutes les combinaisons possibles. Il s'agit de la stratégie connue sous le nom "split & pool". Elle permet la génération d'une multitude de combinaisons possibles en divisant puis recombinant les différents échantillons. L'inconvénient majeur de cette stratégie est la difficulté à reconnaître les molécules présentes dans un mélange. Plusieurs groupes de travail se sont donc efforcés à trouver des solutions quant aux suivis des molécules [7, 8, 9]. De nombreux groupes de recherche en catalyse hétérogène solide/gaz utilisent des perles d'environ 1 mm de diamètre de γ-Al_2O_3 où différents sels métalliques sont adsorbés en plusieurs étapes. La Ramnarayanan *et al.* [9] démontre l'intérêt d'individualiser chaque perle et de la coder grâce à sa position dans la plaque multi-puits, ils montrent notamment que l'ordre d'adsorption des sels métalliques est un paramètre clé pour l'obtention d'une bonne activité catalytique.

Nous pouvons aussi citer la stratégie par gradient où les différentes combinaisons possibles entre les sels métalliques adsorbés sur un substrat sont effectuées en utilisant une augmentation progressive de la teneur d'un composant dans le mélange total. Liu *et al.* [10]

explique l'intérêt d'utiliser cette approche dans le cas de l'optimisation d'un système ternaire visant à convertir l'éthane de façon sélective.

Concernant l'étape de caractérisation de la réactivité des catalyseurs, nous présenterons ultérieurement les différents outils développés permettant d'obtenir une réponse rapide et efficace quant à l'activité catalytique des matériaux.

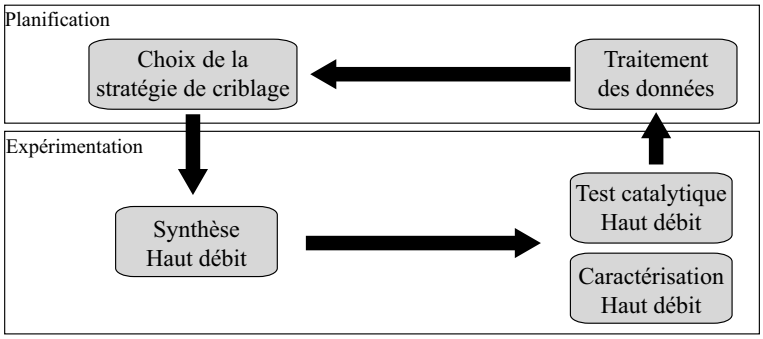


FIGURE 1.4 – Schéma du processus de recherche ou d'optimisation haut débit de matériaux catalytiques.

1.3.2 Les méthodes algorithmiques appliquées à l'EHD

Contrairement à la chimie combinatoire qui comme son nom l'indique repose essentiellement sur la combinaison aléatoire de différents paramètres, la démarche haut débit fait intervenir une étape de réflexion ou de planification préalable utilisant des méthodes statistiques, itératives ou encore virtuelles. Ces différentes méthodes sont décrites très largement par Farrusseng [11]. Une grande partie sera consacrée à la notion de plan d'expériences qui constitue en effet l'outil principalement utilisé dans notre étude, nous nous efforcerons par ailleurs de présenter les différentes possibilités qu'offrent cette approche statistique.

1.3.2.1 Les plans d'expériences

L'utilisation des plans d'expériences est sans doute une des méthodes les plus populaires, elle permet d'optimiser les essais à réaliser ou leur mise en oeuvre pratique (protocole expérimental).

Les avantages dans l'utilisation des plans d'expériences peuvent être résumés de la façon suivante, ils permettent :

- de minimiser le nombre d'essais en maximisant le niveau d'information.
- de faire varier simultanément tous les facteurs contrôlés de l'expérience.
- de représenter clairement les effets de ces facteurs sur la (les) réponse(s) et de leurs interactions.
- d'éviter la confusion entre causalité et corrélation (orthogonalité des facteurs).
- de cribler les facteurs influents.

– d'optimiser les procédés, les formulations, etc....
– une analyse statistique plus performante et plus facile.
– de prendre en compte le bruit expérimental.

1.3.2.2 Démarche d'un plan d'expériences

La figure 1.5 montre la démarche chronologique dans la réalisation d'un plan d'expériences. Elle se divise en quatre grandes étapes :

La première phase consiste à définir les objectifs et le cadre général, les contraintes (économiques, techniques, temporelles) tout en intégrant les connaissances antérieures. Ensuite, il faut choisir la(les) réponse(s) à étudier (réponse qualitative ou quantitative, incertitude de la mesure, réponse à maximiser ou minimiser). Concernant les facteurs, ils doivent être sélectionnés en prenant en compte leur nature (qualitatif, quantitatif), leur classe (subi, contrôlé ou constant), leur domaine expérimental (entre un niveau haut et un niveau bas) et leurs contraintes avec les autres facteurs, *e.g.* $\sum x_i = 1$. Le modèle expliquant au mieux les variations expérimentales doit aussi être réfléchi en reprenant les objectifs de l'expérience (criblage, optimisation, etc...), les moyens financiers (nombre d'essais), le nombre de facteurs (avec interaction ou non), le type de facteur (qualitatif ou quantitatif) et une connaissance du phénomène à analyser (interactions supposées). La dernière étape de cette première phase consiste à s'assurer de la faisabilité des essais (vérification des bornes des facteurs à étudier, etc...).

La deuxième phase est celle de l'expérimentation, il est important de respecter le protocole expérimental choisi et de noter tout écart par rapport au protocole initial (valeurs des niveaux des différents facteurs évalués).

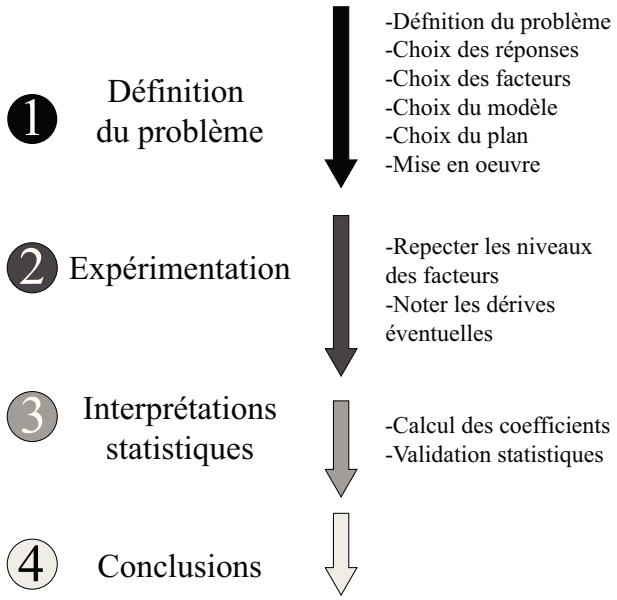


FIGURE 1.5 – Démarche d'un plan d'expériences.

L'analyse statistique des résultats constitue la troisième phase de la réalisation du plan d'expériences, les coefficients ajustables du modèle sont calculés tout en étudiant leur significativité à l'aide de tests de probabilité (test de Student par exemple). La significativité du modèle sera aussi étudiée en analysant la variance expliquée et les résidus.

1.3.2.3 Statistique de base

Tout d'abord, un phénomène à étudier peut toujours être mis sous la forme mathématique suivante :

$$y = f(x_1, x_2, ..., x_n) \tag{1.1}$$

où y est la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur, cette grandeur sera appelée la **réponse** ou la **grandeur d'intérêt**.

x_i représente les variables sur lesquelles l'expérimentateur peut agir, elles peuvent être continues ou discrètes, ces variables constituent les **facteurs**.

f est la fonction mathématique qui expliquera le mieux les variations de la réponse selon les différentes valeurs données aux x_i.

Un facteur x_i sera toujours compris entre deux bornes retenues par l'expérimentateur : une borne inférieure correspondant au niveau bas et une borne supérieure correspondant au niveau haut.

Ces variables vont devoir être exprimées en coordonnées centrées réduites afin de pouvoir garder une homogénéité au niveau des facteurs. On effectue donc un changement de variables :

$$\tilde{X} = \frac{2}{X_{\max} - X_{\min}} * (X - \bar{X}) \text{ avec } \bar{X} = \frac{X_{\max} + X_{\min}}{2} \tag{1.2}$$

Les facteurs seront donc compris entre -1 et 1. La figure 1.7 présente le domaine d'étude pour deux facteurs en coordonnées centrées réduites.

1.3.2.4 Les différents plans d'expériences

- **Les plans factoriels complets à 2 niveaux 2^p** - Ce sont les plans où toutes les combinaisons possibles entre les niveaux des facteurs (seulement deux niveaux par facteur) sont effectuées. Le nombre d'essais variera donc en 2^p avec p le nombre de facteurs étudiés. La résolution R du plan est optimale mais nécessite la réalisation d'une grande quantité d'expériences.

- **Les plans de criblage** - Ils peuvent se décomposer en deux parties : les plans factoriels fractionnaires à deux niveaux et les plans de Plackett-Burman.
  Les plans sont dits factoriels fractionnaires lorsque seulement une partie de toutes les combinaisons possibles entre les facteurs est réalisée. Le nombre d'essais devient donc 2^{p-k} avec $p-k$ le nombre de facteurs réduits de k. Ainsi, fractionner de moitié le plan complet conduira à réaliser 2^{p-1} essais. Prenons l'exemple d'une expérience avec 3 variables ayant chacune 2 niveaux et fractionnée de moitié soit 2^{3-1}. Le modèle de

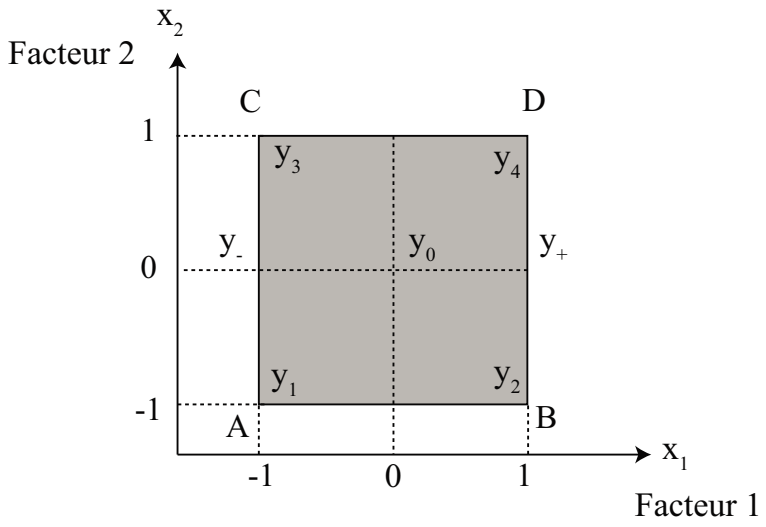


FIGURE 1.6 – Plan factoriel pour deux facteurs transposés en coordonnés en coordonnées réduites.

régression s'écrira :

$$y = \beta_0+\beta_1X_1+\beta_2X_2+\beta_3X_3+\beta_{12}X_1X_2+\beta_{13}X_1X_3+\beta_{23}X_2X_3+\beta_{123}X_1X_2X_3+e \quad (1.3)$$

avec β_0 la constante du modèle, β_i le coefficient associé à chaque facteur i, β_{ij} le coefficient associé à l'interaction entre le facteur i et le facteur j et e les résidus du modèle prédictif. La matrice du modèle est donc :

$$\begin{pmatrix} I & X_1 & X_2 & X_1X_2 & X_3 & X_1X_3 & X_2X_3 & X_1X_2X_3 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \end{pmatrix}$$

Il est possible de voir que $X_2 = X_1X_3$, $X_1 = X_2X_3$ et $I = X_1X_2X_3$, les facteurs sont dit "aliasés" avec les interactions. La minimisation du nombre d'expériences se fait donc au détriment d'une perte d'information.
Dans le cas des plans de Plackett-Burman, de forts aliasages et notamment entre les interactions binaires et les effets principaux sont présents. Ceci peut donc convenir pour cribler un grand nombre de facteurs où les interactions entre ces derniers sont négligeables, ce qui peut être le cas dans la découverte de catalyseurs en haut débit.

– **Les plans à surface de réponse** - Les plans à surface de réponse sont particulièrement bien adaptés pour la recherche d'un optimum ou pour étudier la non-linéarité au centre du domaine. La prise en compte des effets quadratiques est nécessaire, *i.e.*

pour le facteur X_1 on aura dans le modèle le terme $\beta_{11}X_1^2$ et une augmentation du nombre de niveaux pour un facteur donné est primordial (ajout de points centraux et de points à l'extérieur du plan), ce plan est appelé composite centré. En effet, si on considère un facteur à seulement deux niveaux (-1 ou $+1$), le terme $X_1^2 = +1$ est aliasé avec la constante I et ne peut donc pas être estimé.
Le plan de Box-Behnken dérive des plans composites centrés mais ne considère que les points centraux des différents facteurs, la qualité prédictive aux sommets en est fortement impactée. La recherche d'un optimum peut également passer par la réalisation de plans factoriels complets à trois niveaux ou d'une matrice de Doelhert, cette dernière permet de déplacer le domaine de travail en direction de l'optimum et en ajoutant des facteurs. Elle est néanmoins peu précise sur les effets quadratiques lorsque le nombre de facteur augmente.

– **Les plans de mélange** - Les plans de mélange sont particulièrement bien adaptés lorsque les facteurs sont reliés par une contrainte, par exemple lorsque la proportion totale des facteurs doit être de 100% ($\sum x_i = 1$). Un réseau simplex est utilisée (croisement de toutes les combinaisons possibles en définissant le maillage du réseau, *i.e.* pour un maillage égal à trois, les valeurs 0 ;1/3 ;2/3 ;1 des facteurs seront combinées entre elles. Sachant que les facteurs sont contraints dans un espace donné, cela n'autorise pas à déterminer la constante β_0 dans le modèle prédictif :

$$y = (\beta_0 + \beta_1)X_1 + (\beta_0 + \beta_2)X_2 + (\beta_0 + \beta_3)X_3 + e \tag{1.4}$$

1.3.2.5 Les algorithmes évolutionnaires (AE)

L'approche des algorithmes évolutionnaires appliquée à la catalyse s'appuie sur les principes de la sélection naturelle introduit par Darwin en 1860 en utilisant les mêmes opérateurs génétiques tels que la sélection, les croisements et les mutations (figure 1.7).

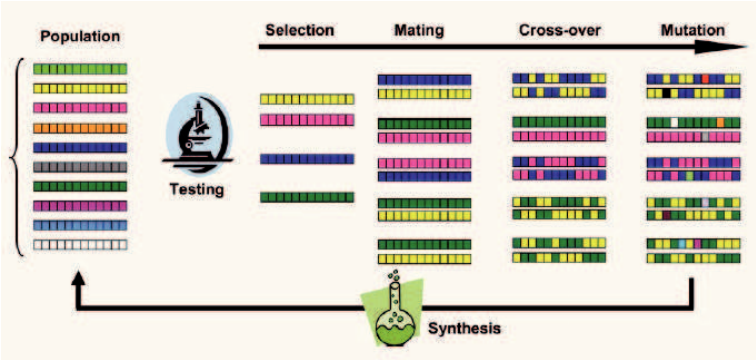


FIGURE 1.7 – Processus de planification haut-débit de catalyseurs basé sur des algorithmes génétiques (issue de la référence [11]).

Cette approche a été adaptée avec succès dans le domaine pharmaceutique ou encore dans le domaine de la catalyse homogène. Elle a ensuite été rapidement essayée dans le domaine de la catalyse hétérogène mais sans vraiment être adoptée par la communauté scientifique. Le principe de l'optimisation des performances catalytiques, souvent perçue comme une boîte noire [11], n'est pas encore devenue une pratique habituelle. La catalyse classique basée sur les stratégies d'essais et d'erreurs est encore bien présente dans les laboratoires. Les AE peuvent être divisés en différents groupes : les algorithmes génétiques (AG), les stratégies d'évolution (SE) et les programmations génétiques (PG). Nous renvoyons le lecteur aux références [12, 13] pour plus de détails sur ce sujet.

Le principe de tous ces algorithmes évolutionnaires peut être décrit de la façon suivante :

1. Construction et évaluation d'une population initiale (nombre total de catalyseurs préparés).
2. Jusqu'à atteindre un critère d'arrêt (*e.g.* un nombre maximum de générations).
3. Sélection d'une partie de la population.
4. Mutation de la descendance.
5. Evaluation du degrés d'adaptation de chaque individu.
6. Remplacement de la population initiale par une nouvelle population.

Rodemerck *et al.* [14] ont utilisé cette stratégie dans l'étude de la déshydrogénation du propane en propène et a permis d'aboutir à la détermination d'une composition optimale du catalyseur.

1.3.2.6 Les méthodes QSAR

Les méthodes QSAR (relation quantitative structure à activité) sont probablement les méthodes les plus ambitieuses, l'objectif est de pouvoir relier directement l'activité catalytique à la structure du matériau. Ce concept est directement inspiré du domaine pharmaceutique [15, 16]. De façon simplifiée, cette méthodologie est basée sur la réalisation de trois espaces comportant respectivement les différentes structures des catalyseurs possibles, leurs descripteurs (charge des atomes, rayon atomique, type de liaison, etc...) et leur réponses (conversion, sélectivité, etc...). Par des apprentissages virtuels et réels, les différentes possibilités sont testées jusqu'à l'obtention d'une relation statistiquement significative entre les trois espaces. L'importance du choix des descripteurs est donc fondamentale dans cette stratégie. Elle a fait ses preuves récemment dans le domaine de la catalyse homogène dont une description approfondie du concept est faite par Rothenberg *et al.* [17].

Cependant dans le domaine de la catalyse hétérogène, la difficulté d'identifier des descripteurs représentatifs du matériau catalytique ne permettent pas à l'heure actuelle l'utilisation efficace de cette approche. Quelques tentatives de construction de modèles QSAR appliqués aux solides sont néanmoins à souligner [18, 19].

1.3.3 Discussions

De nombreux outils statistiques ont déjà démontré leur intérêt dans l'étude de systèmes hétérogènes que ce soit par une approche statistique (réalisation de plans d'expérience ou utilisation d'algorithmes évolutionnaires) ou simplement par approche hiérarchique (split & pool, stratégie par gradient). Le choix de la stratégie doit être soigneusement décidé en prenant en compte toutes les contraintes liées à l'étude telles que le coût, la taille de la population de catalyseurs ou encore les conditions expérimentales. La complexité des systèmes catalytiques n'autorisent malheureusement pas la définition de modèles généraux pouvant prédire l'activité d'un catalyseur à souhait. Des efforts importants sont donc nécessaires pour enrichir la base de données des systèmes hétérogènes afin de pouvoir, un jour, modéliser ce type de système. Cette construction doit être réalisée à l'aide de données fiables passant par l'utilisation de méthodes de préparation et de caractérisation reproductibles.

Après avoir sélectionner la meilleure approche statistique pouvant permettre d'atteindre l'objectif souhaité, des outils robotisés que ce soit pour la préparation ou la caractérisation sont indispensables pour continuer la démarche HD après la génération de la population par l'étude statistique. Tout d'abord, nous décrirons les moyens existants concernant la préparation robotique en démontrant la faisabilité de ces systèmes par la présentation de quelques travaux pionniers dans ce domaine. Ensuite, nous aborderons la notion de caractérisation haut débit en présentant les outils développés depuis ces dix dernières années.

1.4 La synthèse haut débit de matériaux

La préparation haut débit de catalyseurs hétérogènes a fait ses preuves depuis une dizaine d'années. De nombreuses plateformes robotiques sont maintenant commercialisées et offre la possibilité de synthétiser des matériaux en respectant les mêmes protocoles que dans les préparations conventionnelles. Citons par exemple, les sociétés Chemspeed Technologies ou encore Zinsser Analytic qui s'efforcent de proposer des solutions de plus en plus automatisées. *SOPHAS HT* de Zinsser Analytic (figure 1.8a) permet la réalisation du processus complet (jusqu'à la calcination) de la synthèse de catalyseurs en parallèle. Les deux plateformes robotiques présentées dans la figure 1.8 offre la possibilité de chauffer/refroidir, d'utiliser des blocs réacteurs, de mesurer et ajuster le pH, de filtrer, d'agiter ou encore de manipuler des liquides et des solides. Dans le cas de la distribution des solides, deux voies différentes sont utilisées, *i.e.* une mesure volumétrique intégrant le transfert du flacon contenant l'échantillon sur une balance de précision dans le cas de Zinsser Analytic et un module intégrant une balance de précision mesurant directement la perte de masse lors de la distribution dans le cas de la technologie Chemspeed Technologies.

La reproductibilité concernant la préparation des catalyseurs est un point clé lorsque nous évoquons la notion de synthèse haut débit. Stoyanova *et al.* [20] démontre la reproductibilité dans la préparation robotisée de catalyseurs d'oxyde de rhénium supporté sur γ-Al_2O_3 par imprégnation à humidité naissante. Hoffmann*et al.* [21] montre que des préparations de catalyseurs Pt/TiO_2 réalisées à l'aide du même protocole robotisé abou-

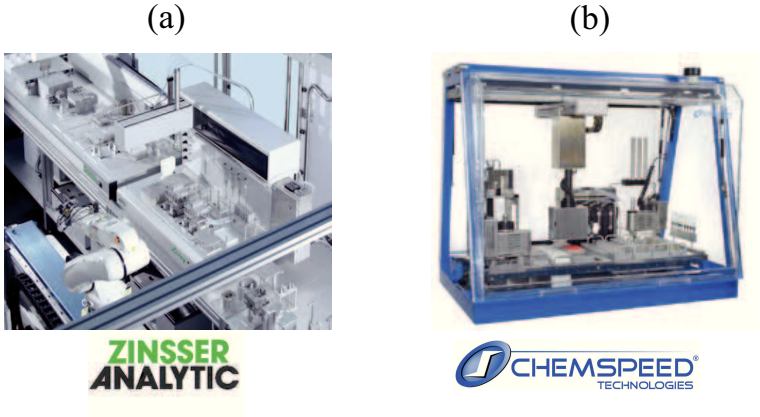


FIGURE 1.8 – (a) Plateformes robotiques *SOPHAS HT* (Zinsser Analytic) et (b) Synthesizer SLT II (Chemspeed Technologies).

tissent à une précision de ± 5% sur la conversion en CO_2 dans l'étude de l'oxydation du monoxyde de carbone. D'autres études ont notamment démontrées l'intérêt d'utiliser ces pleteformes dans des préparations plus complexes telles que la déposition-précipitation où des ajustements de pH sont nécessaires [22]. Le tableau 1.2 résume brièvement les différents

TABLE 1.1 – Les méthodes préparation de catalyseurs hétérogènes adaptées en haut débit

Mode de préparation HD	**Exemples de matériaux synthétisés**
Synthèse hydrothermale [23, 24, 25]	Aluminophosphates, Pérovskites, Zéolithes
Imprégnation (humide ou sèche) [26, 27, 20]	$Mo_xV_yNb_wW_z/Al_2O_3$, MoNbSbV, Re_2O_7
Déposition-précipitation [22]	Au/oxide
Coprécipitation [22, 28]	Au/oxide, $Pt/WO_xŰZrO_2ŰMn$
Sol-gel [29]	$BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$
Echange ionique [30]	Zéolithes

matériaux synthétisés à partir de méthodes de préparation adaptées sur une plateforme robotique.

1.5 La caractérisation haut débit

1.5.1 Etat de l'art concernant la caractérisation HD

Un effort important a été effectué durant ces dernières années dans la conception de réacteurs parallélisés couplés à des techniques conventionnelles ou originales de caractérisation afin d'éviter la présence d'un goulot d'étranglement dans le processus haut débit. Ce

développement est indispensable pour permettre la caractérisation rapide des échantillons générés par la synthèse haut débit. De nombreux travaux se sont focalisés sur la recherche et la faisabilité de techniques pouvant permettre une parallélisation dans la caractérisation.

Le tableau 1.2 présente ces différentes techniques analytiques utilisées dans le but de classifier rapidement les catalyseurs par une approche séquentielle ou parallèle. Richter *et al.* [31] présente l'intérêt de combiner la chromatographie en phase gazeuse permettant la séparation partielle des espèces présentes avant d'être introduites dans un spectromètre de masse à temps de vol (GC-MS). Ils ont notamment montré qu'un temps d'analyse de 2 heures et demi est suffisant pour analyser une librairie de 64 catalyseurs dans le cas d'une étude portant sur la réduction sélective des NO_x. Nous pouvons aussi citer

TABLE 1.2 – Les techniques de caractérisation HD employées.

Méthode	**Type d'approche**
Thermographie infrarouge [32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]	Parallèle
Cataluminescence [39, 40]	Parallèle
Capteurs chimio-optiques [41]	Parallèle
Chromatographie en phase gaz [42, 43, 44]	Séquentielle
Spectrométrie de masse [45, 10, 46]	Séquentielle
Imagerie infrarouge [47, 48, 49]	Parallèle
Spectroscopie infrarouge [50]	Séquentielle
Capteurs colorimétriques [51, 52]	Parallèle
Spectroscopie REMPI [53, 53]	Séquentielle
Fluorescence [54, 32]	Parallèle
Capteurs de gaz [55, 56, 57, 58]	Séquentielle
Effet photo-acoustique [59, 60]	Séquentielle
Spectrométrie à temps de vol/chromatographie gaz [31]	Séquentielle

l'exemple de l'utilisation de la cataluminescence dans le but de cribler rapidement les catalyseurs(figure 1.9b). En effet, les nanomatériaux tels que TiO_2, Y_2O_3, Al_2O_3, $SrCO_3$, ZrO_2, ZnO, MgO, Fe_2O_3 émettent de la lumière provenant des espèces excitées par la combustion catalytique. Cette technique a été adaptée avec succès dans le criblage rapide de matériaux à base de particules d'or supportées sur différents oxydes métalliques pour l'oxydation du monoxyde de carbone. Elle a pour avantage de donner une réponse bi-dimensionnelle très rapide en évaluant l'intensité de la cataluminescence mais ne peut cependant pas être utilisé dans de l'étude de systèmes catalytiques sélectifs.

Nous pouvons aussi citer les travaux de Senkan [61], il utilise la technique REMPI (Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization) basée sur la génération de molécules M à l'état électronique excité $M*$ qui à leur tour génèrent des photons cationiques $M+$ et des photo-électrons e^-. Ces derniers sont collectés à l'aide de micro-électrodes et constituent les réponses analytiques. Cette technique à l'avantage de détecter quelques ppb de molécules mais atteint aussi ces limites lors des études de systèmes catalytiques sélectifs.

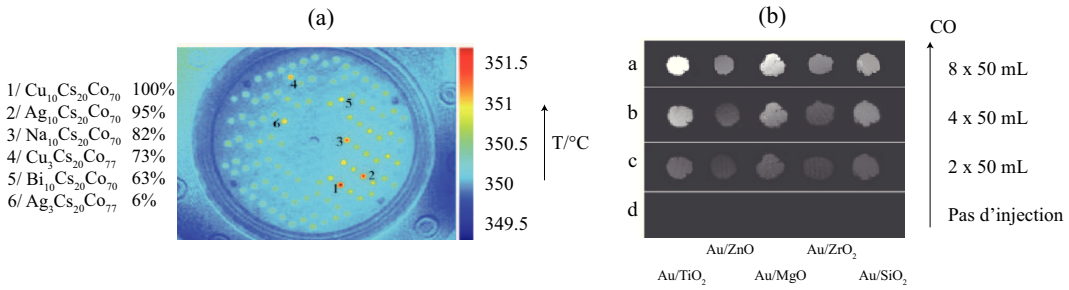


FIGURE 1.9 – Exemple de caractérisation haut-débit utilisant (a) la thermographie infrarouge [34] et (b) la cataluminescence [39].

Enfin, citons la technique basée sur la thermographie infrarouge qui est largement utilisée dans la criblage préliminaire de matériaux catalytiques. La figure 1.9 (à gauche) présente le type d'image thermique obtenu par émissivité corrigée lors de criblage des catalyseurs visant à la combustion des suies. Aux vues des travaux précédemment effectués quant à la sélection de catalyseurs pour la destruction des COVs [35], il nous a paru tout à fait approprié d'utiliser cette technique dans notre projet.

Depuis quelques années, nous assistons à une seconde évolution dans la caractérisation haut débit qui ne veut plus se restreindre à la simple détermination de l'activité du catalyseur (conversion, sélectivité) mais élargir la quantité d'information pouvant être recueillie que ce soit sur les aspects cinétiques des catalyseurs ou la caractérisation des propriétés physico-chimiques.

Quelques évolutions dans les dispositifs de caractérisation haut débit commencent à apparaitre pour permettre ce type de caractérisation. Ainsi, des données cinétiques en haut débit (détermination des énergies d'activation) ont ainsi pu être obtenues, notamment dans le cas du réformage catalytique du méthanol en présence de vapeur d'eau [62]. Deux techniques de mesure d'adsorption de molécules basiques (ammoniac, pyridine) afin de sonder les sites acides ont été développées : la première technique haut débit utilise la spectrométrie de masse pour détecter l'évolution de la quantité d'ammoniac désorbée au cours d'une montée en température. Des capillaires sont insérés dans chaque réacteur pour permettre l'analyse simultanée du gaz dans chaque puits (10 au total) [63]. La seconde technique repose sur l'utilisation de la spectroscopie infrarouge pour permettre la différenciation des sites de Brönsted et de Lewis par adsorption de la pyridine (positions différentes des bandes IR) [64]. Il existe cependant quelques limitations de cette technique reliées notamment aux problèmes de diffusion du faisceau incident lorsqu'il est au contact de l'échantillon. En effet, l'hétérogénéité dans les tailles de particules des différents échantillons ainsi que la présence possible de formes anisotropiques (matériaux se présentant sous formes d'aiguilles par exemple) ne permet pas une convergence optimale du faisceau diffusé conduisant à une perte dramatique du signal spectroscopique.

L'objectif dans notre étude est clairement définie et sera principalement orientée dans le développement d'un outil "multifonction" permettant aussi bien la caractérisation de

l'activité catalytique mais aussi les propriétés physico-chimiques des matériaux. Pour cela, la thermographie infrarouge a été choisie, cette technique non intrusive nous semble être bien adaptée à la caractérisation des systèmes gaz/solide pour les raisons que nous décrirons par la suite. Avant cela, il nous semble important de définir et connaître les paramètres influents dans les mesures par thermographie infrarouge.

1.5.2 La thermographie infrarouge appliquée aux systèmes gaz/solides

L'infrarouge découvert par Sir William Herschel en 1800, a connu son essor un siècle plus tard, durant la première guerre mondiale par l'utilisation de systèmes embarqués permettant de voir littéralement dans le noir à l'aide d'images thermiques. La thermographie infrarouge utilise la bande spectrale infrarouge située entre 2 μm et 13 μm. Il est important de comprendre la notion de corps noir dans ces études thermographiques, elle désigne un objet qui absorbe le rayonnement qu'il reçoit, quelle que soit la longueur d'onde et l'angle d'incidence. C'est Gustav Robert Kirchhoff qui introduit cette notion selon laquelle un corps capable d'absorber le rayonnement à n'importe quelle longueur d'onde est également capable d'émettre un rayonnement de la même façon. Max Planck a, quant à lui, déterminé la distribution spectrale du rayonnement d'un corps noir à l'aide de la formule suivante :

$$W_{\lambda b} = \frac{2\pi hc^3}{\lambda^5(e^{hc/\lambda kT} - 1)} \times 10^{-6} \quad [Watt/m^2\mu m] \tag{1.5}$$

où $W_{\lambda b}$ correspond à l'exitance énergétique spectrale du corps noir à la longueur d'onde λ, c correspond à la vitesse de la lumière, h désigne la constante de Planck (6,6 $\times$ 10^{-34} J.s), k la constante de Boltzmann (1,4 $\times$ 10^{-23} J.K^{-1}), T la température absolue (K) d'un corps noir et λ la longueur d'onde (μm).
En intégrant cette formule de $\lambda = 0$ à $\lambda = \infty$, nous obtenons l'exitance énergétique totale (W_b) d'un corps noir :

$$W_b = \sigma T^4 \quad [Watt/m^2] \tag{1.6}$$

C'est la relation de Stefan Boltzmann qui indique que le pouvoir émissif total d'un corps noir est proportionnel à sa température absolue à la puissance quatre. Mais dans la plupart des cas, les objets réels ne sont pas compatibles avec ces concepts dans une région de longueur d'ondes étendue. En effet, trois processus peuvent empêcher un objet réel d'agir comme un corps noir :

1. Une fraction du rayonnement incident α peut être absorbée, un facteur spectral d'absorption α_λ est introduit désignant le rapport de la puissance énergétique spectrale absorbée par un objet par rapport à son incident.
2. Une fraction ρ peut être réfléchie, de la même façon, on introduit le facteur spectral de réflexion ρ_λ.
3. Une fraction τ peut être transmise, ainsi apparait un facteur spectral de transmission τ_λ.

La somme de ces trois facteurs est toujours égale à 1. Un autre facteur, appelé émissivité, est requis pour décrire la fraction ϵ de l'exitance énergétique d'un corps noir produit par un objet à une température spécifique. Un facteur spectral d'émissivité ϵ_λ apparait qui égale au rapport de la puissance énergétique d'un objet et celle d'un corps noir à une température et longueur d'onde données :

$$\epsilon_\lambda = \frac{W_{\lambda 0}}{W_{\lambda b}} \tag{1.7}$$

Selon la loi de Kirchhoff, les facteurs d'émissivité et d'absorption spectrales d'un corps sont égaux aux températures et longueurs d'ondes définies, d'où :

$$\epsilon_\lambda = \alpha_\lambda \tag{1.8}$$

Pour un corps gris, la formule de Stefan-Boltzmann devient donc :

$$W_b = \epsilon \sigma T^4 \quad [Watt/m^2] \tag{1.9}$$

Cette méthode non intrusive et sans contact appliquée à la catalyse hétérogène a déjà été utilisée durant ces dix dernières années comme une technique pouvant s'intégrer directement dans la première étape du processus haut débit, le criblage primaire. En effet, le choix de la technique analytique dans le processus haut débit est fondamental. Des techniques telles que la spectrométrie de masse ou la chromatographie en phase gaz peuvent être des techniques alternatives mais le temps d'analyse augmentera avec le nombre d'échantillons. Au contraire, la thermographie infrarouge autorise à caractériser parallèlement ou séquentiellement les catalyseurs en se focalisant sur la production de chaleur durant la réaction [65, 66]. Elle a été appliquée avec succès aux réactions en phase gaz [66] comme indicateur qualitatif de différences de réactivité. La faible conductivité thermique du gaz autorise la détection du rayonnement thermique de la surface du catalyseur en ayant un très bon rapport signal/bruit.

Maier démontre les potentialités ainsi que les problèmes et pièges à éviter [5] lorsque l'on travaille avec la thermographie infrarouge. En effet, plusieurs pièges peuvent apparaitre comme le changement d'émissivité du matériau durant la réaction. Par exemple, la formation de suies à la surface du matériau altère son émissivité et peut être interprétée comme une possible augmentation de température due à une réaction. Il est donc important de connaître tous les paramètres pouvant conduire à une variation de température (émissivité, oxydation, réduction, adsorption, désorption, etc...).

L'utilisation de cette technique a, de plus, subi de nombreuses critiques en évoquant principalement le fait que la composition du produit n'était pas identifiée et donc pouvait être inapplicable dans la découverte de catalyseurs sélectifs. C'est pourquoi, plusieurs études ont été réalisées en combinant une technique d'imagerie avec une technique spectrale [47, 48] permettant de palier à ce problème.

Dans notre cas, la thermographie infrarouge sera utilisée pour évaluer les différents candidats dans l'oxydation basse température de COVs lors de l'étape du criblage primaire. Cependant, son spectre d'utilisation sera élargi pour tenter d'en faire l'outil principal de

toute la démarche haut débit. Elle sera notamment couplée avec divers outils analytiques puis utilisée pour la détermination des propriétés physico-chimiques des matériaux catalytiques.

Bibliographie

[1] X. D. Xiang, X. D. Sun, G. Briceno, Y. L. Lou, K. A. Wang, H. Y. Chang, W. G. Wallacefreedman, S. W. Chen, and P. G. Schultz. A combinatorial approach to materials discovery. *Science*, 268(5218) :1738–1740, 1995.

[2] J. E. Germain. *Catalyse Heterogene*, 1959.

[3] A. Trovarelli. Catalytic properties of ceria and ceo2-containing materials. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 38(4) :439–520, 1996.

[4] G. Natta. Synthesis of methanol. *Catalysis*, 3 :349–411, 1955.

[5] A. Hagemeyer, P. Strasser, and A. F. Volpe Jr. *High-Throughput Screening in Chemical Catalysis*. Wiley-vch edition, 2004.

[6] T. R. Boussie, G. M. Diamond, C. Goh, K. A. Hall, A. M. LaPointe, M. Leclerc, C. Lund, V. Murphy, J. A. W. Shoemaker, U. Tracht, H. Turner, J. Zhang, T. Uno, R. K. Rosen, and J. C. Stevens. A fully integrated high-throughput screening methodology for the discovery of new polyolefin catalysts : Discovery of a new class of high temperature single-site group (iv) copolymerization catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 125(14) :4306–4317, 2003.

[7] T. Zech, G. Bohner, and J. Klein. High-throughput screening of supported catalysts in massively parallel single-bead microreactors : Workflow aspects related to reactor bonding and catalyst preparation. *Catalysis Today*, 110(1-2) :58–67, 2005.

[8] C. H. Sun and J. C. Berg. Effect of moisture on the surface free energy and acid-base properties of mineral oxides. *Journal of Chromatography A*, 969(1-2) :59–72, 2002. 1st international Conference on Inverse Gas Chromatography (ICICGC-1) SEP 17-19, 2001 LONDON, ENGLAND.

[9] R. Ramnarayanan, B. C. Chan, M. A. Salvitti, T. E. Mallouk, F. M. Falih, J. Davis, D. B. Galloway, S. R. Bare, and R. R. Willis. Directed-sorting method for synthesis of bead-based combinatorial libraries of heterogeneous catalysts. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 8(2) :199–212, 2006. J. Comb. Chem. ISI Document Delivery No. : 024SU Times Cited : 1 Cited Reference Count : 49 AMER CHEMICAL SOC WASHINGTON.

[10] Y. M. Liu, P. J. Cong, R. D. Doolen, S. H. Guan, V. Markov, L. Woo, S. Zeyss, and U. Dingerdissen. Discovery from combinatorial heterogeneous catalysis - a new class of catalyst for ethane oxidative dehydrogenation at low temperatures. *Applied Catalysis a-General*, 254(1) :59–66, 2003.

[11] D. Farrusseng. High-throughput heterogeneous catalysis. *Surface Science Reports*, 63(11) :487–513, 2008.

[12] L. A. Baumes and P. Collet. Examination of genetic programming paradigm for high-throughput experimentation and heterogeneous catalysis. *Computational Materials Science*, 45(1) :27–40, 2009. Baumes, Laurent A. Collet, Pierre E-MRS 2007 Fall Meeting Symposium on Genetic Algorithms in Materials Science and Engineering SEP 16-21, 2007 Warsaw, POLAND.

[13] S. Kang, F. Clerc, D. Farrusseng, C. Mirodatos, S. I. Woo, and S. Park. Application of evolutionary strategies in the experimental optimization of catalytic materials. *Topics in Catalysis*, 53(1-2) :2–12. Kang, Sookil Clerc, Frederic Farrusseng, David Mirodatos, Claude Woo, Seong Ihl Park, Sunwon 1st International Combinatorial Catalysis Symposium (ICCS) JUL 20-22, 2008 Daejeon, SOUTH KOREA.

[14] U. Rodemerck, M. Baerns, M. Holena, and D. Wolf. Application of a genetic algorithm and a neural network for the discovery and optimization of new solid catalytic materials. *Applied Surface Science*, 223(1-3) :168–174, 2004. 2nd Japan-United States Workshop on Combinatorial Material Science and Technology DEC 09-11, 2002 WINTER PK, CO.

[15] J. Gasteiger, J. Sadowski, J. Schuur, P. Selzer, L. Steinhauer, and V. Steinhauer. Chemical information in 3d space. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 36(5) :1030–1037, 1996.

[16] D. K. Agrafiotis, J. C. Myslik, and F. R. Salemme. Advances in diversity profiling and combinatorial series design. *Molecular Diversity*, 4(1) :1–22, 1998.

[17] E. Burello and G. Rothenberg. In silico design in homogeneous catalysis using descriptor modelling. *International Journal of Molecular Sciences*, 7(9) :375–404, 2006. Burello, Enrico Rothenberg, Gadi.

[18] D. Farrusseng, C. Klanner, L. Baumes, M. Lengliz, C. Mirodatos, and F. Schuth. Design of discovery libraries for solids based on qsar models. *Qsar Combinatorial Science*, 24(1) :78–93, 2005.

[19] C. Klanner, D. Farrusseng, L. Baumes, M. Lengliz, C. Mirodatos, and F. Schuth. The development of descriptors for solids : Teaching "catalytic intuition" to a computer. *Angewandte Chemie-International Edition*, 43(40) :5347–5349, 2004.

[20] M. Stoyanova, U. Rodemerck, U. Bentrup, U. Dingerdissen, D. Linke, R. W. Mayer, Hgjl Rotgerink, and T. Tacke. High-throughput preparation and screening of rhenium oxide-alumina catalysts in olefin metathesis. *Applied Catalysis a-General*, 340(2) :242–249, 2008. Stoyanova, M. Rodemerck, U. Bentrup, U. Dingerdissen, U. Linke, D. Mayer, R. -W. Rotgerink, H. G. J. Lansink Tacke, T.

[21] C. Hoffmann, A. Wolf, and F. Schuth. Parallel synthesis and testing of catalysts under nearly conventional testing conditions. *Angewandte Chemie-International Edition*, 38(18) :2800–2803, 1999.

[22] A. Wolf and F. Schuth. A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts. *Applied Catalysis a-General*, 226(1-2) :1–13, 2002.

[23] D. Akporiaye, I. Dahl, A. Karlsson, M. Plassen, R. Wendelbo, D. S. Bem, R. W. Broach, G. J. Lewis, M. Miller, and J. Moscoso. Combinatorial chemistry. *Microporous and Mesoporous Materials*, 48(1-3) :367–373, 2001. International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2000 (ZMPC 2000) AUG 06-09, 2000 SENDAI, JAPAN Sp. Iss. SI.

[24] R. Wendelbo, D. E. Akporiaye, A. Karlsson, M. Plassen, and A. Olafsen. Combinatorial hydrothermal synthesis and characterisation of perovskites. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(6) :849–859, 2006.

[25] T. P. Caremans, C. E. A. Kirschhock, P. Verlooy, J. S. Paul, P. A. Jacobs, and J. A. Martens. Prototype high-throughput system for hydrothermal synthesis and x-ray diffraction of microporous and mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 90(1-3) :62–68, 2006.

[26] G. Grasso, B. Harji, E. Z. Xue, S. Belochapkine, and J. R. H. Ross. A modified robotic system for catalyst preparation by wet or dry impregnation. *Catalysis Today*, 81(3) :369–375, 2003. European Workshop on Combinatioral Catalysis JUN 02-05, 2002 ISCHIA, ITALY.

[27] L. Q. Chen, E. G. Derouane, and J. C. Vedrine. High-throughput preparation and testing of monbsbv mixed oxide catalysts for direct oxidation of propane to acrylic and acetic acids. *Applied Catalysis a-General*, 270(1-2) :157–163, 2004.

[28] M. L. Hernandez-Pichardo, J. A. Montoya de la Fuente, P. del Angel, A. Vargas, I. Hernandez, and M. Gonzalez-Brambila. Optimization of manganese content by high-throughput experimentation of pt/wox-zro2-mn catalysts. *Catalysis Communications*, 11(5) :408–413.

[29] B. Wessler, V. Jehanno, W. Rossner, and W. F. Maier. Combinatorial synthesis of thin film libraries for microwave dielectrics. *Applied Surface Science*, 223(1-3) :30–34, 2004. 2nd Japan-United States Workshop on Combinatorial Material Science and Technology DEC 09-11, 2002 WINTER PK, COLORADO.

[30] K. P. F. Janssen, J. S. Paul, B. F. Sels, and P. A. Jacobs. High-throughput preparation and testing of ion-exchanged zeolites. *Applied Surface Science*, 254(3) :699–703, 2007. Janssen, K. P. F. Paul, J. S. Sels, B. F. Jacobs, P. A.

[31] A. Richter, M. Langpape, S. Kolf, G. Grubert, R. Eckelt, J. Radnik, A. Schneider, M. M. Pohl, and R. Fricke. Combinatorial preparation and high-throughput catalytic tests of multi-component deno(x) catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 36(4) :261–277, 2002.

[32] H. Su, Y. J. Hou, R. S. Houk, G. L. Schrader, and E. S. Yeung. Combinatorial screening of heterogeneous catalysts in selective oxidation of naphthalene by laser-induced fluorescence imaging. *Analytical Chemistry*, 73(18) :4434–4440, 2001.

[33] N. E. Olong, K. Stowe, and W. F. Maier. Ht-search for alkaline- and noble-metal-free mixed oxide catalysts for soot oxidation. *Catalysis Today*, 137(1) :110–118, 2008.

[34] N. E. Olong, K. Stowe, and W. F. Maier. A combinatorial approach for the discovery of low temperature soot oxidation catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 74(1-2) :19–25, 2007.

[35] C. Brooks, S. Cypes, R. K. Grasselli, A. Hagemeyer, Z. Hogan, A. Lesik, G. Streukens, A. F. Volpe, H. W. Turner, W. H. Weinberg, and K. Yaccato. High throughput discovery of co oxidation/voc combustion and water-gas shift catalysts for industrial multi-component streams. *Topics in Catalysis*, 38(1-3) :195–209, 2006. Brooks, Chris Cypes, Stephen Grasselli, Robert K. Hagemeyer, Alfred Hogan, Zach Lesik, Andreas Streukens, Guido Volpe, Anthony F., Jr. Turner, Howard W. Weinberg, W. Henry Yaccato, Karin 3rd Irsee Symposium JUN 10-12, 2005 Kloster Irsee, GERMANY.

[36] R. B. Biniwale and M. Ichikawa. Thermal imaging of catalyst surface during catalytic dehydrogenation of cyclohexane under spray-pulsed conditions. *Chemical Engineering Science*, 62(24) :7370–7377, 2007.

[37] R. B. Biniwale, H. Yamashiro, and M. Ichikawa. In-situ infrared thermographic analysis during dehydrogenation of cyclohexane over carbon-supported pt catalysts using spray-pulsed reactor. *Catalysis Letters*, 102(1-2) :23–31, 2005.

[38] M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kuhling, and A. Holzwarth. Time-resolved ir-thermographic defection and screening of enantioselectivity in catalytic reactions. *Angewandte Chemie-International Edition*, 37(19) :2647–2650, 1998. Angew. Chem.-Int. Edit.

[39] X. Wang, N. Na, S. C. Zhang, Y. Y. Wu, and X. R. Zhang. Rapid screening of gold catalysts by chemiluminescence-based array imaging. *Journal of the American Chemical Society*, 129(19) :6062–+, 2007. Wang, Xin Na, Na Zhang, Sichun Wu, Yayan Zhang, Xinrong.

[40] Na Na, Sichun Zhang, Xin Wang, and Xinrong Zhang. Cataluminescence-based array imaging for high-throughput screening of heterogeneous catalysts. *Analytical Chemistry*, 81(6) :2092–2097, 2009.

[41] T. F. Jaramillo, A. Ivanovskaya, and E. W. McFarland. High-throughput screening system for catalytic hydrogen-producing materials. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 4(1) :17–22, 2002.

[42] A. Corma, J. M. Serra, and A. Chica. Discovery of new paraffin isomerization catalysts based on so42-/zro2 and wox/zro2 applying combinatorial techniques. *Catalysis Today*, 81(3) :495–506, 2003. European Workshop on Combinatorial Catalysis JUN 02-05, 2002 ISCHIA, ITALY.

[43] C. Hoffmann, H. W. Schmidt, and F. Schuth. A multipurpose parallelized 49-channel reactor for the screening of catalysts : Methane oxidation as the example reaction. *Journal of Catalysis*, 198(2) :348–354, 2001.

[44] O. Trapp. Gas chromatographic high-throughput screening techniques in catalysis. *Journal of Chromatography A*, 1184(1-2) :160–190, 2008.

[45] M. Orschel, J. Klein, H. W. Schmidt, and W. F. Maier. Detection of reaction selectivity on catalyst libraries by spatially resolved mass spectrometry. *Angewandte Chemie-International Edition*, 38(18) :2791–2794, 1999.

[46] P. J. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. H. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, and W. H. Weinberg. High-throughput synthesis and screening of combinatorial heterogeneous catalyst libraries. *Angewandte Chemie-International Edition*, 38(4) :484–488, 1999.

[47] C. M. Snively, G. Oskarsdottir, and J. Lauterbach. Chemically sensitive parallel analysis of combinatorial catalyst libraries. *Catalysis Today*, 67(4) :357–368, 2001.

[48] C. M. Snively, G. Oskarsdottir, and J. Lauterbach. Parallel analysis of the reaction products from combinatorial catalyst libraries. *Angewandte Chemie-International Edition*, 40(16) :3028–3030, 2001.

[49] R. J. Hendershot, P. T. Fanson, C. M. Snively, and J. A. Lauterbach. High-throughput catalytic science : Parallel analysis of transients in catalytic reactions. *Angewandte Chemie-International Edition*, 42(10) :1152–1155, 2003.

[50] D. G. I. Petra, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, H. E. Schoemaker, and Pwnm van Leeuwen. Ir spectroscopy as a high-throughput screening-technique for enantioselective hydrogen-transfer catalysts. *Chemical Communications*, (8) :683–684, 2000.

[51] K. Omata, Y. Watanabe, T. Umegaki, M. Hashimoto, and M. Yamada. Catalyst development for methanol synthesis using parallel reactors for high-throughput screening based on a 96 well microplate system. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 46(5) :328–334, 2003.

[52] O. M. Busch, C. Hoffmann, T. R. F. Johann, H. W. Schmidt, W. Strehlau, and F. Schuth. Application of a new color detection based method for the fast parallel screening of deno(x) catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 124(45) :13527–13532, 2002.

[53] S. M. Senkan and S. Ozturk. Discovery and optimization of heterogeneous catalysts by using combinatorial chemistry. *Angewandte Chemie-International Edition*, 38(6) :791–795, 1999.

[54] H. Su and E. S. Yeung. High-throughput screening of heterogeneous catalysts by laser-induced fluorescence imaging. *Journal of the American Chemical Society*, 122(30) :7422–7423, 2000.

[55] Y. Yamada, A. Ueda, Z. Zhao, T. Maekawa, K. Suzuki, T. Takada, and T. Kobayashi. Rapid evaluation of oxidation catalysis by gas sensor system : total oxidation, oxidative dehydrogenation, and selective oxidation over metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 67(4) :379–387, 2001.

[56] Y. Yamada, A. Ueda, and T. Kobayashi. High throughput experiment on the investigation of oxidation catalysts with gas sensor system. In M. Anpo, M. Onaka, and H. Yamashita, editors, *Science and Technology in Catalysis 2002*, volume 145 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, pages 275–278. 2003. 4th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology JUL 14-19, 2002 TOKYO, JAPAN.

[57] A. Ueda, Y. Yamada, and T. Kobayashi. Novel catalysts having nox-adsorption sites for the selective oxidation of ethane. *Applied Catalysis a-General*, 209(1-2) :391–399, 2001.

[58] R. A. Potyrailo and R. J. May. Dynamic high throughput screening of chemical libraries using acoustic-wave sensor system. *Review of Scientific Instruments*, 73(3) :1277–1283, 2002. Part 1.

[59] T. Johann, A. Brenner, M. Schwickardi, O. Busch, F. Marlow, S. Schunk, and F. Schuth. Real-time photoacoustic parallel detection of products from catalyst libraries. *Angewandte Chemie-International Edition*, 41(16) :2966–2968, 2002.

[60] T. Johann, A. Brenner, M. Schwickardi, O. Busch, F. Marlow, S. Schunk, and F. Schuth. Listening to catalysis - a real time parallel method for high throughput product analysis. *Catalysis Today*, 81(3) :449–455, 2003. European Workshop on Combinatioral Catalysis JUN 02-05, 2002 ISCHIA, ITALY.

[61] S. M. Senkan. High-throughput screening of solid-state catalyst libraries. *Nature*, 394(6691) :350–353, 1998.

[62] C. S. Cao, D. R. Palo, A. L. Y. Tonkovich, and Y. Wang. Catalyst screening and kinetic studies using microchannel reactors. *Catalysis Today*, 125(1-2) :29–33, 2007.

[63] H. Wang, Z. M. Liu, J. H. Shen, and H. C. Liu. High-throughput characterization of heterogeneous catalysts by temperature-programmed analysis method. *Catalysis Communications*, 5(1) :55–58, 2004.

[64] O. M. Busch, W. Brijoux, S. Thomson, and F. Schuth. Spatially resolving infrared spectroscopy for parallelized characterization of acid sites of catalysts via pyridine sorption : Possibilities and limitations. *Journal of Catalysis*, 222(1) :174–179, 2004.

[65] F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, and R. C. Willson. Infrared thermographic screening of combinatorial libraries of heterogeneous catalysts. *Industrial amp ; Engineering Chemistry Research*, 35(12) :4801–4803, 1996.

[66] A. Holzwarth, P. W. Schmidt, and W. E. Maier. Detection of catalytic activity in combinatorial libraries of heterogeneous catalysts by ir thermography. *Angewandte Chemie-International Edition*, 37(19) :2644–2647, 1998.

Chapitre 2

Expérimentation haut-débit : criblage primaire

2.1 Introduction

Malgré quelques techniques émergentes dans le domaine de la dépollution intérieure telles que l'utilisation du plasma froid [1] et de la décomposition photocatalytique [2], l'utilisation de la combustion catalytique dans la destruction des composés organiques volatils est devenue une solution bien reconnue dans le domaine scientifique. La finalité extrême serait de pouvoir découvrir un catalyseur permettant une oxydation totale (jusqu'à la formation d'eau et de CO_2 sans sous-produits) de toute une famille de COVs et ceci avec un apport énergétique le plus faible possible.

Il est cependant pour l'instant très peu envisageable d'aboutir à ce type de système vu la complexité et la diversité des comportements catalytiques observés pour les différentes familles de COVs. Dans un premier temps, nous allons tenter de dégager les axes semblant les plus prometteurs en présentant l'évolution et la découverte des catalyseurs durant ces vingt dernières années dans ce domaine. Cette étude nous servira, par la suite, de point de départ de notre stratégie haut débit sélectionnée. L'étude n'est donc pas directement dédiée à la découverte de nouveaux catalyseurs pour les réactions d'oxydation totales des COVs à basse température mais permettra de valider les outils développés et utilisés pour permettre une éventuelle optimisation de la composition des catalyseurs.

2.2 Les COVs et les matériaux catalytiques associés

2.2.1 Etat de l'art

Durant ces vingt dernières années, il est possible d'en tirer deux grandes évolutions dans les systèmes catalytiques appliquées à l'oxydation des composés organiques volatils. Tout d'abord, une première période avant 1997 où le catalyseur largement utilisé dans ces systèmes est l'alumine Al_2O_3 chargé en oxyde de cuivre, oxyde de palladium ou encore

en palladium à l'état métallique. Falconer *et al.* [3, 4, 5] ont notamment travaillé sur ces systèmes pour divers composés organiques volatils tels que le méthanol, l'éthanol, l'acétaldéhyde, l'acide formique ou encore l'acide acétique. Leurs études reposent essentiellement sur la réalisation d'oxydation et de désorption en température programmée afin de comprendre le rôle du métal et du support dans le processus d'oxydation. Ils ont notamment suggéré la diffusion des espèces organiques vers le palladium avant de réagir avec les oxygènes adsorbés du support. Lorsque l'argent à l'état métallique est supporté sur alumine, une moins bonne sélectivité en CO_2 est observée avec, en plus, la présence de sous-produits tels que le monoxyde de carbone. Concernant l'utilisation de l'oxyde de cuivre déposé sur alumine, les oxygènes de maille provenant de CuO ont démontré leur intérêt dans l'oxydation totale des COVs.

Les oxydes métalliques tels que l'oxyde de manganèse est étudié pour tenter de remplacer les systèmes à base de métaux nobles (coût important). Busca *et al.* [6] ont étudié cet oxyde dans le cas de la combustion catalytique de différents alcools (primaires, secondaires, allyliques). Dans le cas de l'isopropanol, une température moyenne de 250 °C est nécessaire pour son oxydation totale en CO_2.

Une avancé importante a ensuite été faite grâce aux travaux pionniers de Haruta qui a montré l'intérêt d'utiliser l'or longtemps considéré comme inactif pour la catalyse. Il a notamment démontré l'augmentation du TOF ("turnover frequency" ou rotation spécifique) lorsque la taille des particules d'or devient inférieure à 5 nm [7]. Ces propriétés spécifiques ont notamment permis d'aboutir à l'oxydation du CO à des températures proche de la température ambiante. De nombreuses études ont rapporté l'utilisation de particules d'or supportées sur TiO_2, Fe_2O_3 [8, 9] ou encore Mn_2O_3 montrant des activités comparables et parfois nettement améliorées par rapport aux métaux nobles de type Pt ou Pd supporté sur alumine. Scire *et al.* [10] ont utilisé des techniques de co-précipitation ou de dépôt-précipitation pour synthétiser des catalyseurs à base d'or déposé sur oxyde de cérium en suggérant la présence d'une forte interaction des particules d'or avec le support oxyde afin d'améliorer la mobilité des oxygènes structuraux.

D'autres systèmes basés sur l'utilisation de perovskites ABO_3 sont aussi largement étudiés. Pecchi *et al.* [11] ont notamment montré l'effet additionnel de la présence des phases NiO et $LaFe_{1-y}Ni_yO_3$ dans la capacité à activer les oxygènes pour l'amélioration de la réactivité vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol et de l'acétate d'éthyle.

2.2.2 Choix des matériaux

L'étude présentée sera essentiellement centrée sur la réaction d'oxydation de l'isopropanol (i-PrOH) choisie comme polluant "modèle". Les supports à base d'oxyde de cérium ainsi que le support alumine sont choisis comme référence dans l'étude. L'alumine utilisée comme référence est une alumine mésoporeuse dont le protocole de préparation sera présenté ultérieurement (fourni par le laboratoire CIRIMAT RTS de Toulouse). L'oxyde de cérium est quant à lui fourni par Rhodia La Rochelle, il semble intéressant de rappeler brièvement ces propriétés exceptionnelles pour se rendre compte du potentiel qu'offre ce matériau dans les réactions d'oxydation.

2.2.2.1 L'oxyde de cérium CeO_2

La cérine ou oxyde de cérium est utilisée massivement depuis déjà une quinzaine d'années dans le secteur automobile [12] pour la conversion des gaz d'échappement et s'intègre aussi dans les systèmes électrochimiques tels que les piles à combustible.

Le cérium est une terre rare unique où la forme dioxyde est la phase naturellement stable, ceci est due à la structure électronique de Ce^{3+} ($[Xe]4f^1$) qui possède la faculté de perdre facilement son dernier électron de valence.

La cérine ou oxyde de cérium possède une structure fluorine CaF_2 [13] où les ions cérium sont positionnés dans un système cubique à faces centrés menant ainsi à des sites vacants octaédriques et tétraédriques, ces derniers étant occupés par les 8 ions oxygène (figure 2.1).

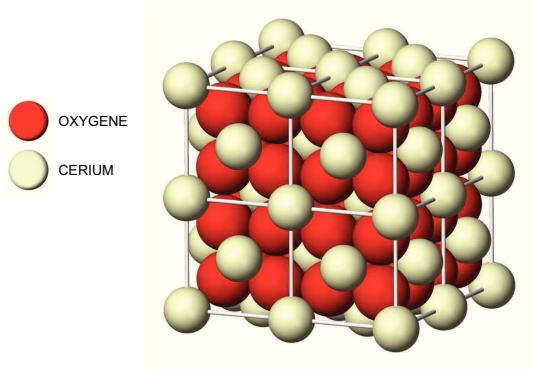


FIGURE 2.1 – Structure fluorine de CeO_2.

C'est un matériau sous forme solide de couleur jaune synthétisé à partir de la décomposition des sels de cérium (nitrate, carbonate ou hydroxyde) suivie généralement d'une calcination sous air pouvant aller de 500 °C à 1000 °C.

Sa couleur résulte du transfert de charge se produisant dans la région de l'UltraViolet (proche de 450 nm) avec une légère absorption de la couleur violette [13].

La réduction prolongée peut permettre d'obtenir l'oxyde Ce_2O_3 appelée sesquioxyde (couleur bleu-noir) [14, 15]. Il possède une structure de type CaF_2 obtenue en enlevant un quart des ions oxygènes et en déplaçant légèrement les cations métalliques de leur position initiale. Les ions cérium sont maintenant de coordination 7. La géométrie MO_7 provient en fait de la structure cubique normale MO_8 dans CeO_2 : un cube est déformé, six ions oxygène forment un octaèdre et un ion oxygène supplémentaire est localisé juste au dessus du centre de la face de l'octaèdre et va déformer cette face en séparant les atomes situés aux extrémités de cette face. Cependant quand la cérine est partiellement réduite (sous une autre forme que Ce_2O_3), la cérine peut conserver sa structure fluorine malgré l'apparition de nombreux sites vacants en oxygène expliquant ainsi la forte réactivité de la cérine réduite à faible température [16].

La cérine est utilisée dans les domaines d'activité tels que l'isomérisation ou encore le

déshydrogénation [17]. Néanmoins, l'utilisation principale de la cérine, est jusqu'à maintenant dans la catalyse 3 voies. Il est généralement supposé que la cérine agit comme un système de stockage d'oxygènes : stockage faible dans des conditions riches en oxygène et recouvrement important d'oxygènes dans les conditions pauvres en oxygène [18]. Une sonde permet le maintien du rapport air/combustible très proche de la stoechiométrie, et la cérine va jouer le rôle d'intermédiaire ou de tampon pour les écarts très forts en concentration d'oxygène. Quand elle est préparée à partir de la décomposition de sels tels que le nitrate de cérium, la cérine montre une quantité considérable de groupements OH en surface, ce nombre diminuant lorsque la température de calcination augmente. Ces groupements OH ont normalement un caractère basique [19], mais en raison de la présence d'ions Ce^{4+} à la surface, les sites de type acide de Brönsted ou de type acide de Lewis sont aussi présents et ont été identifiés par l'utilisation de sondes basiques [20]. Ainsi des réactions spécifiques comme la déshydratation/déshydrogénation d'alcool (isopropanol) ont été expérimentées [19]. Depuis plusieurs années, la cérine associée à d'autres terres rares a été étudiée pour sa capacité à décomposer les oxydes d'azotes [21]. Il apparait aussi un intérêt important quant à l'utilisation de la cérine dans la récupération du SO_2.

Une des propriétés catalytiques importantes de la cérine est sa capacité à oxyder totalement les hydrocarbures ainsi que le monoxyde de carbone et l'hydrogène. Pour ces raisons, la cérine peut être particulièrement bien adaptée dans le domaine des piles à combustible (électrode). Généralement, lorsqu'on évoque les propriétés oxydantes de la cérine, on les relie souvent au potentiel électrochimique Ce^{4+}/Ce^{3+}. D'après l'équation de Nernst, le potentiel d'équilibre est de 1.61 V signifiant que les espèces Ce^{4+} sont des agents fortement oxydants. De plus, pour les solides contenant des oxygènes, l'équation de Nernst n'est pas aussi facilement applicable : néanmoins avec les informations thermodynamiques, il est possible de démontrer que la cérine peut agir comme un catalyseur d'oxydation efficace [22]. Les semi-conducteurs sont généralement supposés avoir de bonnes propriétés catalytiques et grâce à sa capacité à délivrer des oxygènes, CeO_2 entre dans la catégorie des semi-conducteurs de type N.

La cérine a été largement utilisée dans l'oxydation du monoxyde de carbone [23], dans l'oxydation des hydrocarbures [24] ou encore la combustion de l'hydrogène [14, 25, 26]. Un intérêt important apparait pour les oxydations à basse température.

L'inconvénient important de la cérine est sa faible résistance au frittage. L'augmentation de la température de calcination conduit à une meilleure cristallinité du matériau CeO_2 provoquant une diminution importante de sa surface spécifique. En effet, la cérine ayant une structure cubique peut s'agglomérer dans les trois directions x, y et z. De plus, il a été établi que ces matériaux ont une forte tendance à s'agglomérer [27].

Un des progrès majeur a donc été d'incorporer dans la structure de la cérine de la zircone (ZrO_2) afin d'augmenter sa résistance au frittage [28], bien que ce dopage paraisse peu efficace en observant les propriétés de la zircone : même structure cristalline (type fluorine) et rayon ionique quasiment identique (0.97 Å pour Ce^{4+} et 0.84 Å pour Zr^{4+}). La première synthèse d'une solution solide de cérine-zircone a été réalisée par Trovarelli et ces collaborateurs [18].

En plus d'augmenter la résistance au frittage, cette solution solide permet d'augmenter

sa stabilité thermique [29], sa capacité de stockage en oxygène [29, 30], ses propriétés électrochimiques [31] et ses propriétés catalytiques pour des combustions à haute température.

De nombreuses études ont été publiées concernant l'association de métaux nobles avec de la cérine pure ou dopée. Les principaux métaux étudiés sont principalement le **platine**, le **palladium**, le **rhodium** et l'**argent**. Récemment, il a été démontré l'intérêt d'associer l'**or** avec la cérine.

L'**argent** supporté sur cérine se présente principalement à l'état oxydé (Ag_2O) stabilisé par la cérine [32], il est utilisé généralement pour des oxydations partielles (transformation de l'éthylène en oxyde d'éthylène par exemple).

Le **rhodium** associé à la cérine est quant à lui utilisé pour la catalyse 3 voies. Il semble apparaître une forte interaction entre le métal et l'oxyde qui permet de modifier la capacité de stockage en oxygène [33].

Dans le cas du **platine** associé à la cérine-zircone, il a été démontré une très bonne activité catalytique dans l'oxydation du méthane due à l'augmentation de la mobilité des oxygènes expliquée par la forte interaction métal/support. Cependant, il semble qu'un vieillissement à une température de 1000 °C ait un effet dramatique sur l'activité catalytique [34].

De plus, l'interaction entre le **palladium** et la cérine intégrée dans une matrice d'alumine ou dopée avec de la zircone a été profondément étudié. Il semble que la cérine retarde légèrement la réduction du palladium oxydé PdO en palladium réduit [35].

Enfin, l'**or** associé à la cérine nanocristallisée (3.3 nm) a démontré une forte activité et une bonne sélectivité à faible température (5 °C) dans l'oxydation du monoxyde de carbone [36] mais aussi dans l'oxydation du benzène [37, 38].

2.2.2.2 Le support alumine Al_2O_3

L'alumine est probablement l'un des matériaux les plus étudiés lorsqu'on évoque les applications catalytiques. Les intérêts majeurs de ce matériau sont les suivants : son faible coût, sa stabilité et la capacité de modifier facilement la porosité ou la surface spécifique en jouant sur la température de calcination (présence de différentes phases cristallines). Il peut être utile de rappeler les différentes phases obtenues à partir de la boehmite (équation 2.1) d'après la référence [39] :

$$\text{Boehmite} \overset{450\ ^\circ\text{C}}{\rightarrow} \gamma\text{-}Al_2O_3 \overset{600\ ^\circ\text{C}}{\rightarrow} \delta\text{-}Al_2O_3 \overset{1050\ ^\circ\text{C}}{\rightarrow} \theta{+}\alpha\text{-}Al_2O_3 \overset{1200\ ^\circ\text{C}}{\rightarrow} \alpha\text{-}Al_2O_3 \qquad (2.1)$$

Dans l'étude de l'oxydation de COVs, il peut donc paraître intéressant de contrôler la porosité en utilisant la technique de peptisation largement étudiée auparavant par Ramsay *et al.* [40].

Le protocole expérimental utilisé par la préparation de cette alumine est celui décrit par Yoldas *et al* [41]. Le tri-sec-butoxyde d'aluminium ($Al[OC(CH_3)_3]_3$) est mélangé avec un excès d'eau ($H_2O/Al = 100$) à une température de 85 °C. La peptisation est effectuée à l'aide d'une solution d'acide nitrique à 68 %. Le surfactant Pluronic F127 de formule EO_{100}-PO_{65}-EO_{100} est ensuite ajouté ($EO/Al = 1.5$) au mélange puis laissé à une température

de 85 °C pendant 24 heures afin d'obtenir un sol stable de Al(O)OH (boehmite). Une solution de manganèse est finalement ajoutée afin d'obtenir une fraction massique de 2 % en manganèse avant d'être séché et calciné. L'ajhout de manganèse a pour but d'augmenter les propriétés catalytiques de l'alumine. La surface spécifique du matériau obtenu est de 410 m^2/g avec un pourcentage de porosité de 81 % et une taille moyenne de pores de 102 Å.

2.2.2.3 Les phases actives

Dans cette première étape de validation des outils haut débit et d'optimisation, le choix des phases actives s'est fait naturellement après avoir énoncé en introduction les catalyseurs ayant démontré un potentiel intéressant depuis ces vingt dernières années dans les combustions totales de COVs. Ainsi le platine, le palladium, le cuivre et l'or sont choisis pour représenter les différentes phases actives sélectionnées.

2.3 Préparation automatisée des catalyseurs

2.3.1 Introduction à la préparation HD

La préparation des catalyseurs est une étape essentielle pour atteindre les objectifs fixés qu'ils soient reliés à sa réactivité, à sa sélectivité ou bien encore à sa stabilité. La notion de reproductibilité des préparations est aussi un paramètre important à prendre en compte. Un exemple typique peut être cité concernant la préparation de particules d'or supportées [7] dont une faible reproductibilité a été notée. Par l'approche haut débit et notamment l'utilisation d'une plateforme robotique, Hoffmann *et al.* [42] ont clairement mis en évidence la possibilité de réduire ce problème, une bonne reproductibilité a été observée lors de la préparation HD de catalyseurs à base d'oxyde de titane chargé en platine. Il est évident que la grande diversité des préparations de catalyseurs solides [43, 18] ne permet pas, à l'heure actuelle, une adaptation automatisée de toutes ces dernières. Les outils actuellement disponibles offrent, cependant, de nouvelles perspectives dans l'optimisation des préparations de catalyseurs.

Dans notre étude, les supports sont préalablement synthétisés hors de la plateforme robotique et se trouvent déjà sous forme solide. Pour rappel, nous utiliserons les matériaux à base d'oxyde de cérium et à base d'alumine mésoporeuse fournis par Rhodia La Rochelle et CIRIMAT RTS respectivement. La plateforme robotique est utilisée essentiellement dans l'étude de l'influence de paramètres tels que le mode de chargement de la phase active sur le support, la nature et la teneur massique en phase active, la nature du support et le type de préparation. Dans cette étude, les trois modes de préparation sélectionnés et adaptés sur la plateforme automatisée sont :

- L'imprégnation par excès de solution.
- La déposition-précipitation.
- L'adsorption anionique.

La figure 2.2 présente de façon schématique les différentes étapes robotisées pour chaque mode de préparation. Elles seront plus amplement décrites après la description de la pla-

teforme robotique utilisée. Il s'agit de la plateforme *SLT Accelerator 100* de la société Chemspeed technologies, elle dispose de tous les outils nécessaires pour la synthèse de matériaux catalytiques.

2.3.2 Description de la plateforme robotique utilisée

Une unité de distribution de solides est présente, elle intègre une balance de précision et mesure la perte de poids du flacon comportant le support catalytique à distribuer au cours du temps ($m_{ini} - m_t$). Le flacon est composé de trois parties distinctes : un réservoir, un entonnoir et une extrudeuse. Ces deux dernières parties restent fixes tandis que le réservoir subit une rotation avec une vitesse contrôlée lors de la distribution. La pulvérulence de l'oxyde de cérium utilisé nous a conduit à optimiser quelques paramètres : la vitesse de rotation du réservoir est ralentie au voisinage de la masse à distribuer et la forme de l'extrudeuse est améliorée pour permettre une distribution rapide mais précise de la poudre. La masse de support à distribuer est fixée typiquement à 500 mg avec une précision de $\pm$ 0.5 mg.

Concernant la distribution des liquides, une unité quatre aiguilles est utilisée. La solution à distribuer est aspirée par un système de seringues d'une capacité de 1 ou 10 mL. Un liquide vecteur (H_2O) est utilisé pour améliorer la précision dans le volume à distribuer. Aucune diffusion de la solution dans le liquide vecteur n'est présente évitant ainsi tout problème de gradient de concentration dans la solution à distribuer, un volume d'air et un volume "extra" de solution peuvent être ajoutés pour éviter tout contact direct entre le liquide vecteur et le volume de solution à distribuer. Le débit des seringues est entièrement contrôlé pour une distribution optimisée des différentes solutions en fonction de leur caractéristiques physico-chimiques (viscosité, masse volumique).

La préparation des catalyseurs est effectuée dans des blocs de 16 réacteurs double enveloppe. L'huile siliconée ou l'eau circulant dans l'enveloppe extérieure permet une homogénéité en température dans chaque réacteur individuel lors des étapes de chauffage ou de refroidissement. La base de chaque réacteur est fixée sur un bras métallique mobile dont la vitesse d'agitation est entièrement contrôlée. Enfin, une des autres caractéristiques de ces blocs réacteurs est la possibilité de réaliser des filtrations directement dans le réacteur. Des filtres en verre fritté d'une porosité de 10 à 16 µm sont plongés dans la solution et une aspiration à pression contrôlée est effectuée. Le filtrat est recueilli dans un second réacteur pour permettre la réalisation d'analyses chimiques, spectroscopiques, etc... de ce dernier. La filtration d'une solution en présence d'un solide en suspension est réalisée en deux étapes offrant une efficacité optimale du processus : une première étape avec P = 500 mbar durant 2 minutes avant une diminution de la pression jusqu'à 200 mbar pendant 10 minutes.

La mesure et la régulation du pH d'une solution donnée est aussi une des possibilités qu'offre cette plateforme. Deux types de sonde pH peuvent être utilisés : une sonde fixe située dans un réacteur individuel double enveloppe et une sonde mobile directement intégrée sur l'unité quatre aiguilles. Dans les deux cas, l'ajustement de la solution est effectuée à l'aide de la réalisation de boucles de tâches reposant sur des critères de conditions préala-

blement fixés. Par exemple, lorsque la solution acide de départ doit être ajustée à un pH de 8.0, une quantité de 100 µL de solution basique est distribuée, la sonde pH mesure ensuite la valeur après agitation, ces deux tâches sont exécutées jusqu'à ce que la valeur soit légèrement supérieure ou égale au pH souhaité. La concentration de la solution d'ajustement ainsi que les volumes à distribuer ont été optimisés pour obtenir une exécution rapide avec une précision dans la valeur du pH cible.

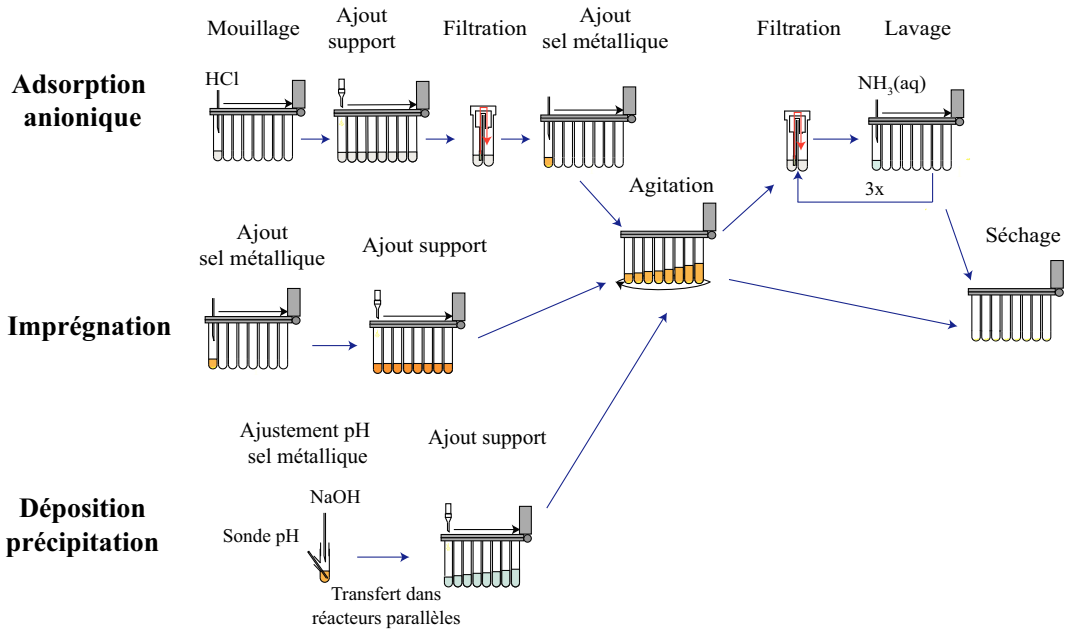


FIGURE 2.2 – Descriptif des différentes étapes de synthèse HD pour les trois modes préparations.

2.3.3 Les modes de préparation adaptés sur la plateforme

Les caractéristiques des trois protocoles de préparation sont les suivants :

1. Concernant l'imprégnation, le volume poreux du support est rempli par le précurseur métallique distribué en excès. Ce mélange est agité pendant 1 heure à 600 tours/min et ceci à température ambiante. Le temps d'imprégnation est quasiment identique pour chaque préparation grâce à la distribution rapide comportant seulement quatre étapes de transfert de liquide (4 aiguilles simultanément utilisées pour 16 réacteurs par bloc). Une étape de filtration est ensuite effectuée avant la réalisation d'un séchage à 140 °C pendant huit heures. Tous les catalyseurs sont ensuite recueillis puis transférés dans un four pour y subir l'étape de calcination. Elle est effectuée sous air atmosphérique avec la réalisation d'une rampe de température de 5 °C/min jusqu'à atteindre 350 °C, cette température est maintenue pendant 2 heures.

2. Concernant l'adsorption anionique, dans le cas de l'utilisation des précurseurs métalliques de platine et d'or : H_2PtCl_6, 6 H_2O et $HAuCl_4$, 3 H_2O, une solution d'acide chlorhydrique (pH = 1.0) est mélangée pendant 10 minutes avec le support catalytique conduisant la formation des espèces OH_2^+ à la surface de l'oxyde. Les points isoélectriques de l'oxyde de cérium et de l'alumine sont respectivement 6.75 et 7.0-9.0 [44]. L'adsorption des espèces anioniques ($AuCl_4^-$ et $PtCl_6^{2-}$) se trouve ainsi favorisée. Une étape de filtration est ensuite effectuée afin d'éliminer l'excès d'acide chlorhydrique avant l'étape d'imprégnation des sels métalliques. Une durée d'1 heure avec une agitation de 600 tours/min est fixée pour l'imprégnation. L'influence de la présence d'étapes de lavages après l'imprégnation constituera notamment un paramètre variable. Les étapes de séchage et de calcination sont identiques à celles de l'imprégnation.

3. Concernant la méthode de déposition-précipitation utilisée pour la préparation de catalyseurs à base d'or, le réacteur individuel intégrant une sonde pH est chauffé à 70 °C, la solution métallique d'or est ajustée à un pH de 8.0 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (0.1 mol.L^{-1}), les espèces présentes à ce pH sont les espèces $Au(OH)_nCl_{4-n}$ avec n = 1−3 [7]. Cette solution ajustée est ensuite transférée dans les réacteurs parallèles (température également maintenue à 70 °C) avant la distribution du support oxyde. Le mélange est ensuite agité pendant 1 heure à 600 tours/min, filtré, lavé à l'ammoniaque puis séché dans les mêmes conditions que les autres préparations. Les catalyseurs sont recueillis pour être calcinés hors ligne à 350 °C sous air atmosphérique.

Les différents paramètres évalués sont la nature du support et de la phase active, le chargement en phase active et les conditions de préparations. Les analyses statistiques sont réalisées à l'aide du logiciel *Minitab*.

2.4 La caractérisation HD basée sur la thermographie infrarouge

Le développement d'un outil de caractérisation haut débit a été effectué pour permettre un suivi adéquat des échantillons et éviter que cette étape ralentisse le processus haut débit. Les différents critères retenus sont les suivants : une rapidité de remplissage des échantillons dans le réacteur haut débit, un système flexible pouvant permettre la possibilité de caractériser des matériaux se présentant sous différentes formes, morphologies, un dispositif complètement automatisé et un dispositif offrant la possibilité de combiner plusieurs outils analytiques afin d'enrichir l'information recueillie.

2.4.1 Descriptif du dispositif de caractérisation

2.4.1.1 Le bloc réacteur

Comme énoncé dans le chapitre 1, notre choix s'est orienté particulièrement vers l'utilisation de la thermographie infrarouge. Une réflexion importante, par l'appui de thermiciens notamment, nous a conduit à la conception d'un système ouvert à l'instar des systèmes déjà existants utilisant des fenêtres transparentes aux infrarouges [45, 46, 47, 48]. Ce choix important est effectué pour pouvoir permettre un remplissage rapide des différents puits du réacteur et offre aussi la possibilité de combiner facilement différents outils analytiques qu'ils soient optiques, spectroscopiques ou spectrométriques.

La figure 2.3 présente la configuration du réacteur développé. Elle est composée de deux éléments assemblés. L'élément inférieur est l'élément principal du bloc réacteur, il assure une alimentation individuelle du flux gazeux vers les 9 frittés INOX d'une porosité de 2 µm. Ces frittés sont fermement fixés lorsque l'élément supérieur est assemblé, neufs écrous en laiton faisant aussi offices de puits assurent l'étanchéité et la bonne circulation du flux gazeux à travers le catalyseur à caractériser.

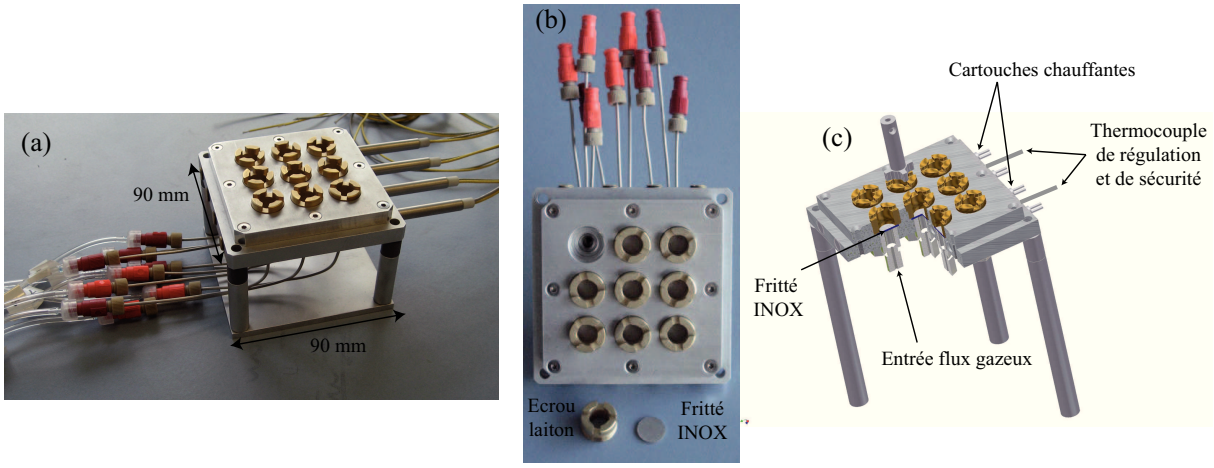


FIGURE 2.3 – (a) Image globale, (b) vue du dessus et (c) illustration 3D du bloc réacteur 9-puits.

Le système de chauffage sélectionné est électrique, quatre cartouches chauffantes sont insérées de façon transversales dans l'élément inférieur et positionnées à distances égales de chaque puits. La puissance de chaque cartouche est de 100 W, ceci permet une montée rapide en température du bloc réacteur. La régulation en température est assurée par un thermocouple de type K, il mesure la température à la surface de l'écrou en laiton (à proximité du catalyseur). Un second thermocouple est inséré pour éviter toute dérive anormale de la température (thermocouple de sécurité). Ces deux derniers positionnés entres les cartouches chauffantes sont aussi insérés de façon transversale dans le bloc réacteur. Nayar *et al.* [49, 50] reportent un autre mode de chauffage des catalyseurs basé sur l'utilisation d'un

laser CO_2 et peut offrir une bonne alternative aux systèmes classiques de chauffage.

Concernant le choix du matériau du bloc réacteur 9-puits, l'acier inoxydable est finalement sélectionné comme matériau principal pour les raisons suivantes :

En comparaison à l'aluminium, la conductivité thermique dix fois plus faible de l'acier inoxydable ($\lambda_{\text{acier inox}} = 26$ W.m^{-1}.K^{-1} contre $\lambda_{\text{aluminium}} = 237$ W.m^{-1}.K^{-1}) va permettre une réduction de la "communication" thermique entre les puits du bloc réacteur. Prenons par exemple le cas d'une transformation chimique se produisant à la surface d'un catalyseur situé dans un puits, elle va se traduire par une élévation ou une diminution en température suivant le type de réaction mis en jeu. Dans le cas de l'aluminium, le transfert de chaleur du catalyseur vers les parois du réacteur va être accéléré pouvant provoquer un échauffement du puits voisin en l'absence d'injection du flux gazeux dans ce dernier. L'acier INOX parait donc un bon compromis permettant une mise en équilibre thermique relativement rapide tout en réduisant les problèmes reliés aux transformations chimiques à caractériser.

2.4.1.2 La gestion des flux gazeux

La figure 2.4 présente la gestion du flux gazeux en amont du bloc réacteur. Elle intègre tout d'abord un système de deux électrovannes trois voies (*SMC pneumatique*), elles permettent de basculer soit sous flux de gaz vecteur seul ou soit sous flux composé du gaz vecteur et du COV. Il est à noter que ce système n'est jamais fermé, évitant ainsi tout problème de surpression (modification du débit volumique) lors du basculement entre les flux. Après avoir sélectionné le flux entrant, une vanne multipositions permet ensuite d'alimenter séquentiellement les neuf puits du bloc réacteur.

Le mélange réactionnel est généré grâce à un bulleur : un gaz vecteur est injecté dans la substance à vaporiser. La pression du gaz vecteur est régulée à 1 bar et l'équilibre liquide/vapeur s'établit de telle sorte que la pression partielle de la substance considérée soit égale à sa pression de vapeur saturante. La fraction molaire en molécules sondes (en admettant que le gaz généré respecte la loi des gaz parfaits) est le rapport entre la pression partielle et la pression totale. La fraction molaire de la molécule sonde à vaporiser est calculée à partir de l'équation d'Antoine (équation 2.2) :

$$Log(P_{sat}) = A - \frac{B}{C+T} \tag{2.2}$$

où A, B et C correspondent aux constantes d'Antoine pour une substance donnée, P_{sat} à la pression de vapeur saturante de la substance à la température T.

Le flacon laveur est plongé dans un bain thermostaté, il offre la possibilité de faire varier la température de manière contrôlée et ainsi la fraction molaire en molécule sonde dans le mélange réactionnel.

2.4.1.3 Automatisation

Une automatisation complète du dispositif est réalisée. Une interface *Labview* a notamment été développée pour contrôler les différents paramètres clés tels que la température

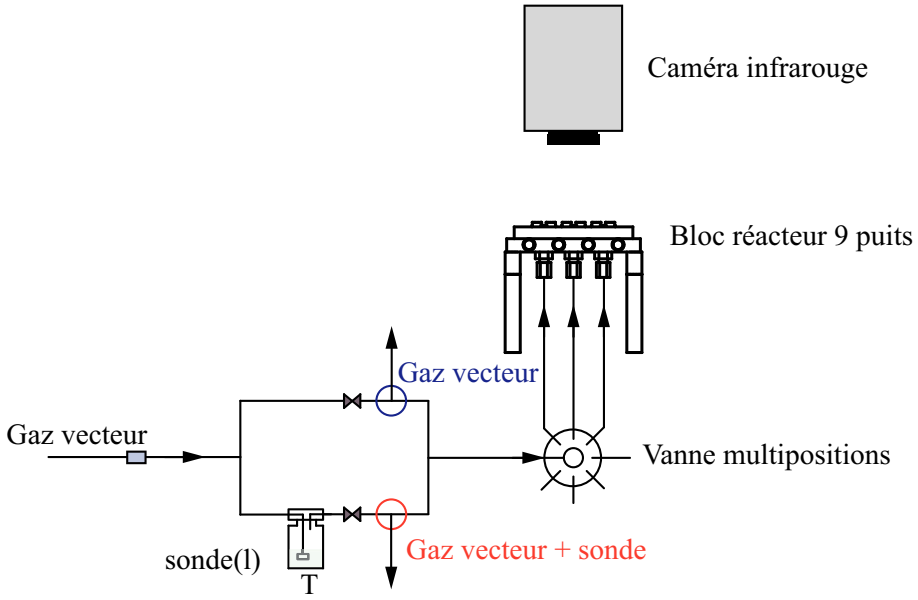


FIGURE 2.4 – Schéma représentant la dispositif intégrant la gestion de l'alimentation des flux gazeux.

du bloc réacteur, l'ouverture/fermeture des électrovannes et de la vanne multipositions ainsi que la composition molaire du composé organique volatil à oxyder (en contrôlant la température du bain thermostaté).

2.4.1.4 Caractéristiques de la caméra thermique

Une caméra thermique (FLIR SYSTEMS, *Thermovision A20M*) avec une plage spectrale comprise entre 7.5 et 13 µm est placée au dessus du bloc réacteur, le champ de la caméra permet de voir l'ensemble du bloc réacteur, *i.e.* de mesurer simultanément le flux de chaleur provenant des 9 puits. La plage de température s'étend de -20 °C jusqu'à 900 °C. L'image infrarouge de la scène thermique est reconstruite sur une matrice à plan focal intégrant une série de microbolomètres non refroidis répartis sur une surface de 160 × 120 pixels. La fréquence d'acquisition peut être modifiée entre 6.25 Hz et 50 Hz, et la sensibilité thermique est de 90-120 mK à 25 °C. La caméra est positionnée à une distance de 25 cm du bloc réacteur et permet la détection complète des rayonnements provenant de la surface des neuf catalyseurs sur la même image.

2.4.2 Etude de l'homogénéité en température du bloc réacteur

En premier lieu, une étude thermique du bloc réacteur 9 puits est réalisée afin de caractériser la reproductibilité en température des 9 puits en l'absence de réaction d'oxydation. Chaque puits est rempli avec de l'oxyde de cérium (100 mg dans chaque puits) et la caméra

infrarouge détecte la température moyenne de la surface du puits contenant le matériau. Nous pouvons dans un premier temps estimer que la seule variable sera la température mesurée par la caméra thermique, l'émissivité étant identique pour chaque puits (même matériau : oxyde de cérium). Nous sommes conscient que l'émissivité du matériau utilisée ne possède pas les caractéristiques d'un corps noir (matériau de couleur jaune se trouvant sous forme de poudre), la température lue par la caméra thermique n'est donc pas la température absolue.

L'expérimentation réalisée consiste à effectuer une rampe en température du bloc réacteur par paliers successifs et à détecter à l'aide de la caméra thermique la température dans chacun des neuf puits à l'équilibre thermique (de 50 °C jusqu'à 400 °C). La figure 2.5 montre la température moyenne des neufs puits lue par la caméra ainsi que l'écart type par chaque température de consigne.

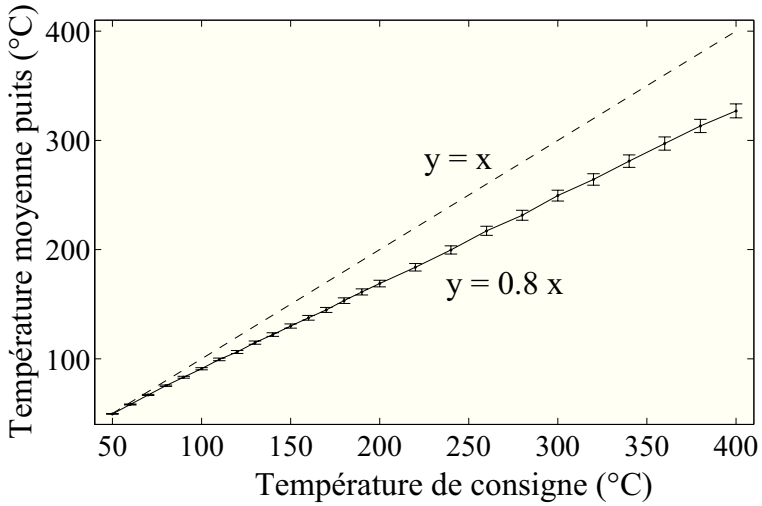


FIGURE 2.5 – Evolution de la températures de 9 puits en fonction de la température de consigne.

Dans un premier temps, il est observé pour des températures proches de 50 °C que la valeur lue par la caméra thermique est très proche de la température de consigne suggérant que l'émissivité du matériau est proche de 1 (émissivité du corps noir). Le fait de focaliser l'image non pas directement sur la surface du catalyseur mais à une distance de quelques millimètres au dessus de cette surface semble donc permettre de diminuer l'impact de la plus faible émissivité du matériau étudié. De plus, lorsqu'on regarde la température moyenne en fonction de la température de consigne, nous voyons clairement une augmentation des pertes thermiques du système variant linéairement avec la température de consigne. Ainsi, une diminution de 0.2 °C de la température en surface du catalyseur par rapport à la température de consigne est présente pour chaque degré de plus. Enfin, l'augmentation de l'écart type entre les neuf puits semble aussi linéaire, elle est de ± 0.5 °C à 50 °C pour atteindre ± 9 °C à 400 °C. Cependant, l'objectif de l'étude étant l'optimisation

de catalyseurs d'oxydation à basse température de COVs, la température de consigne n'excédera jamais 300 °C autorisant ainsi un écart type convenable pour l'étape de criblage primaire.

2.4.3 Reproductibilité de la réponse thermique

Afin d'étudier la reproductibilité de la réponse thermique, la température de consigne est maintenue à 250 °C et un flux réactionnel d'air et d'isopropanol (i-PrOH) est injecté séquentiellement pendant 600 secondes sur 5 puits sélectionnés de façon aléatoire. La réaction totale de l'isopropanol est une réaction exothermique dont la valeur de l'enthalpie de réaction est de -1874.9 kJ/mol. Ici, l'objectif n'est pas de connaître parfaitement les produits et les sous produits de la réaction mais d'obtenir une réponse rapide et reproductible quant à la réactivité des catalyseurs.

La vitesse volumique horaire (VVH) qui est définie comme le débit volumique rapporté au volume du catalyseur est fixée à 30 000 h^{-1}. Dans chacun des puits, une même quantité d'oxyde de cérium à 32 m^2/g (100 mg) est déposée. La température différentielle entre le puits sous flux et un puits non alimenté en gaz rempli d'oxyde de cérium (référence) est déterminée à chaque instant. La figure 2.6 présente les profils thermiques obtenus pour les cinq puits sélectionnés de façon aléatoire et repositionnés sur la même échelle de temps, une bonne reproductibilité des puits est observée montrant une montée en température semblable lors de l'oxydation de l'i-PrOH avec une valeur identique concernant la température d'équilibre thermique. Ceci permet de valider l'utilisation du bloc réacteur 9-puits développé pour la réalisation d'un criblage primaire.

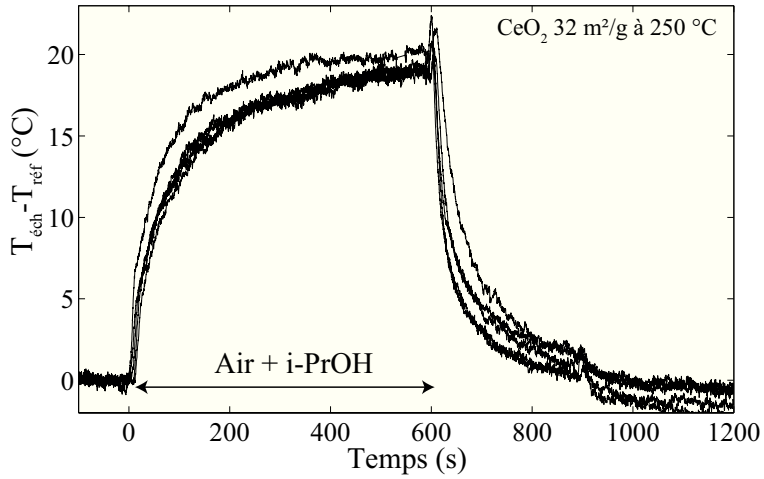


FIGURE 2.6 – Reproductibilité du profil thermique correspondant à l'oxydation de l'isopropanol.

2.4.4 Classement des catalyseurs : stratégie

Concernant le classement des catalyseurs, une stratégie a dû être adoptée en s'assurant que cette étape de caractérisation ne soit pas un "goulot" d'étranglement dans le processus haut débit. Sachant que l'approche séquentielle a été choisie pour un contrôle optimal des débits volumiques entrant dans chaque puits, il a fallu diminuer le temps d'analyse sur chaque puits en n'altérant pas l'information recueillie. C'est pourquoi, notre choix s'est orienté vers la détection de la température de déclenchement de la réaction d'oxydation du composé organique considéré. Ainsi, en injectant séquentiellement pendant une durée 10 secondes le mélange réactionnel sur chaque puits et ceci pour différentes températures de consigne, nous espérons, grâce à la mesure de la température de surface des catalyseurs, les classer suivant leur température de déclenchement. En effet, les réactions d'oxydation des COVs sont exothermiques et autorisent l'utilisation de cette approche. La figure 2.7 présente schématiquement cette stratégie. Pour les puits 5 et 7, la montée en température de T_1 à T_2 fait apparaître une augmentation de la température en surface due à l'oxydation du composé organique volatil. La température de déclenchement (light-off) pour ces 2 catalyseurs est donc T_2. Nous avons là un moyen de classer les catalyseurs avec la mesure de leur température de déclenchement.

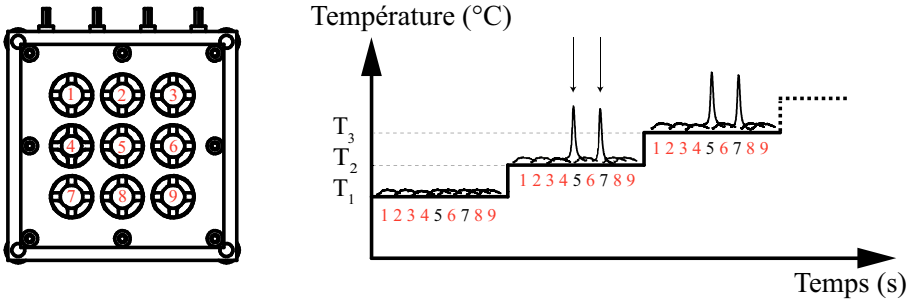


FIGURE 2.7 – Stratégie de découverte des catalyseurs par leur température de déclenchement.

Des paliers successifs d'une durée de 150 secondes sont effectués pour cela, cette durée permet la mise en équilibre thermique du bloc réacteur avant l'injection séquentielle du flux réactionnel sur chacun des puits durant 10 secondes. Les paliers en température débutent à 120 °C jusqu'à 300 °C avec un pas de 4 °C entre ces derniers. Nous allons utiliser cette stratégie dans l'étude de l'oxydation de l'i-PrOH.

2.5 Etude de cas : criblage de catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation de l'isopropanol

Afin de réaliser le criblage de catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation de l'i-PrOH, plusieurs paramètres clés dans la préparation ont été modifiés tels que la nature du support ou

encore la phase active. Les outils statistiques tels que la création de plans d'expériences sont principalement utilisés dans cette étude de cas.

2.5.1 Etude de la nature de la phase supportée sur oxyde de cérium

2.5.1.1 Réalisation d'un plan de mélange

L'influence des métaux préparés par imprégnation en excès de solution est étudiée à l'aide de la construction d'un plan de mélange et de l'utilisation de la régression multilinéaire (RML). Le support utilisé pour cette étude est l'oxyde de cérium présentant une surface spécifique de 149 m^2/g. Une librairie contenant quatre métaux nobles bien connus pour leurs propriétés catalytiques vis-à-vis des COVs est choisie, *i.e.* Pt, Pd, Cu [3, 4, 51, 5] et Au [38, 52, 9, 6]. Un plan de mélange de type maillage simplex est utilisé où le degré de maillage est fixé à trois, *i.e.* 0, 1/3, 2/3, 1 et le nombre de composants fixé à quatre, *i.e.* les quatre phases actives. La figure 2.8 représente l'espace expérimental tétraédrique montrant les 25 catalyseurs à préparer en distinguant par différents symboles le type de mélange effectué (mono, bi, tri ou encore tétramétallique). Les différentes compositions des catalyseurs sont présentées dans le tableau 2.1.

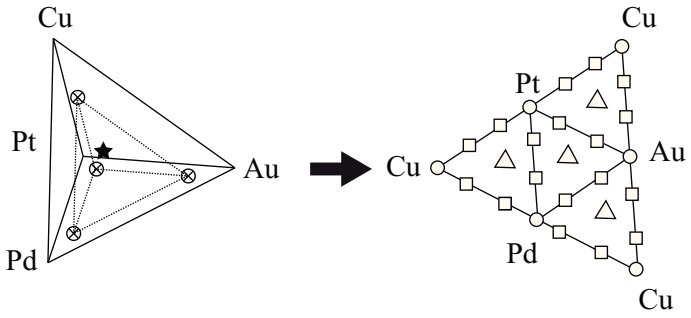


FIGURE 2.8 – Tétraèdre représentant les catalyseurs tétramétalliques ($\otimes$ et $\star$) et vue éclatée du tétraèdre montrant les catalyseurs monométalliques ($\circ$), bimétalliques ($\square$) et trimétalliques ($\triangle$).

2.5.1.2 Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs sont préparés par imprégnation par excès de solution métallique, la concentration massique des différents sels métalliques est fixée à 2 g/L et un volume approprié de cette solution est versé afin d'obtenir une fraction massique cible métal/CeO_2 de 1 %. L'ordre de distribution de ces sels a été respecté pour chaque catalyseur : $HAuCl_4$, $3H_2O$; $Pd(NO_3)_2$, $2H_2O$; H_2PtCl_6, $6H_2O$ et $Cu(NO_3)_2$, $3H_2O$. Le support catalytique (CeO_2

149 m^2/g) est ensuite distribué dans les réacteurs (500 mg), une agitation d'une heure est effectuée avant un séchage à 140 °C pendant huit heures. La calcination des catalyseurs est réalisée à 350 °C sous air atmosphérique.

2.5.1.3 Criblage des catalyseurs

Après avoir préparé les catalyseurs sur la plateforme robotique, ils sont testés vis-à-vis de l'oxydation de l'i-PrOH en utilisant la stratégie décrite précédemment. La figure 2.9 reporte deux profils thermiques de deux catalyseurs obtenus pouvant être classés par la détection de leur température d'ignition (flèches verticales sur la figure 2.9). Les valeurs obtenues pour chaque catalyseur sont reportées dans le tableau 2.1.

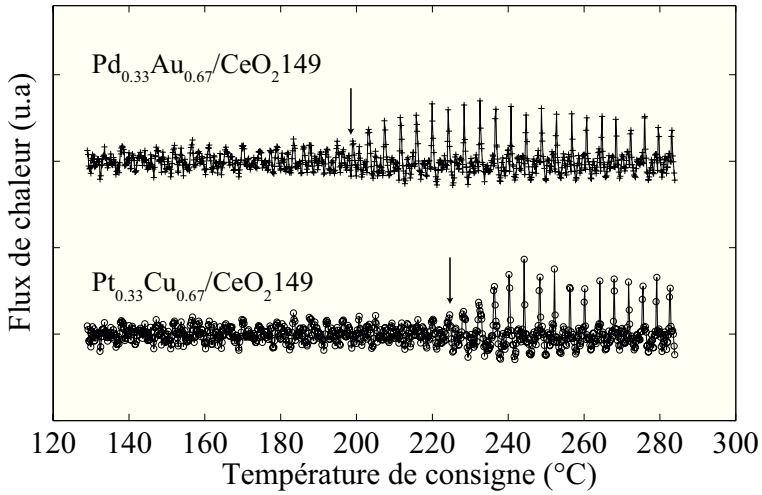


FIGURE 2.9 – Profils thermiques obtenus pour deux catalyseurs provenant du plan de mélange : $Pt_{0.33}Cu_{0.67}/CeO_2149$ (o) et $Pd_{0.33}Au_{0.67}/CeO_2149$ (+).

2.5.1.4 Analyse du plan de mélange

Le plan de mélange complété par les réponses catalytiques obtenues peut maintenant être analysé en utilisant différents outils statistiques. Tout d'abord, les effets principaux de chaque facteur définis comme la réponse moyenne obtenue (moyenne des températures d'ignition) pour chaque niveau de concentration en métal pris individuellement 0, 1/8, 1/4, 1/3, 5/8, 2/3, 1 sont évalués. La valeur de la pente montre si un facteur affecte fortement la réponse, en d'autres termes une forte inclinaison de la droite témoignera du fort impact que peut avoir le facteur considéré sur la réponse thermique.

La figure 2.10 montre que l'ajout croissant de palladium ou d'or a tendance à diminuer la température d'ignition (valeurs des pentes de -13.0 et -6.45 respectivement) tandis que l'effet inverse se produit lors de l'ajout de platine ou de cuivre.

TABLE 2.1 – Composition des catalyseurs provenant du plan de mélange et réponse catalytique obtenue.

Catalyseur	**Pt**	**Pd**	**Au**	**Cu**	$T_{\mathbf{ignition}}$ (°C)
1	1	0	0	0	224
2	2/3	1/3	0	0	198
3	2/3	0	1/3	0	226
4	2/3	0	0	1/3	223
5	1/3	2/3	0	0	217
6	1/3	1/3	1/3	0	204
7	1/3	1/3	0	1/3	211
8	1/3	0	2/3	0	216
9	1/3	0	1/3	1/3	216
10	1/3	0	0	2/3	223
11	0	1	0	0	204
12	0	2/3	1/3	0	195
13	0	2/3	0	1/3	215
14	0	1/3	2/3	0	200
15	0	1/3	1/3	1/3	207
16	0	1/3	0	2/3	211
17	0	0	1	0	204
18	0	0	2/3	1/3	209
19	0	0	1/3	2/3	209
20	0	0	0	1	224
21	1/4	1/4	1/4	1/4	214
22	5/8	1/8	1/8	1/8	211
23	1/8	5/8	1/8	1/8	200
24	1/8	1/8	5/8	1/8	214
25	1/8	1/8	1/8	5/8	211
"Optimisé"	0	0.47	0.53	0	193

Une analyse par régression multi-linéaire est ensuite effectuée sur les résultats obtenus. Deux modèles de régression sont testés : le premier modèle est le modèle cubique, il prend en compte les termes principaux, *i.e.* l'influence des quatre phases actives pris individuellement, les interactions binaires (interactions entre deux phases actives) et ternaires (interaction entre trois métaux) tandis que le second dit quadratique prend en compte seulement les termes principaux et les interactions binaires.

Le choix du modèle prédictif est effectué à l'aide du test dit de Fisher, il permet d'évaluer l'égalité entre deux populations. Une comparaison entre la variance du modèle de régression et la variance due aux résidus est réalisée, le "p-value" est utilisée pour prendre la décision. Lorsque le "p-value" est inférieur à 0.05 (niveau α), l'égalité des deux variances est rejetée,

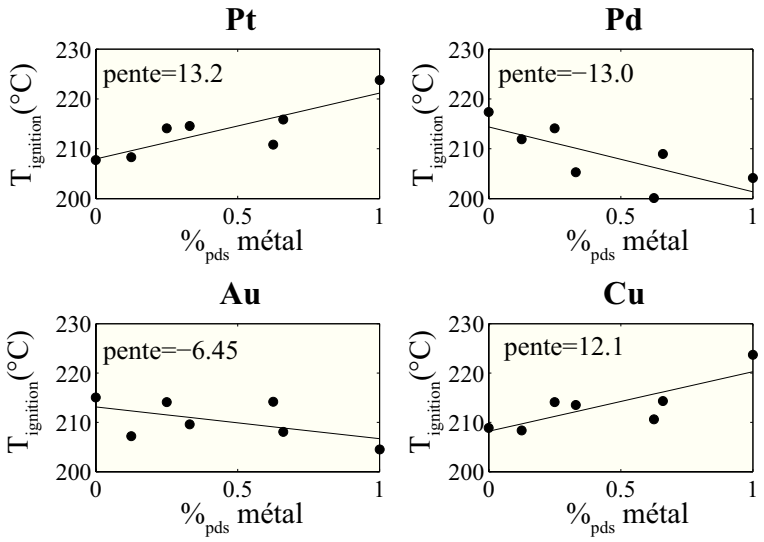


FIGURE 2.10 – Effets principaux de chaque métal pour la réponse thermique obtenue.

en d'autres termes, la réponse obtenue ne peut pas s'expliquer simplement par une variation aléatoire et que les facteurs du modèle choisi permettent d'expliquer les variations observées et autorisent ainsi la sélection du modèle prédictif.

Le tableau 2.2 présente les différentes étapes menant au choix du modèle. R^2 ajusté est défini comme $1-(1-R^2) \times (n-1) \times (n-1-k)^{-1}$ où R^2 est le coefficient de détermination, k le nombre total de régresseur dans le modèle linéaire et n la taille de la population. Le R^2 de prédiction indique comment le modèle de régression prédit les nouvelles observations. Le R^2 de prédiction permet d'éviter une "surprédiction" des observations et peut être plus utile que le R^2 ajusté. Ainsi, en ayant conscience de ce qui a été précédemment présenté, il est possible d'observer que la prise en compte des interactions ternaires ne permet pas d'obtenir un modèle prédictif convenable (p-value > 0.05) d'après le tableau 2.2. Ces interactions sont donc progressivement éliminées du modèle et un effet positif sur le "p-value" est observé lorsque les interactions binaires faisant intervenir la présence de cuivre sont éliminées. Un modèle quadratique prenant en compte les termes principaux Pt, Pd, Au et Cu ainsi que les interactions Pt*Pd, Pd*Au et Pt*Au (étape 8) permet d'aboutir à un modèle convenable (p-value = 0.047). Le modèle de régression utilisé par la suite est donc un modèle quadratique dont les différents facteurs associés à leurs contributions respectives (coefficients) sont les suivants :

$$\begin{aligned}\hat{y} = {} & 221,55 \times \mathrm{Pt} + 207,03 \times \mathrm{Pd} + 204,63 \times \mathrm{Au} + 218,97 \times \mathrm{Cu} - 38,78 \times \mathrm{Pt{*}Pd} \\ & +31,88 \times \mathrm{Pt{*}Au} - 36,93 \times \mathrm{Pd{*}Au}\end{aligned} \tag{2.3}$$

A partir du modèle sélectionné, les surfaces de réponse peuvent maintenant être représentées et sont reportées dans la figure 2.11. Les quatre côtés du tétraèdre sont projetés sur le même plan afin de simplifier l'observation. Dans chaque cas, le quatrième composant

TABLE 2.2 – Influence des différents facteurs considérés sur les modèles cubiques et quadratiques.

Etapes	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Pt	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Pd	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Au	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Cu	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Pt*Pd	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Pd*Au	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Pt*Au	×	×	×	×	×	×	×	×	
Au*Cu	×	×	×	×	×	×	×		
Pd*Cu	×	×	×	×	×	×			
Pt*Cu	×	×	×	×	×				
Pd*Au*Cu	×	×	×	×					
Pt*Pd*Cu	×	×	×						
Pt*Pd*Au	×	×							
Pt*Au*Cu	×								
R^2 prédiction (%)	0	0	0	0	0	0	17.62	**25.18**	19.86
R^2 ajusté (%)	37.83	42.89	46.98	50.25	52.16	55.11	57.41	**58.25**	55.36
p-value (quadratique)	0.419	0.368	0.302	0.24	0.237	0.142	0.079	**0.047**	0.053
p-value (cubique)	0.966	0.902	0.769	0.525	-	-	-	-	-

est fixé à sa valeur la plus faible, *i.e.* zéro. La coexistence du palladium et de l'or dans les mêmes proportions en l'absence de cuivre et de platine (figure 2.11a,b) montre une surface dont la réponse de prédiction est minimale.

L'optimiseur de réponse (outil *Minitab*) est utilisé pour déterminer la composition optimale à partir du modèle prédictif. Cet optimiseur cherche une combinaison de variables entrantes qui, ensemble, minimise la réponse. La fonction de désirabilité est utilisée pour atteindre la réponse minimale, le poids est fixé à une valeur de 1 signifiant qu'une importance égale entre la valeur cible et les niveaux haut et bas est considérée(figure 2.12b). Une réponse optimale est obtenue pour la composition suivante : $Pd_{0.47}Au_{0.53}/CeO_2$ 149 (figure 2.12a).

2.5.1.5 Validation du modèle

La prédiction du modèle statistique doit maintenant être validée grâce à la préparation et la caractérisation réelle du catalyseur. Le catalyseur est donc préparé et caractérisé dans les mêmes conditions que les précédents et une température d'ignition de 193 °C est obtenue. Le modèle prédictif peut ainsi être validé, nous voyons donc là l'intérêt d'utiliser

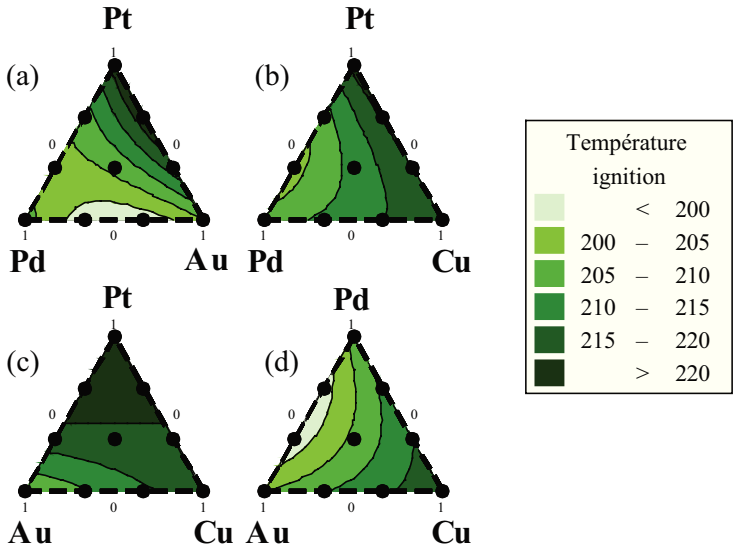


FIGURE 2.11 – Contours de surface de réponse pour les quatre côtés du tétraèdre.

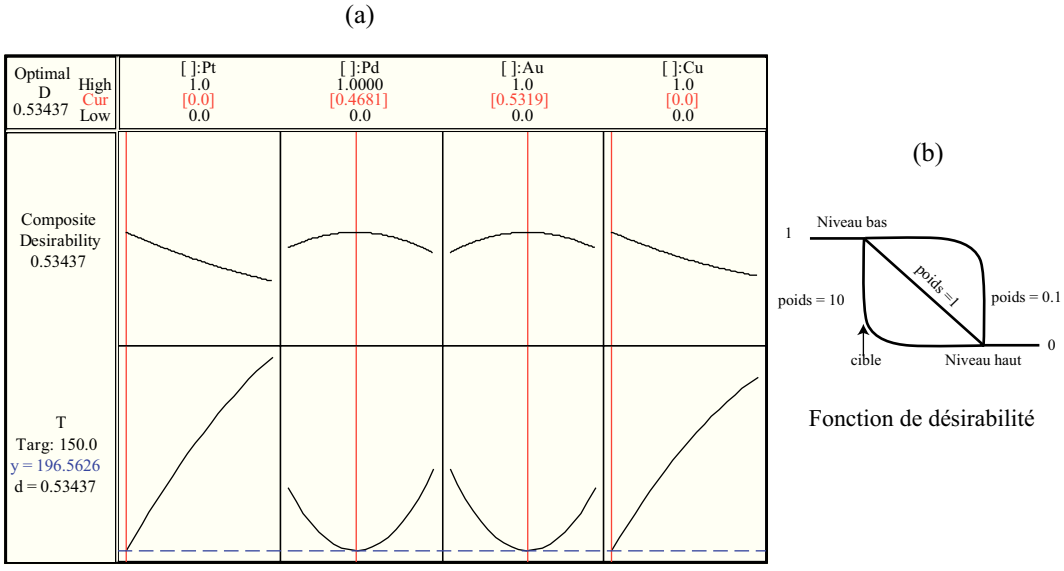


FIGURE 2.12 – Optimiseur de la réponse utilisant la fonction de désirabilité.

ce type de stratégie dans l'optimisation d'un catalyseur.

2.5.1.6 Discussion

L'influence de la phase active déposée sur oxyde de cérium à grande surface spécifique à travers l'utilisation d'un plan de mélange a montré quelques tendances que nous allons tenter d'interpréter :

Tout d'abord, une augmentation significative de la température de déclenchement est observée lorsque le pourcentage massique de Pt ou de Cu est augmenté progressivement. Lorsque nous nous attardons sur le mode de préparation, il n'est clairement pas optimisé pour chaque métal mais il se veut être un bon compromis entre la rapidité d'exécution de la préparation (criblage primaire) avec la quantité d'informations pouvant être recueillie. Concernant le cuivre qui se trouve certainement sous forme d'oxyde de cuivre, nous pouvons mettre en cause la température utilisée pour l'activation des catalyseurs. Dans la préparation des catalyseurs à base de CuO supporté sur CeO_2, il a été rapporté qu'une température d'activation de 650 °C semble optimale dans le cas de préparation par imprégnation pour la réaction d'oxydation telle le monoxyde de carbone [53]. Le besoin d'une si haute température d'activation peut être attribué à l'augmentation de la diffusion et de la dispersion des ions cuivre vers le structure fluorine de l'oxyde de cérium et qui est un processus activé.

Dans le cas du platine, nous pouvons évoquer le choix de la solution du sel métallique de départ utilisé qui est, en effet, à base d'espèces chlorées. Il est connu que ces espèces sont fortement retenues à la surface des catalyseurs à base d'oxyde de cérium, et qu'un traitement thermique oxydant n'est souvent pas suffisant pour les éliminer totalement [54, 55]. Cependant, en comparant avec l'or qui lui aussi est préparé à partir d'une solution métallique chlorée, cette tendance n'est pas observée et suggère donc que cette simple observation n'est pas suffisante pour expliquer entièrement la plus faible activité du catalyseur à base de platine.

Dans le cas du palladium, il a été montré que l'interaction Pd-Ce joue un rôle important dans le pouvoir adsorbant du palladium [56] pouvant ainsi expliquer le rôle positif observé.

Il semble donc que les interactions entre métal/support jouent un rôle essentiel dans l'activation de l'oxyde de cérium et du métal. Une tentative d'observation de cette interaction fut essayée en utilisant la spectroscopie Raman confocale haut débit afin d'observer l'impact de la raie phonon caractéristique de la structure fluorine lors du dépôt de la phase active mais aucune variation significative n'a été observée. Nous parlerons plus amplement de l'intérêt d'utiliser cette technique dans l'étude des interactions métal/support dans le chapitre 3.

2.5.2 Effet du dopage de la cérine et du dépôt d'or

2.5.2.1 Préparation

Des supports (fournis par Rhodia La Rochelle) à base d'oxyde de cérium sont dopés avec d'autres terres rares tels que ZrO_2, Y_2O_3, Nd_2O_3, La_2O_3 ou encore Pr_6O_{11}. Ils sont testés vis-à-vis de l'oxydation de l'i-PrOH, le support oxyde de cérium à 149 m^2/g est choisi comme référence.

Ensuite, des particules d'or sont déposées sur ces mêmes oxydes en suivant le protocole de déposition-précipitation décrit précédemment. Le sel métallique utilisé est l'acide tétrachloroaurique trihydraté ($HAuCl_4$, $3H_2O$) préparé à 2 g/L. Dans le cas de la préparation de l'or déposé sur la cérine pure à 149 m^2/g, l'impact du lavage a été évalué (une préparation avec lavage à l'ammoniaque (solution à pH = 8.0). Pour les oxydes de cérium dopés, tous les catalyseurs possèdent une étape de lavage à l'ammoniaque dans la préparation par déposition-précipitation.

2.5.2.2 Caractérisation

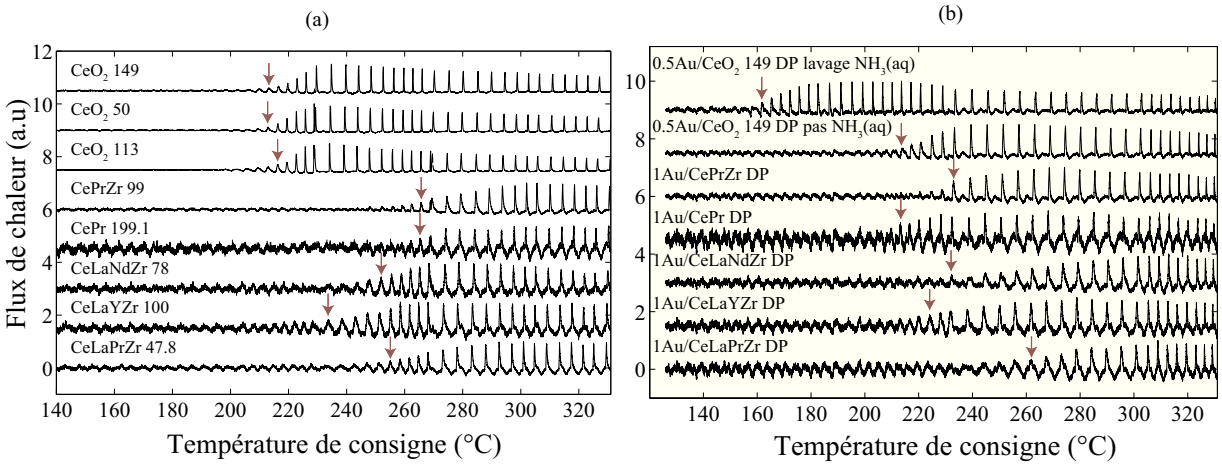


FIGURE 2.13 – (a) Effet du dopage de la cérine sur la température d'ignition et (b) influence du dépôt d'or.

Les catalyseurs sont analysés sur le test thermographique développé vis-à-vis de l'isopropanol en détectant leur température d'ignition. La figure 2.13 présente les résultats obtenus dans le cas de l'analyse des supports oxydes et du dépôts d'or à la surface de ces supports. Il est clairement observé que le fait d'ajouter un dopant ne favorise pas l'oxydation de l'i-PrOH à plus basse température. Les supports à base de cérine pur semblent être les meilleurs candidats (CeO_2 149, CeO_2 50 et CeO_2 32).

Ensuite un déplacement de la température d'ignition est observé dans tous les cas lorsque lorsque la déposition-précipitation d'or est effectuée, excepté pour le support CeLaPrZr à 47.8 m^2/g. Enfin, nous pouvons observer l'effet bénéfique du lavage à l'ammoniaque réalisé dans le cas du catalyseur à base d'or sur cérine pure.

2.5.2.3 Discussion

Deux faits marquants sont clairement observés lors de cette étude :

1. La faible influence de l'ajout de dopant à l'oxyde de cérium. En effet, pas d'effets notables sont observés concernant la température de déclenchement. Comme nous l'avons vu précédemment, le rôle du dopant permet principalement d'augmenter la résistance au frittage, d'augmenter sa stabilité thermique [29], sa capacité de stockage en oxygène [29, 30], ses propriétés électrochimiques [31] et ses propriétés catalytiques pour des combustions à haute température. Pr exemple, Pr_6O_{11} peut être intéressant car il possède la faculté d'être plus facilement réductible que CeO_2. En revanche, une difficulté quant à la réoxydation de ce matériau a été observée par Putna *et al.* [57] pouvant être peu avantageux dans une transformation chimique donnée où cette caractéristique est primordiale.

   Malgré les propriétés intéressantes des dopants que nous venons de décrire, il ne semble pas être nécessaire dans le cas des oxydations basse température où nous voyons que l'oxyde de cérium présente les températures de déclenchement les plus faibles.

2. L'effet important du lavage à l'ammoniaque dans le cas du catalyseur Au/CeO_2. Il paraît ici évident que le lavage à l'ammoniaque joue un rôle important dans la présence des espèces chlorées qui ont été montrées responsables de la croissance des particules d'or à la surface [58, 59]. En effet, le lavage à l'ammoniaque semble diminuer drastiquement le nombre de liaisons Au-Cl-Au responsables du frittage des particules d'or lors de l'étape d'activation et ainsi favoriser les propriétés catalytiques à plus basse température.

2.5.3 Influence de la nature de la phase active déposée sur alumine mésoporeuse

L'alumine mésoporeuse est imprégnée avec différentes solutions métalliques afin d'évaluer leur impact sur la température d'ignition. Les sels métalliques choisis dans cette étude sont $HAuCl_4$, $3H_2O$; $Pd(NO_3)_2$, $2H_2O$; H_2PtCl_6, $6H_2O$ et $Cu(NO_3)_2$, $3H_2O$. Dans tous les cas, la fraction massique totale métal/support est fixée à 1 %. Des catalyseurs bimétalliques (dans le cas du platine et de l'or) sont préparés, le rapport massique métal/métal a été modifié afin d'évaluer ce paramètre sur la température d'ignition. Dans le cas du palladium et du cuivre, une imprégnation monométallique est réalisée. Toutes ces préparations à base d'alumine mésoporeuse sont réalisées sur la plateforme robotique. Il est à noter qu'aucun lavage n'est effectué durant la préparation par imprégnation.

Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour les catalyseurs considérés comme références : CeO_2 à 149 m^2/g et 0.5 % $Au/CeO_2$149 après l'étude précédente. La figure 2.14 présente les températures d'ignition obtenues pour les deux tests thermographiques effectués (14 catalyseurs) vis-à-vis de l'oxydation de l'i-PrOH, un numéro arbitraire a été attribué pour chaque préparation.

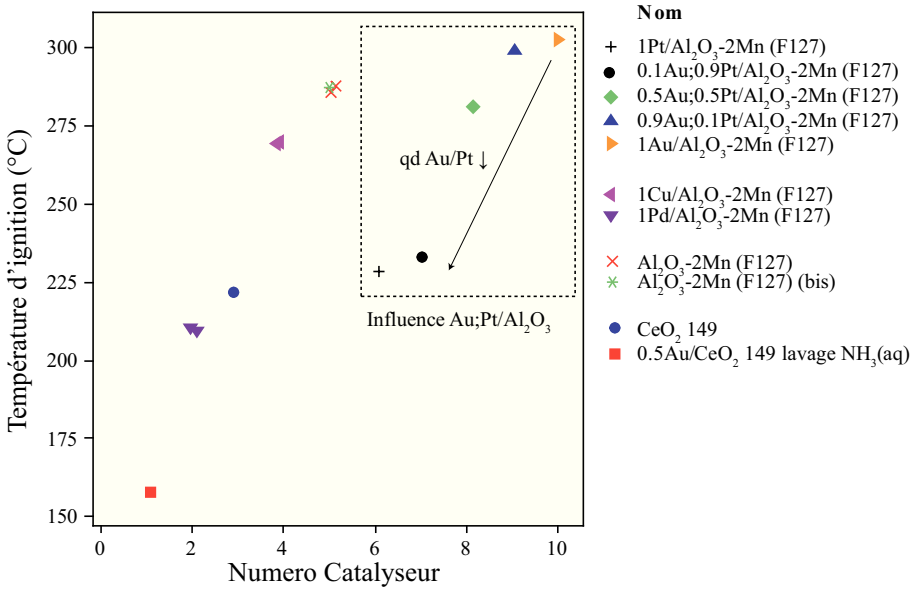


FIGURE 2.14 – Températures d'ignition obtenues dans les deux tests de criblage.

La reproductibilité a été étudiée en déterminant la température d'ignition de trois catalyseurs différents (catalyseurs 2, 4 et 5) testés dans les deux expérimentations. Une précision de $\pm$ 2 °C sur cette température est obtenue.

Concernant les catalyseurs bimétalliques synthétisés à base de platine et d'or. La diminution du rapport Au/Pt conduit à l'abaissement de la température d'ignition. L'ajout de Pt sur l'alumine mésoporeuse permet une diminution de la température d'ignition de 62 °C. Quant à l'impact de l'imprégnation de particules de palladium sur l'alumine mésoporeuse, une nette diminution de la température d'ignition apparait tandis que l'impact de l'addition de cuivre est positif mais reste moins important que celui du platine et du palladium.

Une étude statistique est réalisée pour estimer les effets de chaque métal déposé sur l'alumine mésoporeuse concernant la température d'ignition lorsque ceux-ci sont significatifs. Pour cela, les fractions massiques sont normalisées entre -1 et 1 afin de pouvoir comparer correctement chaque contribution et une régression multi-linéaire est effectuée en prenant en compte les effets des quatre métaux : Pt, Pd, Au et Cu. Le choix des composants significatifs est effectué à l'aide du test de Student. Il consiste à faire la comparaison de la moyenne obtenue avec l'hypothèse d'une moyenne nulle. En d'autres termes, il permet de tester la significativité du facteur afin d'écarter l'hypothèse que la variation est seulement due à une variation aléatoire de type loi normale. La valeur du "p-value" (niveau α fixé à 0.05) ainsi que celle du coefficient de détermination R^2 sont évaluées afin de prendre la décision de la même façon que le test de Fisher précédemment décrit dans l'analyse du plan de mélange. Le modèle multi-linéaire obtenu avec un coefficient de détermination de 96.2 % est le suivant :

$$\hat{y}=211\text{-}31{,}7\times Pt\text{-}43.3\times Pd\text{-}17.34\times Cu+11.4\times Au$$

Il est possible d'observer la contribution de chacun des effets principaux sur la température d'ignition. Ainsi, le facteur le plus influent sur cette température semble être le palladium. L'activation du palladium étant réalisée sous air atmosphérique à 350 °C, la présence de PdO à la surface de l'alumine est donc attendue, Cordi *et al.* [3] ont étudié les propriétés de ce catalyseur dans l'oxydation totale des COVs. Ils ont notamment montré que les mécanismes d'oxydation diffèrent suivant le type d'espèces de palladium présents à la surface de l'alumine (Pd^0 ou PdO). Lorsque PdO est présent, l'oxydation semble être causée par la présence des oxygènes de maille de cette dernière permettant l'oxydation du COV. En revanche, dans le cas de la présence de Pd à l'état métallique à la surface de l'alumine, les oxygènes provenant du flux réactionnel sont activés à la surface de Al_2O_3 pour progressivement diffuser vers la particule métallique et permettre l'oxydation du COV.

De plus, nous pouvons noter l'effet négatif du chargement de particules d'or contrairement au cas où la cérine est utilisée. Ceci suggère que le rôle de l'or ne semble pas être un effet direct mais semble permettre d'améliorer les propriétés du support actif grâce à l'interaction support/métal potentiellement présente.

Finalement, les différents catalyseurs à base d'alumine mésoporeuse préparés restent relativement éloignés du catalyseur pris comme référence à savoir le catalyseur Au/CeO_2 lavé à l'ammoniaque.

2.5.4 Résumé

Une classification des 65 échantillons réalisés suivant leur température de déclenchement est effectuée en identifiant de façon globale les paramètres semblant être les plus influents dans l'oxydation de l'isopropanol à basse température (figure 2.15). Tout d'abord, en observant l'effet de la nature du support(figure 2.15a), les matériaux à base de cérine pure se situent dans les premières positions de ce classement suivi de la cérine dopée et enfin de l'alumine mésoporeuse. Le dopage de la cérine réalisé principalement pour modifier les propriétés thermiques, les propriétés de stockage en oxygènes ne semble donc pas essentiel dans le cas de l'oxydation de l'isopropanol à basse température. De plus, la plus grande surface spécifique de l'alumine (410 m^2/g) par rapport au support cérine ne semble pas, non plus, être un facteur prépondérant dans le mécanisme d'oxydation.

La présence simultanée de l'or et de l'oxyde de cérium pur (figure 2.15b) montre une nette amélioration des propriétés catalytiques à basse température. Le rôle de l'interaction Au-cérine pourrait donc être un point clé dans les propriétés obtenues pour ces catalyseurs.

Enfin, nous pouvons rappeler le rôle significatif du lavage à l'ammoniaque (figure 2.15c) dans le cas des matériaux catalytiques à base d'Au/CeO_2. Ceci peut s'expliquer clairement par son action sur la population d'espèces chlorées présentes à la surface qui, nous l'avons vu précédemment, est fondamental pour l'obtention de bonnes propriétés catalytiques.

Une étude statistique est finalement effectuée afin de tenter de quantifier la contribution de la présence de chaque paramètre dans le température de déclenchement obtenue. Les facteurs sélectionnés sont la nature du métal, la nature du support, les interactions

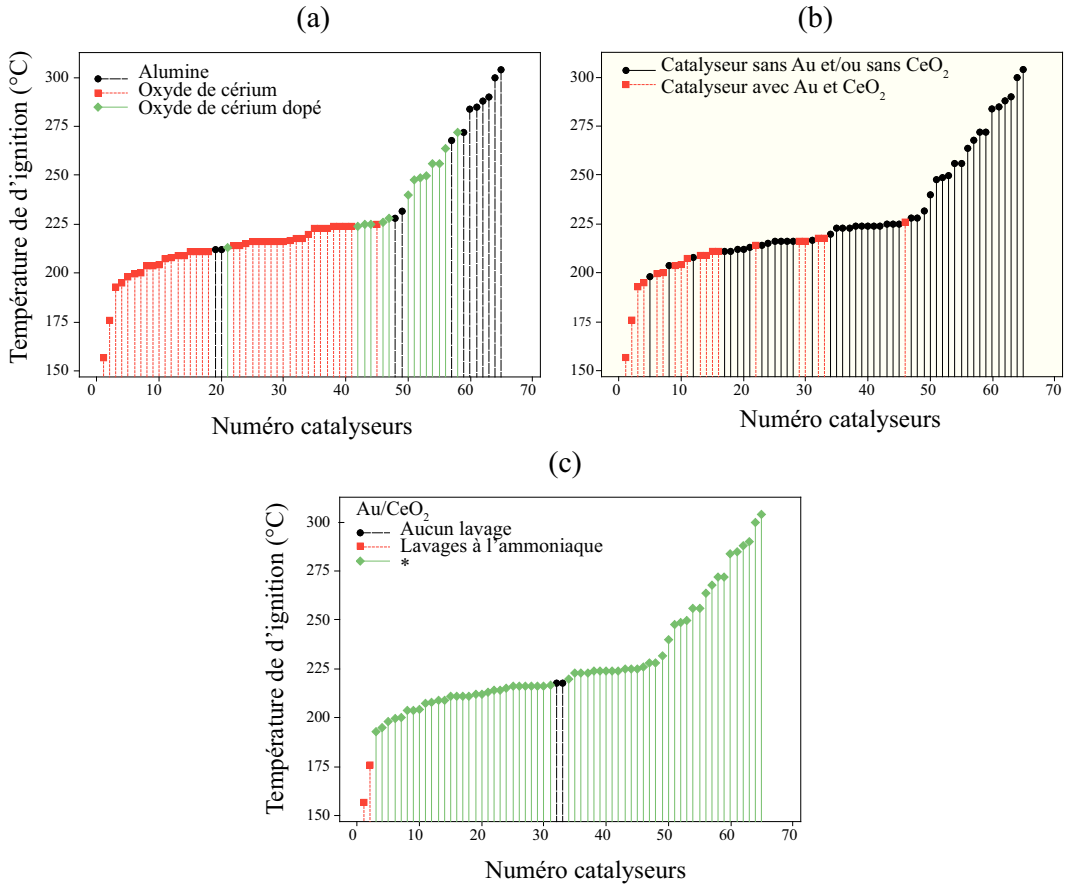


FIGURE 2.15 – Classification des catalyseurs suivant leur température de déclenchement et observation de l'influence de trois paramètres : (a) la nature du support, (b) la présence simultanée d'or et de cérine et (c) le lavage à l'ammoniaque sur Au/CeO_2.

métal/support et le lavage à l'ammoniaque. Dans cette analyse, seule la présence (codée par la réponse 1) ou l'absence (codée par la réponse 0) du facteur considéré est étudiée. Une régression multi-linéaire est effectuée, la significativité des différents facteurs est étudiée par le test de Student. Le tableau 2.3 présente les résultats du test statistique réalisé en prenant les 65 températures de déclenchement déterminées. La première colonne présente les facteurs statistiquement significatifs dans la réponse thermique obtenue, la contribution de chaque facteur peut être observée par l'intermédiaire de leur coefficient associé ($2^{\text{ème}}$ colonne). L'erreur type permettant d'estimer l'intervalle de confiance pour chaque facteur est présentée dans la colonne suivante. Les deux dernières colonnes sont consacrées au test de Student et à la détermination du "p-value" et permettent la prise de décision et notamment rejeter les facteurs non significatifs ("p-value" > 0.05).

Lorsque tous les catalyseurs sont pris en compte, nous voyons globalement que le lavage à l'ammoniaque, la présence de platine, de palladium, de cérine et la présence simultanée

TABLE 2.3 – Résultats du test statistique réalisé sur les résultats globaux obtenus.

Facteurs	**Coefficient**	**Erreur type Coeff.**	**Student**	**p-value**
Cte	280.66	4.152	67.59	0
Lavage NH_3	-39.28	10.08	-3.89	0
Au	31.3	8.076	3.88	0
Pt	-42.458	8.208	-5.17	0
Pd	-68.67	13.19	-5.21	0
CeO_2	-60.355	5.638	-10.71	0
Au*CeO_2	-37.22	10.11	-3.68	0.001
Pt*CeO_2	44.74	10.09	4.43	0
Pd*CeO_2	60.44	14.96	4.04	0
R^2	81%			
R^2 ajusté	77.9%			

d'or et de cérine ont tendance à diminuer la température de déclenchement de la réaction d'oxydation. L'effet positif du platine et du palladium statistiquement significatif est dû essentiellement aux résultats observés sur l'alumine mésoporeuse où une diminution importante de la température de déclenchement était observée. Nous retrouvons aussi là les effets positifs de la présence simultanée d'or et de cérine avec une contribution relativement élevée.

De plus, nous pouvons voir que le métal Au pris individuellement a plutôt tendance à augmenter cette température de déclenchement. Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas de l'alumine chargée en or, pas d'effet positif est observé. En revanche, lorsque ce métal est associé à la cérine, l'effet est inversé, il semble que ce métal contribue de façon indirecte aux propriétés catalytiques en améliorant les propriétés redox de l'oxyde de cérium. Cette observation ne semble pas être vraie pour les autres métaux de type Pt ou Pd comme en témoigne l'effet négatif de Pd*CeO_2 et Pt*CeO_2 sur la température de déclenchement (coefficients nettement supérieurs à zéro).

Concernant le mode de préparation, les lavages à l'ammoniaque sont principalement effectués sur les catalyseurs préparés par déposition-précipitation et adsorption anionique et sont les catalyseurs qui ont montré la plus basse température de déclenchement. Il semble donc raisonnable de penser que l'adsorption anionique ou la déposition-précipitation réalisée pour améliorer l'interaction métal/support peut être un des points importants pour l'obtention d'une bonne réactivité.

2.6 Conclusion

Trois modes de préparation ont été adaptés avec succès sur la plateforme robotisée : l'adsorption anionique, l'imprégnation par excès de sel métallique et la déposition-précipitation.

Un bloc réacteur 9-puits a été développé pour permettre la caractérisation rapide des échantillons après la préparation robotique. Une étude préalable de la cellule a été réalisée afin de valider son utilisation dans le processus de criblage primaire. La stratégie séquentielle rapide est finalement sélectionnée pour permettre de classifier les catalyseurs suivant leur température d'ignition.

Une étude de cas sur l'oxydation de l'isopropanol utilisée comme molécule "modèle" est réalisée, l'appui d'outils statistiques tels que la réalisation de plan d'expériences combinée à des analyses multi-linéaires ont permis d'identifier quelques candidats potentiels. Les matériaux à base d'or et d'oxyde de cérium avec la présence d'une étape de lavage à l'ammoniaque représentent les candidats potentiellement intéressants dans cette étude. Une analyse plus précise autour de ce candidat sera présentée dans le chapitre 3.

Après ce criblage primaire, il convient donc maintenant de valider les grandes tendances observées avec l'utilisation de techniques plus conventionnelles. Des couplages analytiques seront notamment présentés pour pouvoir confirmer les résultats obtenus et tenter d'enrichir l'information.

Bibliographie

[1] J. Van Durme, J. Dewulf, K. Demeestere, C. Leys, and H. Van Langenhove. Post-plasma catalytic technology for the removal of toluene from indoor air : Effect of humidity. *Applied Catalysis B : Environmental*, 87(1-2) :78–83, 2009.

[2] Shinya Higashimoto, Wataru Tanihata, Yoshinori Nakagawa, Masashi Azuma, Hiroyoshi Ohue, and Yoshihisa Sakata. Effective photocatalytic decomposition of voc under visible-light irradiation on n-doped tio2 modified by vanadium species. *Applied Catalysis A : General*, 340(1) :98–104, 2008.

[3] E. M. Cordi and J. L. Falconer. Oxidation of volatile organic compounds on al2o3, pd/al2o3, and pdo/al2o3 catalysts. *Journal of Catalysis*, 162(1) :104–117, 1996.

[4] E. M. Cordi and J. L. Falconer. Oxidation of volatile organic compounds on a ag/al2o3 catalyst. *Applied Catalysis a-General*, 151(1) :179–191, 1997.

[5] E. M. Cordi, P. J. O'Neill, and J. L. Falconer. Transient oxidation of volatile organic compounds on a cuo/al2o3 catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental*, 14(1-2) :23–36, 1997.

[6] M. Baldi, E. Finocchio, F. Milella, and G. Busca. Catalytic combustion of c3 hydrocarbons and oxygenates over mn3o4. *Applied Catalysis B-Environmental*, 16(1) :43–51, 1998.

[7] M. Haruta. Gold as a low-temperature oxidation catalyst : factors controlling activity and selectivity. *3rd World Congress on Oxidation Catalysis*, 110 :123–134, 1997. Grasselli, RK Oyama, ST Gaffney, AM Lyons, JE 3rd World Congress on Oxidation Catalysis SEP 21-26, 1997 SAN DIEGO, CALIFORNIA.

[8] S. Minico, S. Scire, C. Crisafulli, R. Maggiore, and S. Galvagno. Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/iron oxide catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 28(3-4) :245–251, 2000.

[9] S. Minico, S. Scire, C. Crisafulli, and S. Galvagno. Influence of catalyst pretreatments on volatile organic compounds oxidation over gold/iron oxide. *Applied Catalysis B-Environmental*, 34(4) :277–285, 2001.

[10] S. Scire, S. Minico, C. Crisafulli, C. Satriano, and A. Pistone. Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 40(1) :43–49, 2003.

[11] G. Pecchi, P. Reyes, R. Zamora, L. E. Cadus, and J. L. G. Fierro. Surface properties and performance for vocs combustion of lafe1-yniyo3 perovskite oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(4) :905–912, 2008.

[12] H. S. Gandhi, G. W. Graham, and R. W. McCabe. Automotive exhaust catalysis. *Journal of Catalysis*, 216(1-2) :433–442, 2003.

[13] Wells A.F. Structural inorganic chemistry. volume 457. Oxford University Press, Oxford, 1961.

[14] H. C. Yao and Y. F. Y. Yao. Ceria in automotive exhaust catalysts .1. oxygen storage. *Journal of Catalysis*, 86(2) :254–265, 1984.

[15] V. Perrichon, A. Laachir, S. Abouarnadasse, O. Touret, and G. Blanchard. Thermal-stability of a high-surface-area ceria under reducing atmosphere. *Applied Catalysis a-General*, 129(1) :69–82, 1995.

[16] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Frety, L. Tournayan, and O. Touret. Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 90(5) :773–781, 1994.

[17] R. F. Hicks, H. H. Qi, M. L. Young, and R. G. Lee. Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium. *Journal of Catalysis*, 122(2) :280–294, 1990.

[18] A. Trovarelli. Catalytic properties of ceria and ceo2-containing materials. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 38(4) :439–520, 1996.

[19] M. I. Zaki and N. Sheppard. An infrared spectroscopic study of the adsorption and mechanism of surface-reactions of 2-propanol on ceria. *Journal of Catalysis*, 80(1) :114–122, 1983.

[20] M. I. Zaki, G. A. M. Hussein, H. A. Elammawy, S. A. A. Mansour, J. Polz, and H. Knozinger. Effect of foreign ion additives on ceria surface reactivity towards isopropanol adsorption and decomposition - an infrared investigation. *Journal of Molecular Catalysis*, 57(3) :367–378, 1990.

[21] M. P. Rosynek. Catalytic properties of rare-earth oxides. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 16(1) :111–154, 1977.

[22] Ackerman.Rj and E. G. Rauh. High-temperature study of stoichiometry, phase behavior, vaporization characteristics, and thermodynamic properties of cerium and oxygen system. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 3(5) :609–624, 1971.

[23] M. Breysse, J. Veron, B. Claudel, Latreill.H, and M. Guenin. Catalysis of carbon-monoxide oxidation by cerium dioxide .1. correlations between catalytic activity and electrical conductivity. *Journal of Catalysis*, 27(2) :275–, 1972.

[24] Y. Morooka and A. Ozaki. Regularities in catalytic properties of metal oxides in propylene oxidation. *Journal of Catalysis*, 5(1) :116–124, 1966.

[25] J. L. G. Fierro, J. Soria, J. Sanz, and J. M. Rojo. Induced changes in ceria by thermal treatments under vacuum or hydrogen. *Journal of Solid State Chemistry*, 66(1) :154–162, 1987.

[26] A. Badri, C. Binet, and J. C. Lavalley. An ftir study of surface ceria hydroxy groups during a redox process with h-2. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 92(23) :4669–4673, 1996.

[27] Boreskov G.K. *Preparation of catalysts I : Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts. Study in surface science and catalysis, Delmon B., Jacobs P.A. and Poncelet G*, volume 1. Elsevier amsterdam edition, 1975.

[28] M. Pijolat, M. Prin, M. Soustelle, O. Touret, and P. Nortier. Thermal-stability of doped ceria - experiment and modeling. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 91(21) :3941–3948, 1995.

[29] A. Trovarelli, C. deLeitenburg, and G. Dolcetti. Design better cerium-based oxidation catalysts. *Chemtech*, 27(6) :32–37, 1997.

[30] E. Rohart, O. Larcher, S. Deutsch, C. Hedouin, H. Aimin, F. Fajardie, M. Allain, and P. Macaudiere. From zr-rich to ce-rich : Thermal stability of osc materials on the whole range of composition. *Topics in Catalysis*, 30-31(1) :417–423, 2004.

[31] B. C. H. Steele. Appraisal of ce1-ygdyo2-y/2 electrolytes for it-sofc operation at 500 degrees c. *Solid State Ionics*, 129(1-4) :95–110, 2000.

[32] S. Imamura, H. Yamada, and K. Utani. Combustion activity of ag/ceo2 composite catalyst. *Applied Catalysis a-General*, 192(2) :221–226, 2000.

[33] P. Fornasiero, R. Dimonte, G. R. Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, and M. Graziani. Rh-loaded ceo2-zro2 solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers - dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties. *Journal of Catalysis*, 151(1) :168–177, 1995.

[34] C. Bozo, N. Guilhaume, E. Garbowski, and M. Primet. Combustion of methane on ceo2-zro2 based catalysts. *Catalysis Today*, 59(1-2) :33–45, 2000. 4th International Workshop on Catalytic Combustion APR 14-16, 1999 SAN DIEGO, CALIFORNIA.

[35] G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, C. Ramella, M. Valentini, and P. Forzatti. Effect of ceria on palladium supported catalysts for high temperature combustion of ch4 under lean conditions. *Catalysis Today*, 50(2) :399–412, 1999.

[36] S. Carrettin, P. Concepcion, A. Corma, J. M. L. Nieto, and V. F. Puntes. Nanocrystalline ceo2 increases the activity of an for co oxidation by two orders of magnitude. *Angewandte Chemie-International Edition*, 43(19) :2538–2540, 2004.

[37] S. Y. Lai, Y. F. Qiu, and S. J. Wang. Effects of the structure of ceria on the activity of gold/ceria catalysts for the oxidation of carbon monoxide and benzene. *Journal of Catalysis*, 237(2) :303–313, 2006.

[38] C. Della Pina, N. Dimitratos, E. Falletta, M. Rossi, and A. Siani. Catalytic performance of gold catalysts in the total oxidation of vocs. *Gold Bulletin*, 40(1) :67–72, 2007.

[39] D. L. Trimm and A. Stanislaus. The control of pore-size in alumina catalyst supports - a review. *Applied Catalysis*, 21(2) :215–238, 1986.

[40] J. D. F. Ramsay, S. R. Daish, and C. J. Wright. Structure and stability of concentrated boehmite sols. *Faraday Discussions*, 65 :65–75, 1978.

[41] B. E. Yoldas. Alumina gels that form porous transparent al2o3. *Journal of Materials Science*, 10(11) :1856–1860, 1975.

[42] C. Hoffmann, A. Wolf, and F. Schuth. Parallel synthesis and testing of catalysts under nearly conventional testing conditions. *Angewandte Chemie-International Edition*, 38(18) :2800–2803, 1999.

[43] G. Ertl, H. Knozinger, and J. Weitkamp. *Preparation of Solid Catalysts*, 1999.

[44] J. P. Brunelle. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. *Pure and Applied Chemistry*, 50(9-10) :1211–1229, 1978.

[45] C. Brooks, S. Cypes, R. K. Grasselli, A. Hagemeyer, Z. Hogan, A. Lesik, G. Streukens, A. F. Volpe, H. W. Turner, W. H. Weinberg, and K. Yaccato. High throughput discovery of co oxidation/voc combustion and water-gas shift catalysts for industrial multi-component streams. *Topics in Catalysis*, 38(1-3) :195–209, 2006. Brooks, Chris Cypes, Stephen Grasselli, Robert K. Hagemeyer, Alfred Hogan, Zach Lesik, Andreas Streukens, Guido Volpe, Anthony F., Jr. Turner, Howard W. Weinberg, W. Henry Yaccato, Karin 3rd Irsee Symposium JUN 10-12, 2005 Kloster Irsee, GERMANY.

[46] Willson C. Richard Iii. Process for testing catalysts using thernography, 2002. ISI Document Delivery No. : 131KU Times Cited : 174 Cited Reference Count : 41 WILEY-V C H VERLAG GMBH BERLIN (Houston, TX, US).

[47] A. Holzwarth, P. W. Schmidt, and W. E. Maier. Detection of catalytic activity in combinatorial libraries of heterogeneous catalysts by ir thermography. *Angewandte Chemie-International Edition*, 37(19) :2644–2647, 1998.

[48] N. E. Olong, K. Stowe, and W. F. Maier. Ht-search for alkaline- and noble-metal-free mixed oxide catalysts for soot oxidation. *Catalysis Today*, 137(1) :110–118, 2008.

[49] A. Nayar, R. Liu, R. J. Allen, M. J. McCall, R. R. Willis, and E. S. Smotkin. Laser-activated membrane introduction mass spectrometry for high-throughput evaluation of bulk heterogeneous catalysts. *Analytical Chemistry*, 74(9) :1933–1938, 2002.

[50] A. Nayar, Y. T. Kim, J. Rodriguez, R. Willis, D. B. Galloway, F. Falih, and E. S. Smotkin. High speed laser activated membrane introduction mass spectrometric evaluation of bulk methylcyclohexane dehydrogenation catalysts. *Applied Surface Science*, 223(1-3) :118–123, 2004. 2nd Japan-United States Workshop on Combinatorial Material Science and Technology DEC 09-11, 2002 WINTER PK, COLORADO.

[51] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, and X. E. Verykios. Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group viii metal catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 13(3-4) :175–184, 1997.

[52] M. A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, and J. A. Odriozola. Catalytic combustion of volatile organic compounds on au/ceo2/al2o3 and au/al2o3 catalysts. *Applied Catalysis a-General*, 234(1-2) :65–78, 2002.

[53] M. F. Luo, Y. J. Zhong, X. X. Yuan, and X. M. Zheng. Tpr and tpd studies of cuo/ceo2 catalysts for low temperature co oxidation. *Applied Catalysis a-General*, 162(1-2) :121–131, 1997.

[54] S. Bernal, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Gatica, C. Larese, J. A. P. Omil, and J. M. Pintado. Some recent results on metal/support interaction effects in nm/ceo2 (nm : noble metal) catalysts. *Catalysis Today*, 50(2) :175–206, 1999.

[55] F. Lenormand, L. Hilaire, K. Kili, G. Krill, and G. Maire. Oxidation-state of cerium in cerium-based catalysts investigated by spectroscopic probes. *Journal of Physical Chemistry*, 92(9) :2561–2568, 1988.

[56] D. Ciuparu, A. Bensalem, and L. Pfefferle. Pd-ce interactions and adsorption properties of palladium : Co and no tpd studies over pd-ce/al2o3 catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 26(4) :241–255, 2000.

[57] E. S. Putna, J. M. Vohs, R. J. Gorte, and G. W. Graham. An examination of praseodymia as an oxygen-storage component in three-way catalysts. *Catalysis Letters*, 54(1-2) :17–21, 1998.

[58] M. Hargittai, A. Schulz, B. Reffy, and M. Kolonits. Molecular structure, bonding, and jahn-teller effect in gold chlorides : Quantum chemical study of aucl3, au2cl6, aucl4-, aucl, and au2cl2 and electron diffraction study of au2cl6. *Journal of the American Chemical Society*, 123(7) :1449–1458, 2001.

[59] S. Ivanova, C. Petit, and V. Pitchon. Application of heterogeneous gold catalysis with increased durability : Oxidation of co and hydrocarbons at low temperature. *Gold Bulletin*, 39(1) :3–8, 2006.

Chapitre 3

Criblage secondaire et caractérisation des matériaux

3.1 Introduction

Après avoir identifié les candidats potentiels pour l'oxydation de l'isopropanol à basse température lors de l'étape du criblage primaire, *i.e.* les catalyseurs à base de cérine chargée en or, la deuxième étape de cette approche consiste premièrement à valider ou rejeter ces candidats générés à partir de la première étape. En effet, l'information recueillie doit être impérativement enrichie avec des techniques plus conventionnelles telles que la spectrométrie de masse ou la chromatographie en phase gazeuse (GC) pour connaître la conversion et la sélectivité de la molécule étudiée. Le second rôle du criblage secondaire est aussi de valider la performance du/des candidat(s) sélectionné(s) pour une éventuelle optimisation de ces performances.

La dernière étape du processus est consacrée à la compréhension de la réactivité observée, elle peut notamment passer par l'utilisation de couplages analytiques *operando* et/ou *in situ* [1] tels que la microscopie électronique à transmission *in situ* [2, 3, 4] ou le couplage GC/Raman. Cette dernière a permis de comprendre le rôle du catalyseur VO_x/Al_2O_3 dans la déshydrogénation oxydante de propane [5].

Dans notre cas, la stratégie HD utilisée dans l'étude de l'oxydation basse température de COVs est présentée dans la figure 3.1.

La première étape présentée dans le chapitre 2 fut essentiellement ciblée sur l'utilisation de la thermographie infrarouge pour permettre une sélection et un classement rapide des candidats.

Dans l'étude du criblage secondaire, la thermographie infrarouge est de nouveau utilisée pour tenter d'optimiser les catalyseurs les plus prometteurs. Un couplage de la thermographie infrarouge avec la spectrométrie de masse (*TIR + SM*) est ensuite effectué pour permettre de valider les performances des meilleurs candidats et étudier la stabilité des catalyseurs.

Enfin, le couplage de la thermographie infrarouge avec la spectroscopie Raman (*Ra-*

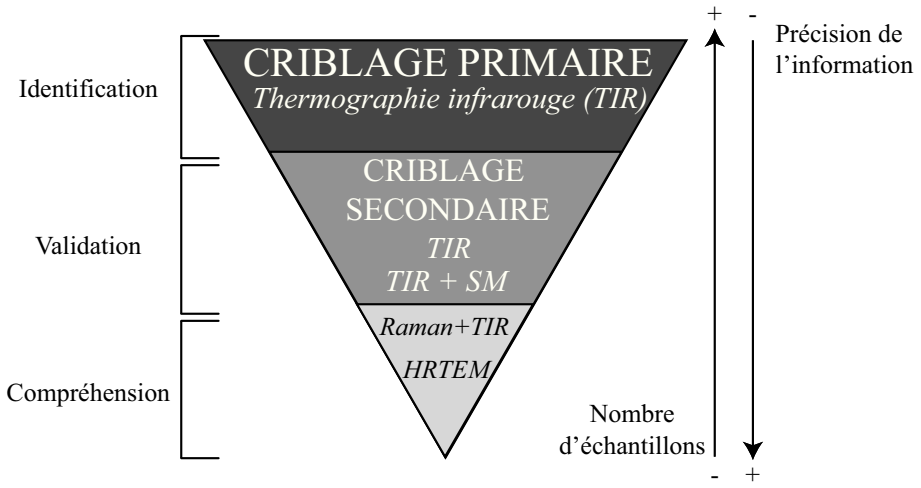


FIGURE 3.1 – Présentation des différentes étapes du processus HD réalisé dans le cas de l'oxydation basse température de COVs.

man + TIR) et l'étude par microscopie électronique à transmission haute résolution (*HR-TEM*) sont les outils choisis pour tenter d'expliquer la bonne réactivité du/des candidat(s) retenu(s).

3.2 Criblage secondaire

3.2.1 La thermographie infrarouge dans le criblage secondaire

Dans l'étape du criblage secondaire, la quantité d'échantillons à caractériser est nettement réduite, un réacteur individuel ouvert dont la configuration est semblable à celle de l'un des 9 puits du bloc réacteur est ainsi développé. Le système de chauffe du réacteur est légèrement modifié en remplaçant les cartouches chauffantes par un ruban chauffant (*Minco*) entourant la partie supérieure du réacteur, la régulation de la température est effectuée à l'aide d'un thermocouple de type K. De la même manière que dans le bloc réacteur 9-puits, le catalyseur déposé sur un fritté INOX de 2 µm de porosité est alimenté par un flux gazeux continu traversant directement le matériau. La caméra infrarouge est positionnée au dessus du réacteur. Contrairement au criblage primaire, toutes les expériences sont effectuées à la même température (température de consigne fixée à 210 °C) pour une comparaison directe de l'influence des paramètres sélectionnés. La température de calcination, la valeur du pH d'ajustement lors de la préparation par déposition-précipitation, la nature du COV ou encore la présence d'étapes de lavage à l'ammoniaque ont été étudiées pour permettre de valider voire d'optimiser les catalyseurs.

La procédure de caractérisation est la suivante :

1. Le réacteur catalytique est monté en température sous flux d'air (débit volumique =

20 ml/min) jusqu'à atteindre 210 °C.

2. Le pilotage automatisé des électrovannes trois voies permet un basculement rapide (inférieur à la seconde) sous le flux réactionnel "Air+i-PrOH" tout en maintenant la température de consigne du réacteur à 210 °C. La composition molaire théorique d'i-PrOH (d'après l'équation d'Antoine) est fixée à 14.7 %. Cette injection est maintenue pendant 600 s.
3. Finalement, un basculement sous air à 210 °C est de nouveau effectué après l'injection du flux réactionnel. Ainsi, seulement 20 minutes par catalyseur sont nécessaires pour la caractérisation de la réactivité du catalyseur.

La figure 3.2a présente l'influence de la température de calcination de l'oxyde de cérium à 149 m^2/g chargé à 0.5 % théorique en or. Le catalyseur est préparé par déposition-précipitation avec un pH d'ajustement fixé à 8.0. Pour les quatre températures de calcination étudiées (350, 550, 750 et 950 °C), nous observons une élévation de la température lorsque le flux réactionnel est injecté confirmant la présence de l'oxydation de l'i-PrOH (réaction exothermique). Cependant, le catalyseur calciné à 950 °C montre une diminution progressive de la température détectée à la surface du matériau après avoir atteint un maximum. Ceci suggère une désactivation rapide du catalyseur au fur et à mesure que le flux réactionnel est injecté. La température de calcination fixée à 950 °C conduit à un frittage important des particules d'or et de cérine pouvant être la cause principale de cette observation. Le but dans le criblage secondaire n'est cependant pas d'expliquer avec précision les observations faites, l'enrichissement de l'information sera effectuée lors de la dernière étape de la stratégie HD.

Dans le cas des trois autres températures de calcination étudiées, aucun différence significative quant au profil thermique obtenu est observée. Ceci suggère que le frittage des particules d'or et de cérine doit être relativement faible pour ces températures de calcination autorisant un maintien de l'activité catalytique pendant les 600 secondes d'injection du flux réactionnel à 210 °C.

De plus, la valeur du pH d'ajustement de la solution chloroaurique ($HAuCl_4$, 3 H_2O) est étudiée pour la préparation par déposition-précipitation du catalyseur 0.5 % Au/CeO_2 149 calciné à 350 °C (figure 3.2b), quatre valeurs sont sélectionnées : pH = 6.0, 8.0, 10.0 et 12.0. Une élévation rapide de la température à la surface du catalyseur avant d'atteindre un équilibre thermique est observée dans tous les cas. Néanmoins, cette élévation de température est plus élévée dans le cas du catalyseur dont le pH d'ajustement est fixé à 8.0. La quantité de chaleur dégagée est reliée aux transformations chimiques suivantes :

Isopropanol → acétone
$C_3H_8O(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_3H_6O(g) + H_2O(g)$ $\Delta_r H$ = -187,5 kJ/mol

Acétone → dioxyde de carbone
$C_3H_6O(g) + 4\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g)$ $\Delta_r H$ = -1687,4 kJ/mol

Nous pouvons donc penser que, dans le cas du catalyseur préparé avec un ajustement

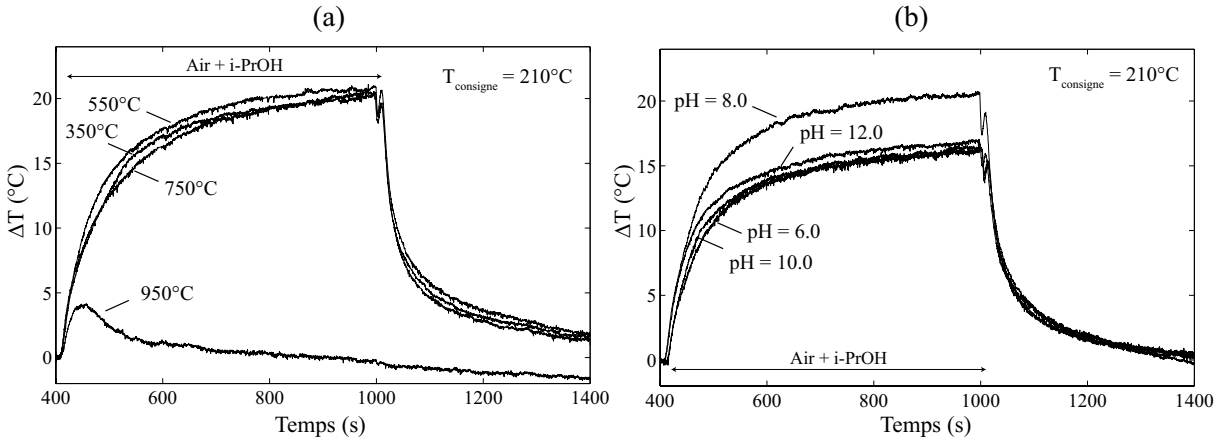


FIGURE 3.2 – (a) Influence de la température de calcination sur le profil thermique obtenu pour 0.5 % Au/CeO_2 149 DP (pH = 8.0). (b) Influence de la valeur du pH d'ajustement de la solution chloroaurique pour 0.5 % Au/CeO_2 149 DP calciné à 350 °C.

du pH à 8.0, la transformation chimique conduisant à la formation de CO_2 (chaleur dégagée plus élevée) est plus présente que pour les catalyseurs dont le pH d'ajustement est fixé à 6.0, 10.0 ou 12.0.

La variation du pH s'accompagne d'une modification des espèces auriques en solution. Les différentes espèces présentes ainsi que leur proportion pour les différents pH sont présentées dans le tableau 3.1. A pH = 6.0, la quantité d'espèces chloroauriques est nettement plus importante que pour les autres pH. Il a été montré que la présence de ces espèces favorise l'agglomération des particules d'or entre elles lors de l'étape de calcination (présence de liaisons Au-Cl-Au) [6]. Néanmoins, il semble que la présence de ces espèces soit néanmoins souhaitable (en faible quantité) pour favoriser le greffage des particules d'or à la surface de l'oxyde de cérium. En effet, nous pouvons voir qu'à pH = 12.0, aucune espèce chlorée (seulement $Au(OH)_4^-$) est présente sans pour autant montrer une meilleure réactivité.

TABLE 3.1 – Espèces auriques présentes en fonction du pH de la solution.

pH	**Espèces présentes**
12	$Au(OH)_4^-$ 100 %
10	$AuCl(OH)_3^-$ 5 %
	$Au(OH)_4^-$ 95 %
8	$AuCl(OH)_3^-$ 50 %
	$Au(OH)_4^-$ 50 %
6	$AuCl(OH)_3^-$ 50 %
	$AuCl_2(OH)_2^-$ 50 %

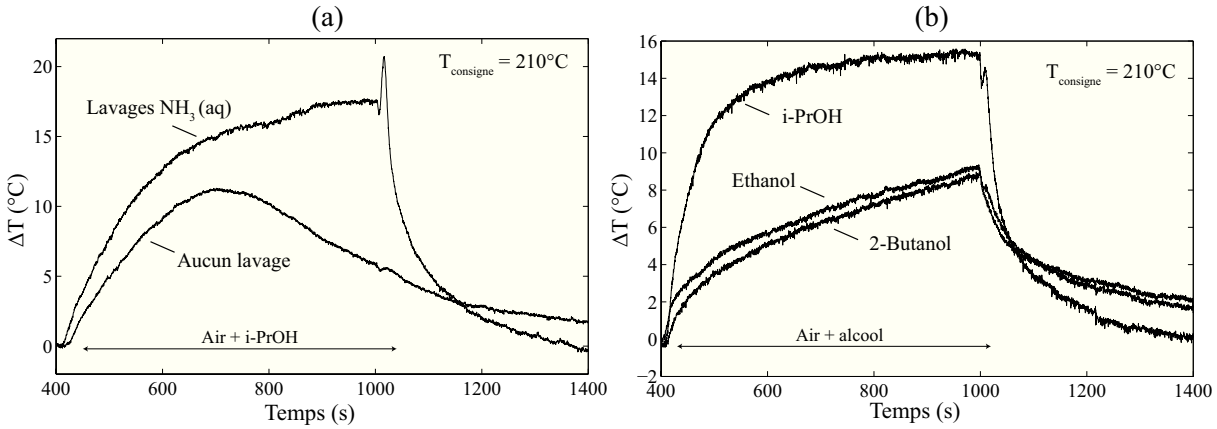


FIGURE 3.3 – (a) Influence de la présence du lavage à l'ammoniaque après imprégnation de 0.5 % Au/CeO_2 149 par AA. (b) Profils thermiques obtenu pour l'oxydation de différents alcool sur le catalyseur 0.5 % Au/CeO_2 149 par AA lavé à l'ammoniaque.

L'influence de la présence d'une étape de lavage à l'ammoniaque est étudiée sur un catalyseur d'oxyde de cérium à 149 m^2/g chargé en or (0.5 $\%_{pds}$) par adsorption anionique (AA). La figure 3.3a présente les profils thermiques obtenus pour les deux catalyseurs préparés avec et sans étape de lavage à l'ammoniaque. Nous pouvons constater que la chaleur détectée à la surface du catalyseur non lavé est plus faible par comparaison directe avec le catalyseur lavé à l'ammoniaque. De plus, l'équilibre thermique n'est pas atteint comme en témoigne une rediminution de la température à partir de 700 s. Ceci autorise à penser qu'une désactivation rapide du catalyseur se produit. Nous voyons là, l'importance de l'étape du lavage à l'ammoniaque pour obtenir une réaction d'oxydation de l'i-PrOH stable au cours du temps.

Finalement la nature de la molécule sonde représentative du COV est choisie d'être étudiée. Pour cela, le profil thermique obtenu dans le cas de l'oxydation de l'i-PrOH catalysé par 0.5 % Au/CeO_2 149 AA est comparé à ceux obtenus pour l'oxydation du 2-butanol et de l'éthanol. La température du cryostat dans lequel est plongé la solution à vaporiser est fixée pour chaque alcool de façon à pouvoir les comparer dans des compositions molaires proches. Ainsi une composition molaire de 5.8 % est fixée dans le cas de l'i-PrOH et le 2-butanol tandis qu'une composition de 8.9 % est fixée pour l'éthanol. La pression de vapeur saturante plus élevée dans le cas de l'éthanol n'a pas permis un ajustement du pourcentage molaire théorique proche des deux autres. Les profils thermiques obtenus sont présentés dans la figure 3.3b. Nous constatons une cinétique d'oxydation nettement différente entre l'i-PrOH et les deux autres alcools (2-butanol et éthanol). L'équilibre thermique est rapidement atteint dans le cas de l'oxydation de l'i-PrOH après les 600 secondes d'injection. En revanche, une augmentation de la température est encore présente au bout de ces 600 secondes dans les deux autres cas suggérant que l'équilibre chimique n'est pas encore atteint. Cependant, il est à noter que la réaction d'oxydation de ces différents alcools

s'effectue sans signe de désactivation du catalyseur durant les 600 secondes d'injection du flux réactionnel.

La réalisation de cette première étape dans le criblage secondaire a permis de valider les candidats découverts lors du criblage primaire. Le catalyseur à base d'or déposé sur oxyde cérium et lavé à l'ammoniaque est ainsi sélectionné pour cette étude.

L'influence de la valeur du pH d'ajustement de la solution métallique pour la préparation par déposition-précipitation a permis d'identifier la zone semblant être la plus favorable (aux alentours de pH = 8.0) pour l'obtention d'une bonne réactivité.

De plus, il a été observé qu'une calcination à une température supérieure à 750 °C a des conséquences dramatiques sur la réactivité de ce catalyseur.

Afin d'évaluer l'impact de la surface spécifique de l'oxyde de cérium sur la réactivité du catalyseur final à base d'or ainsi que la stabilité de ce catalyseur au cours de différents cycles catalytiques, un couplage de la thermographie infrarouge avec la spectrométrie de masse est réalisé afin d'augmenter la quantité d'information.

3.2.2 Combinaison de la spectrométrie de masse avec la thermographie infrarouge

Cette dernière permet d'identifier les produits obtenus au cours de la réaction catalytique en détectant les courants d'ions caractéristiques de chaque molécule organique d'intérêt. La rapidité de l'analyse (une réponse toutes les deux secondes) ainsi que la facilité de la coupler avec un second instrument analytique (utilisation d'un capillaire) sont les deux critères principaux expliquant le choix de l'utilisation de la spectrométrie de masse. Le réacteur catalytique individuel décrit précédemment est utilisé pour cette expérimentation.

La figure 3.4a présente la configuration du dispositif développé : un capillaire chauffé à une température d'environ 80 °C (diminution de la condensation des espèces) permet de recueillir les produits et réactifs en sortie du réacteur pour ensuite les envoyer vers le détecteur quadripolaire (spectromètre de masse *Pfeiffer Vacuum*). De plus, cette configuration offre la possibilité de détecter la température de la surface de l'échantillon (TIR) en même temps que la variations des courants d'ions en sortie du réacteur.

La vitesse volumique horaire calculée à partir du débit volumique gazeux ($d_{\text{volumique}} = 30$ ml/min) rapporté au volume occupé par le catalyseur ($V = 2\pi r_{\text{puits}} h_{\text{lit catalytique}} = 39.3$ mm^3) est fixé à 46 000 h^{-1}. La teneur en i-PrOH dans le mélange gazeux est, quant à elle, fixée à 14.7 %. L'activité catalytique est mesurée pour une température de consigne fixée à 210 °C en alternant la nature du flux gazeux traversant le catalyseur : trois cycles de 1000s sous Air+i-PrOH et entre chaque cycle, un flux d'air sec est injecté pendant 400 s (figure 3.4b,c). Les étapes de basculement des flux gazeux sont automatisées à l'aide d'un programme Labview développé pour l'occasion. Les rapports masse/charge noté m/z ainsi que la contribution des différentes molécules susceptibles d'être détectées sont présentés dans le tableau 5.2. Ces rapports m/z sont suivis au cours du temps pendant que le flux de chaleur provenant de la surface du catalyseur est détecté par la caméra thermique. Le ΔT mesuré correspond à la différence entre la moyenne de la température détectée à la surface

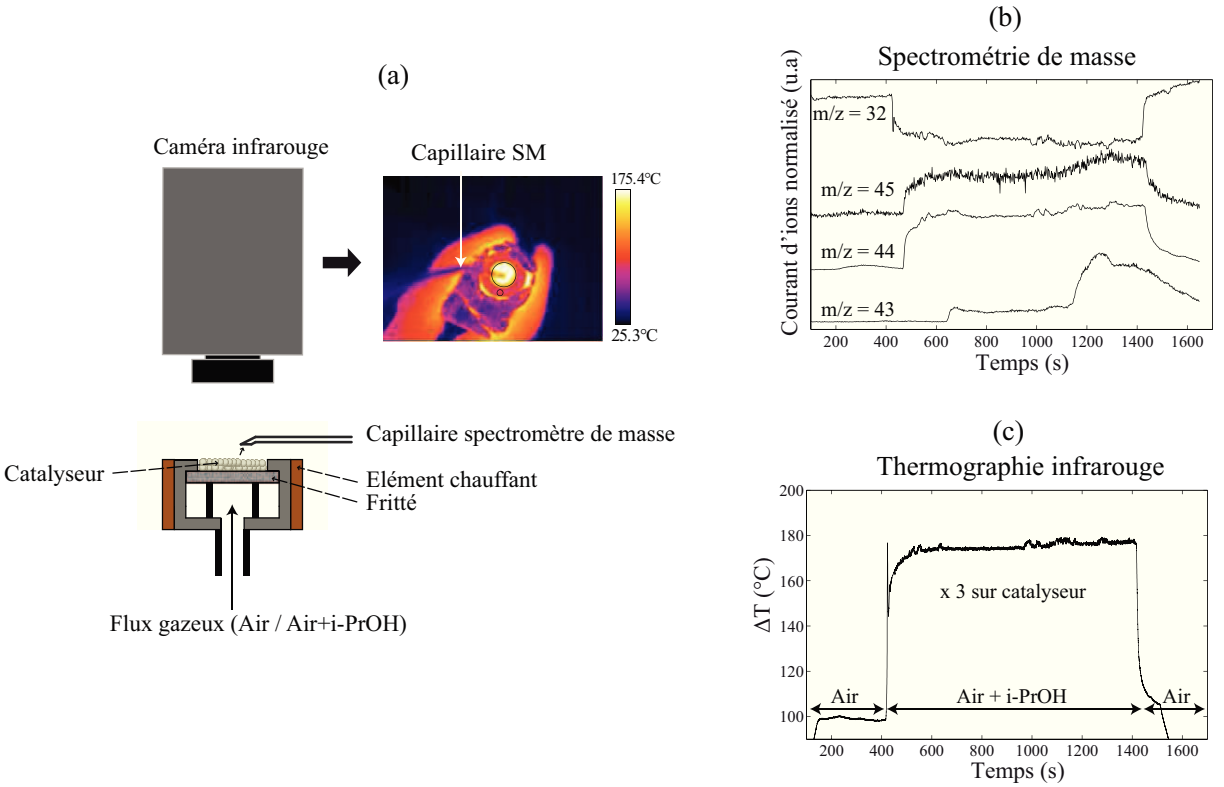


FIGURE 3.4 – Schéma du dispositif combinant la spectrométrie de masse avec la thermographie infrarouge (a), réponses spectrométriques (b) et thermiques (c) recueillies.

du catalyseur et celle détectée à l'extrémité de la cellule (cercles noirs sur figure 3.4a).

Les catalyseurs à base d'or supportés sur oxydes de cérium, lavés à l'ammoniaque, et préparés par adsorption anionique ou déposition-précipitation constituent les candidats les plus prometteurs à l'issue du criblage primaire. Il a été décidé de faire varier la valeur de la surface spécifique de l'oxyde de cérium tout en gardant un protocole identique de préparation. La plateforme robotique est de nouveau utilisée pour ces préparations, l'adsorption anionique est utilisée pour la validation des candidats issus du criblage primaire avant leur éventuelle optimisation.

La figure 3.5 montre les résultats obtenus après les trois injections de flux réactif sur les différents catalyseurs. La normalisation est faite à partir du catalyseur montrant le courant d'ions le plus élevé en CO_2 détecté par spectrométrie de masse et le ΔT maximum obtenu par thermographie infrarouge.

La présence à isocharge d'or sur une surface d'oxyde de cérium offrant une grande surface spécifique semble permettre de maintenir la conversion et la sélectivité (CO_2 très majoritaire) de l'i-PrOH en acétone et en CO_2 pendant les trois cycles successifs. Quant aux catalyseurs dont l'or est déposé sur de faibles surfaces spécifiques (32 et 50 m^2/g), une diminution importante du courant d'ions relatif au CO_2 est observé au cours des cycles. Il

TABLE 3.2 – Rapports masse/charge suivis au cours du temps et contribution des molécules pour chaque m/z.

m/z	**Contribution pour chaque** m/z
44	92.25 % **CO_2** ; 2.26 % Acétone ; 3,49 % i-PrOH
45	98.7 % **i-PrOH** ; 1.28 % CO_2
43	85.7 % **Acétone** ; 14.24 % i-PrOH
32	100 % **O_2**
14	100 % **N_2**

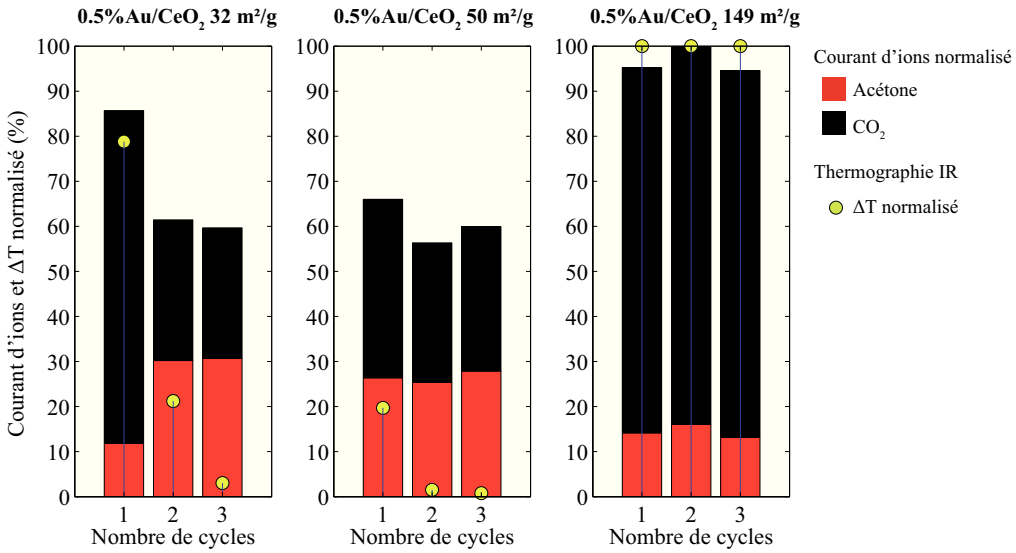


FIGURE 3.5 – Corrélation entre la réponse obtenue par thermographie infrarouge et celle par spectrométrie de masse à T = 210 °C.

est donc probable qu'une modification structurale ou qu'une pollution surfacique apparaisse sur ces matériaux (désactivation).

Une très bonne corrélation est observée entre la réponse thermique et la réponse spectrométrique au cours des différents cycles réalisés sur les trois matériaux. La température dégagée lors de l'oxydation ménagée de l'i-PrOH conduisant à la formation d'acétone est faible ($\Delta_r H_{\text{i-PrOH}\mapsto\text{Acétone}}$ = -187.5 kJ/mol) devant celle associée à la formation de CO_2 ($\Delta_r H_{\text{Acétone}\mapsto CO_2}$ = -1687.4 kJ/mol). Cela permet donc une discrimination de ces deux transformations par thermographie infrarouge sans toutefois pouvoir connaître avec précision leur contribution (sélectivité) par la simple mesure de la chaleur totale dégagée.

3.3 Caractérisation du support oxyde de cérium

3.3.1 Caractérisation par spectroscopie Raman

La caractérisation de solides cristallins peut être effectuée en utilisant la spectroscopie Raman où des photons incidents vont interagir avec la matière permettant la génération de phonons caractéristiques du mode de vibration du réseau cristallin. Dans le cas des oxydes tels que CeO_2, ThO_2 ou encore UO_2 possédant une structure cristalline de type fluorine (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) [7]), le mode de vibration actif en Raman est le mode F_{2g} se caractérisant par l'apparition d'une raie phonon à un nombre d'onde proche de 465 cm^{-1} pour l'oxyde de cérium.

Spanier *et al.* [8] ont notamment mis en évidence la dépendance de la taille des particules d'oxydes de cérium avec la position du pic Raman, un déplacement vers des nombres d'ondes plus faibles étant observé lorsque l'oxyde de cérium se présente sous forme nanoparticulaire.

De plus, la spectroscopie Raman est utilisée pour la caractérisation des espèces réactives d'oxygène pouvant être présentes à la surface de l'oxyde de cérium. En effet, ces dernières présentent des raies caractéristiques se positionnant dans le cas de l'adsorption du O_2 moléculaire à 1571 cm^{-1} et à environ 1300 cm^{-1} pour les espèces $O_2^{\delta-}$ ($0 < \delta < 1$) adsorbées [9, 10]. Le pic à 1123 cm^{-1} peut être attribué aux espèces superoxydes O_2^-. Concernant les espèces peroxydes, trois pics peuvent apparaître : un premier pic à 964 cm^{-1} attribué aux espèces peroxydes adsorbées sur site déficient en électron, un deuxième à 871 cm^{-1} caractéristique des espèces peroxydes liées de façon co-planaires, et enfin un dernier pic visible à faible nombre d'ondes, 831 cm^{-1}, correspondant aux espèces peroxydes O_2^{2-} [9, 10, 11].

Plus particulièrement, ceci a permis d'identifier les espèces à l'origine de l'oxydation du monoxyde de carbone catalysée par des nanoparticules d'oxydes de cérium chargées en or [12]. Il a été démontré que les espèces permettant l'oxydation du CO sont les oxygènes réactifs se trouvant en surface et sous forme de superoxydes O_2^- et de peroxydes adsorbés sur les espèces actives d'or.

Cette technique a, de plus, permis d'identifier les espèces réactives concernant l'oxydation de l'éthane et du méthane [9]. Ainsi, il a été montré que l'oxydation de l'éthane fait intervenir les espèces superoxydes ainsi que les oxygènes provenant de la structure cristalline de CeO_2 dès 100 °C tandis qu'une température de 750 °C est nécessaire pour activer ces espèces dans le cas de l'oxydation du méthane.

3.3.1.1 Dépendance de la taille des particules de CeO_2 avec la diffusion Raman

Un microscope Raman confocal (*Labram HR 800*, Horiba Jobin Yvon) est utilisé pour cette expérimentation et permet de pouvoir sonder localement la surface de l'échantillon. La source monochromatique incidente est un laser Nd-YAG doublé en fréquence ($\lambda_0 = 532$ nm). Ces photons incidents d'une longueur bien définie vont interagir avec la matière en diffusant ou en générant des phonons caractéristiques du mode de vibration de réseau cristallin propre à l'oxyde de cérium. Un réseau holographique de 600 traits/mm va permettre la

dispersion des photons en fonction de leur longueur d'onde, ces radiations sont ensuite focalisées sur un détecteur CCD à l'aide d'une lentille. Le temps d'exposition du laser sur l'échantillon est fixé à 10 s avec 5 s d'accumulation ($t_{\text{total/spectre}} = 50$ s).

De plus, les matériaux sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) à température ambiante dans la géométrie de type Bragg-Brentano (*PANalytical X'PERT PRO*) équipé d'un détecteur X'Celerator et utilisant la radiation Cu(Ka1/Ka2) dont $\lambda_{\text{moy}} = 0.154$ nm.

Chaque pic observé en DRX et en Raman est ajusté à l'aide d'une fonction lorentzienne $L(x)$ (figure 3.6) :

$$L(x) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(\frac{1}{2}\Gamma)^2 + (x - x_0)^2} \tag{3.1}$$

L'intensité maximale du spectre est donc $2/\pi\Gamma$, la largeur à mi-hauteur est Γ que l'on notera par la suite FWHM et enfin la position au maximum du pic Raman est définie comme x_0.

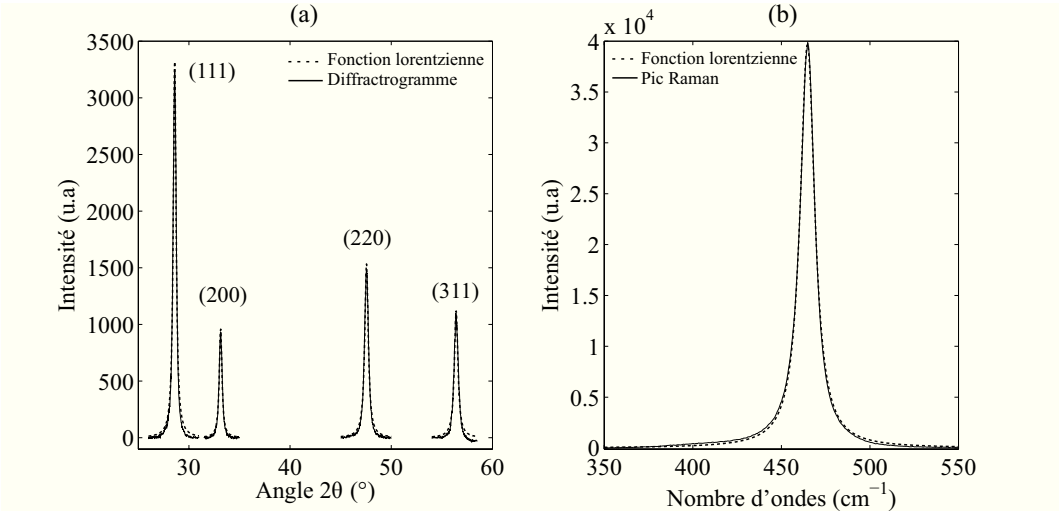


FIGURE 3.6 – (a) Diffractogramme et (b) pic Raman de CeO_2 à 32 m^2/g ajustés par des fonctions lorentziennes.

Expansion du paramètre de maille a - Dans un premier temps, les supports oxyde de cérium à différentes surfaces spécifiques 149, 50 et 32 m^2/g sont caractérisés en DRX afin d'extraire la valeur de leur paramètre de maille a. Les pics observés correspondent à la diffraction des rayons X sur différentes familles de plans réticulaires (figure 3.6a) et permettent d'en extraire la distance réticulaire d de chaque famille de plans par la loi de Bragg [13] :

$$\lambda = 2dsin(\theta) \tag{3.2}$$

avec λ la longueur d'onde de la radiation, θ, l'angle de diffraction correspondant à la famille de plan séparée d'une distance réticulaire d.

Finalement, la formule suivante reliant le paramètre de maille a à la distance réticulaire d par les indices de Miller (hkl) associés au plan dans le cas d'une structure cubique (équation 3.3) est utilisée.

$$d_{hkl} = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2} \tag{3.3}$$

La taille des particules est quant à elle déterminée par l'utilisation de la relation de Scherrer [14] :

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta cos(\theta)} \tag{3.4}$$

avec K le facteur de forme, λ la longueur d'ondes des rayons X, β la largeur du pic correspondant à la moitié de l'intensité du pic (FWHM) et θ l'angle de Bragg.

La figure 3.7 présente l'évolution du paramètre de maille en fonction de la taille moyenne des particules cristallines estimée par la relation précédente. La moyenne du paramètre de maille a et de la taille des particules τ pour chaque support CeO_2 est calculée à partir des quatre premières familles de plan (111), (200), (220) et (311). Une augmentation significative de ce paramètre a aussi appelée relaxation de maille est observée lorsque la taille des cristallites diminue. Cette relaxation a été largement étudiée par Tsunekawa *et al.* [15, 16] et peut être expliquée par le changement de valence des ions Ce car la réduction d'ions Ce^{4+} en Ce^{3+} s'accompagne d'une expansion du réseau cristallin car $r_{Ce^{4+}} = 0.97$ Å et $r_{Ce^{3+}} = 1.14$ Å d'après [17].

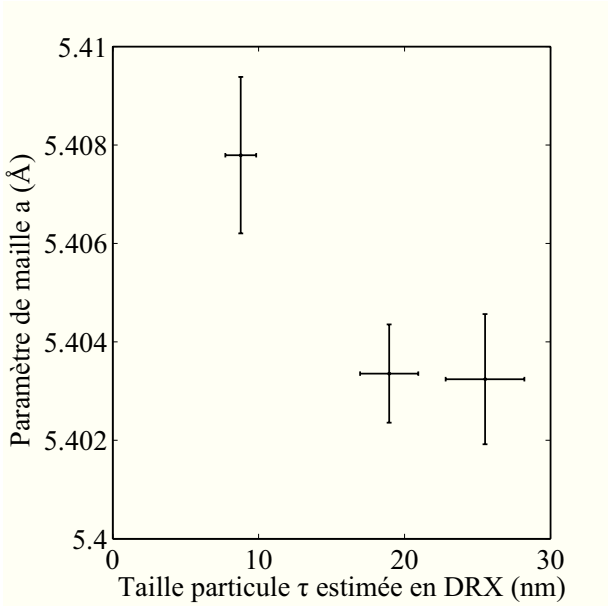


FIGURE 3.7 – Paramètre de maille a en fonction de la taille des particules.

Corrélation entre la surface spécifique et la largeur à mi-hauteur du pic Raman (FWHM) - Dans un second temps, les paramètres décrivant la raie phonon

caractéristique du mode actif Raman de la structure fluorine de CeO_2 (FWHM et x_0) sont reportés en fonction de la surface spécifique de cinq oxydes de cérium (figure 3.8).

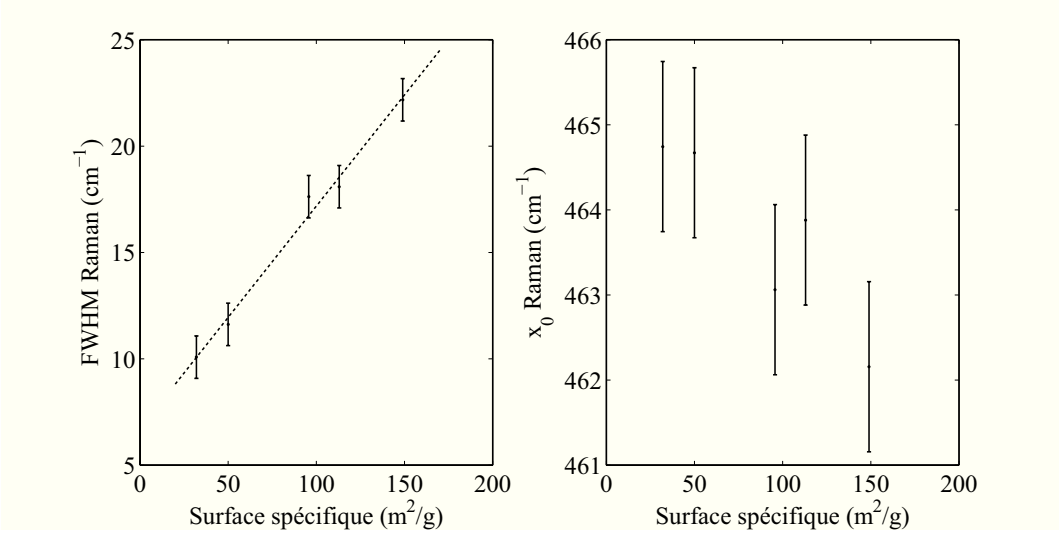


FIGURE 3.8 – Corrélation entre la surface spécifique de CeO_2 et (a) la largeur à mi-hauteur FWHM ou (b) la position x_0 de la raie phonon.

Une corrélation évidente de la surface spécifique avec la largeur à mi-hauteur du pic Raman est obtenue. En revanche, la corrélation semble plus délicate avec la position de la bande Raman. Cette observation avait déjà été mise en évidence par différents groupes de travail [18, 19, 20, 8]. Une relation empirique [20] permettant d'extraire la taille des cristallites D à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie phonon a, par ailleurs, été proposée (équation 3.5) :

$$\Gamma(\mathrm{cm}^{-1}) = 5.26 + \frac{436}{D(\text{Å})} \tag{3.5}$$

La moyenne de la taille des particules d'oxydes de cérium est estimée à partir de la relation précédente puis tracée en fonction de la taille des particules estimée à partir de la relation de Scherrer (DRX). Les deux relations empiriques sont tout à fait cohérentes comme en témoigne la valeur du coefficient de détermination. Cependant, il est à noter que la taille des cristallites semble sous-estimée lors du calcul basé sur la diffusion Raman, un rapport de 2.6 est obtenu entre ces deux méthodes.

Une explication quant à la dépendance de la position de la raie phonon et de la largeur à mi-hauteur avec la taille des particules a été proposée par Shyu *et al.* [21]. Il suggère que la diminution de la taille des particules engendre une augmentation de la relaxation énergétique des phonons se traduisant par une extension des nombres d'ondes autour de la positon au maximum d'intensité. Par conséquent, la raie phonon triplement dégénérée présenterait un déplacement du nombre d'ondes vers de plus faibles énergies et l'apparition

de modes de vibration supplémentaires autour de la position x_0 à plus hautes et plus faibles fréquences provoquant ainsi un élargissement de ce pic caractéristique.

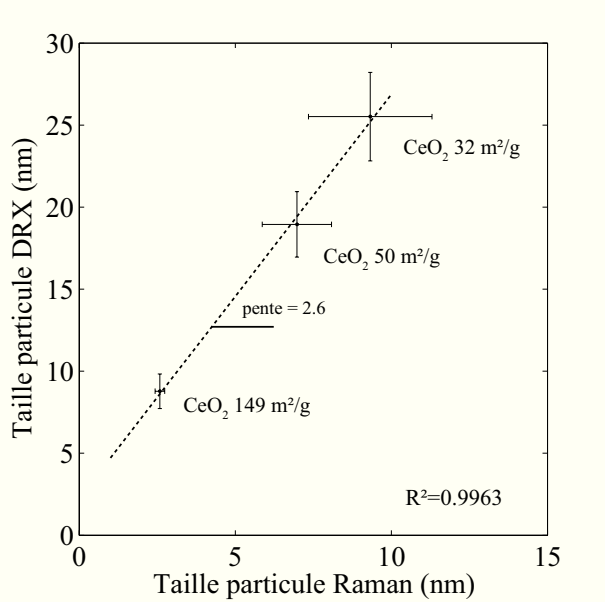


FIGURE 3.9 – Corrélation entre la taille des cristallites estimée par DRX et celle par diffusion Raman.

3.3.1.2 Caractérisation des propriétés oxydo-réductrices de CeO_2

Etude operando thermographie infrarouge et spectroscopie Raman - Afin de comprendre le rôle du support oxyde de cérium dans le processus d'oxydation de l'i-PrOH, la caméra thermique est cette fois-ci couplée avec le spectroscope Raman confocal en utilisant le réacteur catalytique ouvert présenté précédemment (figure 3.10a). Contrairement au cas du criblage secondaire, l'air sec utilisé comme gaz vecteur est remplacé par N_2. Ainsi, le mélange réactif N_2+i-PrOH (sans O_2) peut permettre de comprendre le rôle de l'oxyde de cérium dans l'oxydation de l'isopropanol. Entre les trois injections du mélange réactionnel dont la durée d'injection est fixée à 1800 s, le flux gazeux est stoppé (pendant 400 s) engendrant nécessairement l'exposition du réacteur à l'air atmosphérique. La température du réacteur est fixée à 210 °C avec une VVH de 46 000 h^{-1} pendant toute l'expérimentation. Concernant le temps d'acquisition de chaque spectre, il est fixé à 2 s avec 2 accumulations soit 4 s par spectre.

Avant l'expérimentation operando, le spectre Raman obtenu (figure 3.10b) dans le cas de l'oxyde de cérium présente quatre pics caractéristiques de la structure fluorine : 455 et 239, 590 et 1180 cm^{-1}. Le premier est attribué au mode actif Raman caractéristique

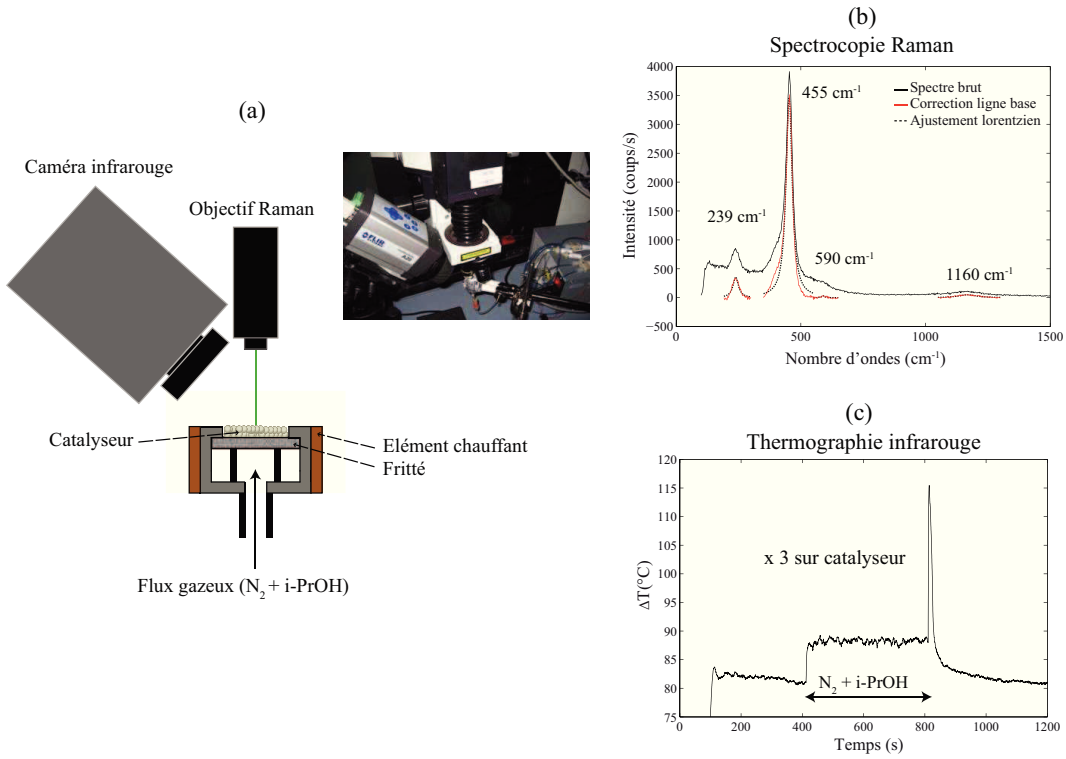


FIGURE 3.10 – (a) Schéma du couplage thermographie infrarouge/spectroscopie Raman, (b) spectre Raman obtenu dans le cas de CeO_2 149 m^2/g et (c) mesure du flux de chaleur dégagé provenant de la surface en fonction du temps.

des vibrations symétriques des atomes d'oxygènes et de cérium dans une structure de type fluorine. Les trois autres pics sont attribués aux diffusions Raman du second ordre [18, 8].

L'oxyde de cérium est ensuite déposé dans le réacteur puis monté en température afin d'y subir les trois cycles catalytiques d'N_2+i-PrOH (figure 3.10c). Les pics Raman significatifs sont ajustés à l'aide d'une fonction lorentzienne permettant l'extraction des trois paramètres caractéristiques du pic, *i.e.* la largeur à mi-hauteur (FWHM), la position du pic x_0 et l'intensité I.

L'intensité des pics Raman caractéristiques peut ainsi être tracée en fonction du temps, *i.e.* au cours de ces cycles d'injection d'N_2+i-PrOH à 210 °C. La figure 3.11 présente les zones d'intérêt du spectre Raman ainsi que l'évolution de l'intensité des pics caractéristiques au cours du temps. Nous pouvons distinguer deux types de phénomènes : un phénomène où les bandes Raman disparaissent lors de l'injection du mélange réactionnel et un second où à l'inverse, des bandes apparaissent lors de ce basculement gazeux. Les bandes qui disparaissent sont reliées à la structure fluorine de l'oxyde de cérium (239, 455 et 1180 cm^{-1}) tandis que celles qui apparaissent peuvent être attribuées à la formation des complexes de carbonates (1034 et 1337 cm^{-1}) [22]. La présence de nitrates NO_3^- dont les positions des pics Raman sont très voisines de celles des carbonates est exclue car aucune modification

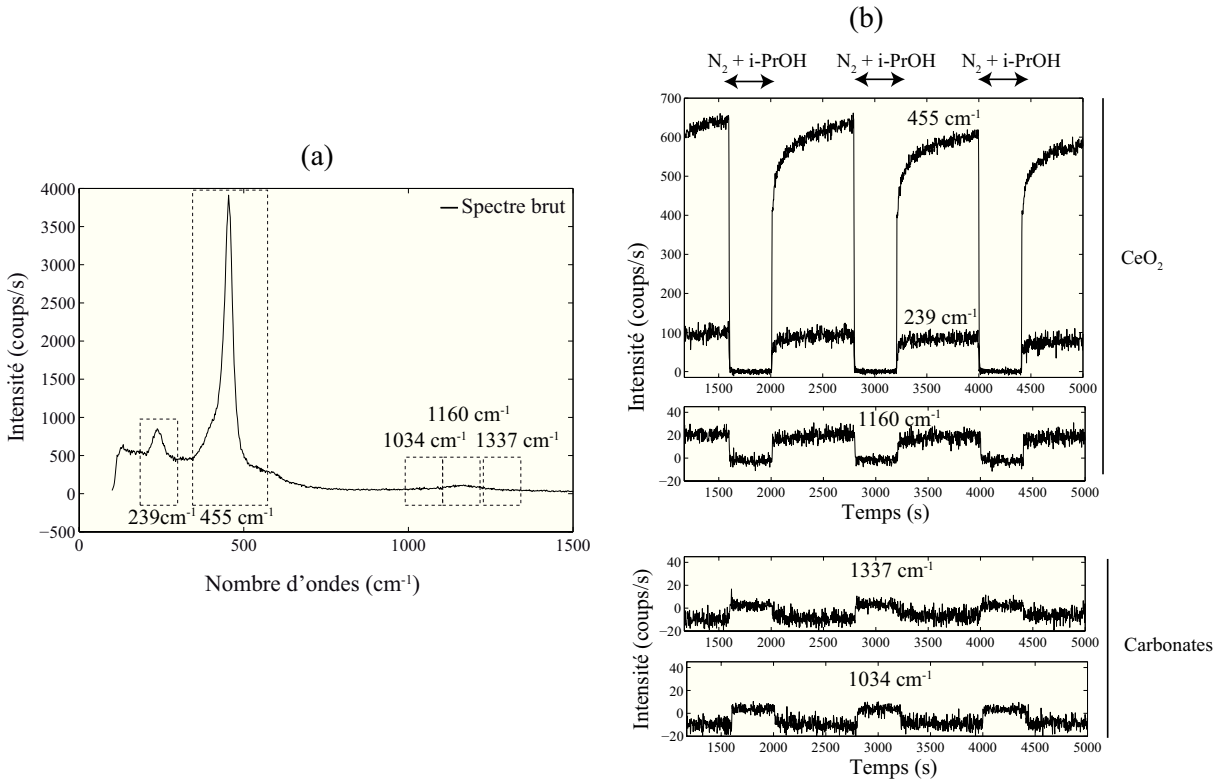


FIGURE 3.11 – (a) Spectre Raman de CeO_2 à 149 m^2/g et zones d'intérêt ajustées par la fonction lorentzienne. (b) Evolution de l'intensité des différents pics Raman observés au cours des cycles réactionnels effectués à 210 °C.

du spectre Raman est observée lorsque l'azote seul est injecté à 210 °C sur le matériau.

La disparition complète des trois bandes de vibration caractéristiques du réseau fluorine suggère qu'une désorganisation structurale importante de CeO_2 s'opère. Nous pouvons donc penser qu'une libération des oxygènes structuraux de la cérine a lieu pour permettre l'oxydation de l'i-PrOH. De plus, ceci semble cohérent avec le signal thermique obtenu lors de l'injection du flux gazeux composé d'azote et d'i-PrOH. En effet, l'élévation de température détectée à la surface du matériau lorsque le flux réactionnel est injecté indique qu'une transformation chimique se produit grâce aux oxygènes de la cérine permettant ainsi l'oxydation de l'i-PrOH ($CeO_2 \longrightarrow CeO_{2-x} + x/2O_2(g)$).

Par conséquent, cette réaction implique que x moles d'atomes d'oxygènes sont extraites de la maille. Concernant les cations, l'extraction d'un ion oxygène implique un déficit de deux électrons dans la maille. Ces électrons sont liés à deux atomes de cérium provoquant un changement de charge de ces derniers passant de Ce^{4+} à Ce^{3+}. Il est ainsi possible de représenter la réduction de la cérine du point de vue de l'apparition de défauts [23] :

$$CeO_2 \longrightarrow 2xCe'_{Ce} + (1-2x)Ce_{Ce} + xV_{\ddot{O}} + (2-x)O_O + 0.5xO_2(g). \qquad (3.6)$$

Cette expression est représentée à l'aide de la notation Kröger-Vink [24], où Ce′ représente l'ajout d'une charge négative sur le cérium, $V_{\ddot{O}}$ un site vacant en oxygène, Ce_{Ce} et O_O représente le cérium et l'oxygène à leur position initiale dans la maille.

De plus, la formation d'espèces carbonates semble se produire lors du basculement sous flux réactionnel comme en témoigne l'apparition des deux bandes à 1034 et 1337 cm^{-1}. Afin de confirmer cette observation, le catalyseur est maintenu sous flux d'N_2+i-PrOH puis la température du réacteur est progressivement diminuée jusqu'à la température ambiante pour pouvoir analyser le matériau par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La figure 3.12 présente le spectre infrarouge de la cérine après injection du mélange réactionnel, il est comparé à celui caractéristique de la cérine brute prise comme référence. Tout d'abord, concernant le spectre FTIR caractéristique de la cérine n'ayant subi aucune

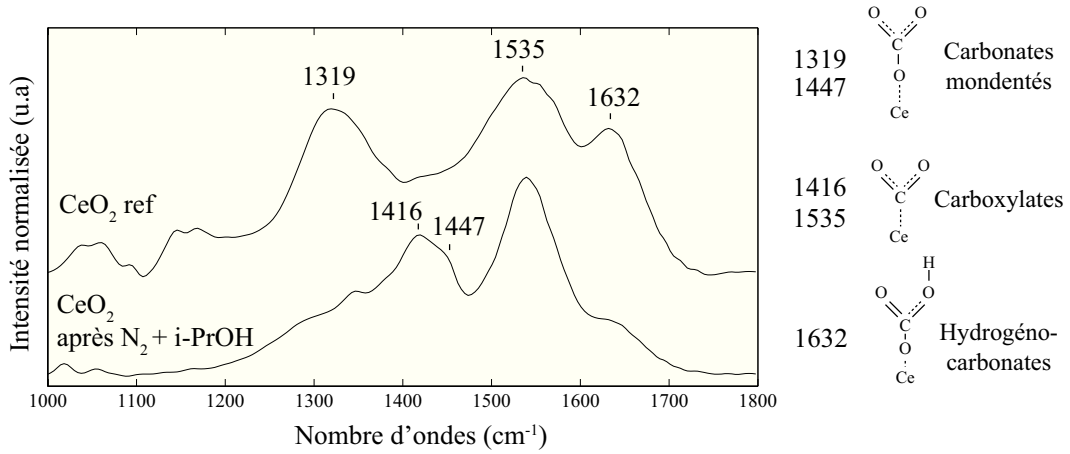


FIGURE 3.12 – Spectres infrarouges de la cérine brute CeO_2 149 m^2/g et de la cérine CeO_2 149 m^2/g après passage de N_2+i-PrOH à 210 °C.

réaction catalytique, nous voyons la présence de pics caractéristiques d'espèces carbonatées à 1319, 1535 et 1632 cm^{-1} pouvant être attribués respectivement aux espèces carbonates monodentés, carboxylates et hydrogénocarbonates [25].

Le spectre FTIR de la cérine obtenue après oxydation de l'i-PrOH grâce aux oxygènes structuraux du matériau montre l'apparition de deux bandes supplémentaires à 1416 et 1447 cm^{-1}. Ils peuvent être attribués respectivement aux espèces carboxylates et carbonates monodentés. Ceci permet de confirmer l'hypothèse de formation de carbonates à la surface de l'oxyde de cérium. La présence de carboxylates est renforcée par l'observation de la bande à 1535 cm^{-1} dont l'intensité est nettement supérieure à celle initialement présente.

En revenant sur le couplage spectroscopie Raman/thermographie infrarouge, les bandes caractéristiques de la structure fluorine de CeO_2 apparaissent de nouveau lors de l'arrêt du flux d'N_2+i-PrOH. Ceci suggère qu'une réoxydation de la cérine s'effectue à cet instant précis. Lorsqu'on observe le signal thermique obtenu au même instant (figure 3.10c), nous constatons une augmentation soudaine de la température suggérant que les espèces adsorbées à la surface (carbonates) sont oxydées lorsque le flux est stoppé. En effet, la cellule

étant ouverte et donc en contact directe avec les oxygènes de l'air, ceci peut permettre un réapprovisionnement en oxygène de l'oxyde de cérium pouvant ainsi permettre l'oxydation des espèces présentes à la surface (limitation des oxygènes structuraux de la cérine disponibles à 210 °C).

Il reste cependant difficile de savoir à quel instant la réaction d'oxydation des espèces adsorbées n'ayant pas réagi se produit, en effet faut-il d'abord réoxyder la cérine avant de pouvoir effectuer l'oxydation ou alors la simple exposition du catalyseur à l'air atmosphérique et à 210 °C est-elle suffisante pour oxyder les espèces adsorbées ?

Variation de concentration en i-PrOH - La variation de la concentration en isopropanol dans le flux gazeux a été étudiée afin d'observer l'influence de ce paramètre sur la réduction de l'oxyde de cérium. Pour cela, l'intensité de la raie phonon à 455 cm^{-1} est suivie au cours du temps avec un spectre enregistré toutes les 4 secondes. La température du cryostat dans lequel est plongé la solution d'isopropanol à vaporiser est modifiée de 15 °C à 0 °C donnant une composition molaire estimée de 14.7 % et 3 % respectivement. Dans les mêmes conditions que précédemment, l'oxyde de cérium à 149 m^2/g est caractérisé à $T = 210$ °C, les résultats sont reportés sur la figure 3.13. Il est clairement observé que la diminution de la teneur en isopropanol engendre une cinétique de rédution de l'oxyde de cérium plus lente mais que dans les deux compositions étudiées, la raie phonon disparait suggérant une mobilité semblable de l'oxygène provenant de la structure fluorine.

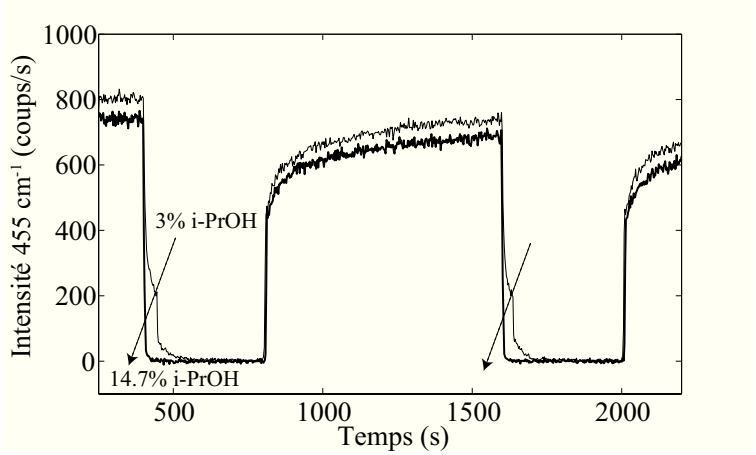


FIGURE 3.13 – Variation de la teneur en i-PrOH dans le mélange gazeux N_2+i-PrOH dans le cas de l'oxydation catalysée par CeO_2 149 m^2/g.

Accessibilité des oxygènes structuraux - L'observation de la diminution en intensité de la raie phonon située à environ 450 cm^{-1} semble permettre la caractérisation de l'"accessibilité" en oxygène des différents oxydes de cérium. Ainsi, l'expérimentation est reproduite pour des oxydes de cérium montrant des surfaces spécifiques nettement différentes : 32, 50, 95.7, 113 et 149 m^2/g. Comme précédemment, deux cycles d'N_2+i-PrOH à

T = 210 °C sont effectués sur les matériaux, les résultats sont présentés dans la figure 3.14a et montre une modification de l'intensité de la raie phonon du support oxyde soumis au flux réactionnel. En reportant l'intensité de ce pic Raman (obtenue au cours de l'injection

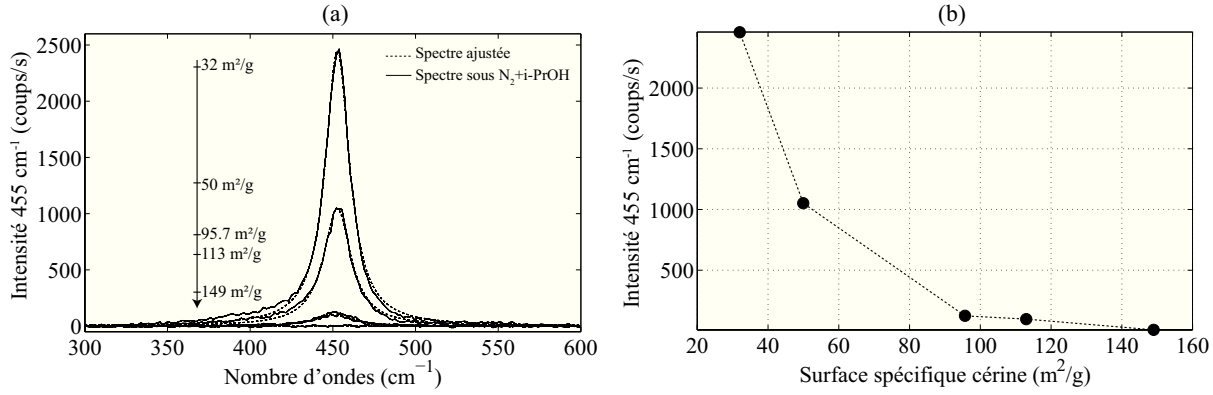


FIGURE 3.14 – (a) Raie phonon obtenue lors de l'injection du flux d'N_2+i-PrOH pour les oxydes de cérium à 32, 50, 95.7, 113 et 149 m^2/g et (b) Intensité du pic Raman en fonction de la surface spécifique.

du flux gazeux) en fonction de la valeur de la surface spécifique (figure 3.14b), il est ainsi possible de mettre en évidence l'accessibilité des oxygènes du support oxyde pendant la réaction d'oxydation, une donnée primordiale pour comprendre le rôle du catalyseur.

En conclusion, l'oxyde de cérium offrant une surface spécifique de 149 m^2 est le support présentant la disponibilité la plus élevée en oxygène par rapport aux autres oxydes de cérium caractérisés. Ceci semble donc cohérent avec les résultats observés lors du couplage spectrométrie de masse/thermographie infrarouge où une meilleure réactivité (en plus d'une bonne stabilité au cours des trois cycles) était observée lorsque cet oxyde était utilisé.

Réoxydation de l'oxyde de cérium - Un autre paramètre pouvant être modifié est la nature du flux gazeux après l'injection du flux réactionnel. Contrairement aux expérimentations précédentes où le flux gazeux est stoppé, l'air ou l'azote est injecté après le flux réactionnel à l'aide d'électrovannes entièrement contrôlées et ceci à une température maintenue à 210 °C. La cinétique de réoxydation de l'oxyde de cérium à 149 m^2/g, *i.e.* $CeO_{2-x} + x/2O_2(g) \longrightarrow CeO_2$, est présentée dans la figure 3.15. La configuration du réacteur (réacteur ouvert) n'est pas optimale pour la caractérisation de cette réoxydation mais autorise une étude qualitative. Ainsi, l'injection d'un flux d'air engendre une cinétique de réoxydation très rapide permettant de rétablir l'intensité initiale de la raie phonon. Lorsque le flux est stoppé (réacteur ouvert à l'air atmosphérique), la réoxydation est ralentie sans pouvoir revenir à l'intensité de départ. Enfin, lorsque l'azote traverse le catalyseur après injection du gaz réactif à 210 °C, la réoxydation de la cérine est néanmoins observée suggérant que le réacteur ouvert développé ne permet pas d'avoir un environnement complètement dépourvu d'O_2, une partie du catalyseur peut être en contact direct avec l'air atmosphé-

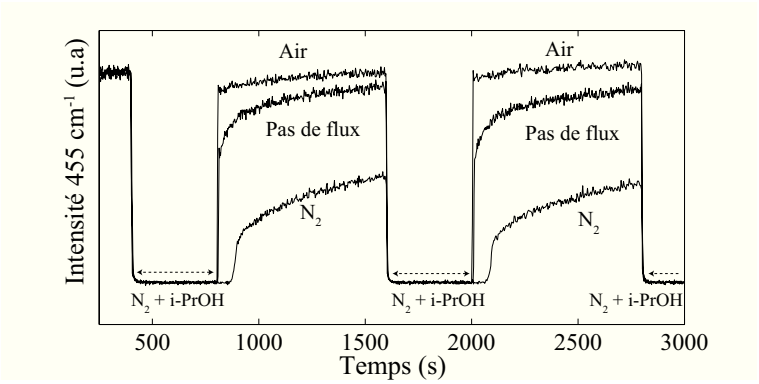


FIGURE 3.15 – Influence de la nature du flux gazeux concernant la réoxydation de CeO_2 à 149 m^2/g.

rique autorisant la réoxydation de l'oxyde de cérium. En revanche, l'intensité du pic de la raie phonon n'est jamais rétablie à son niveau initial lorsqu'un flux d'N_2 est injecté.

3.3.2 Microscopie électronique à transmission haute résolution (HR-TEM) sur cérine

La connaissance de l'orientation des plans cristallins exposés à la surface peut être d'un intérêt particulier pour comprendre la réactivité du matériau. L'oxyde de cérium peut présenter essentiellement trois types de plans de surfaces (figure 3.16) que l'on peut classer suivant leur réactivité : (111) < (001) < (110) [26]. En effet, l'énergie nécessaire pour créer des sites vacants en oxygène sur une surface de cérine exposant les plans (111) est plus élevée comparée à celle nécessaire pour les plans (110) [27].

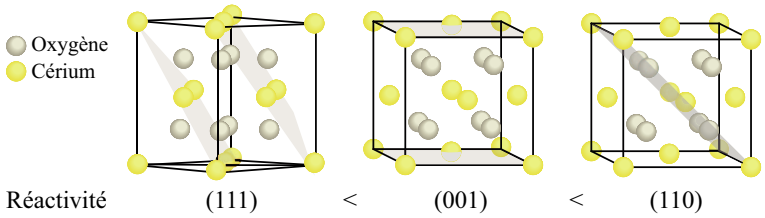


FIGURE 3.16 – Représentation des différents plans cristallins de la structure fluorine de CeO_2.

Les observations HRTEM sont réalisées à l'aide du microscope JEOL 2200FS équipé d'un canon à électrons émis par effet de champ ($U = 200$ kV), la résolution interprétable est 0.23 nm. Les clichés de microscopie sont enregistrés à l'aide d'une caméra CCD *Gatan Ultrascan* 2048 × 2048 pixels tandis que les clichés de diffraction électronique sont traités

à partir du programme *DigitalMicrograph*. Afin d'obtenir des résultats représentatifs et caractéristiques de l'échantillon, plusieurs régions de ce dernier sont analysées et enregistrées. Ainsi, le cliché présenté par la suite sera celui représentant au mieux l'échantillon analysé. Concernant la préparation de l'échantillon, il est mis en suspension dans l'alcool et plongé dans un bain ultrason, une goutte de cette suspension est ensuite déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone avant d'être séchée pendant 15 min à l'air atmosphérique.

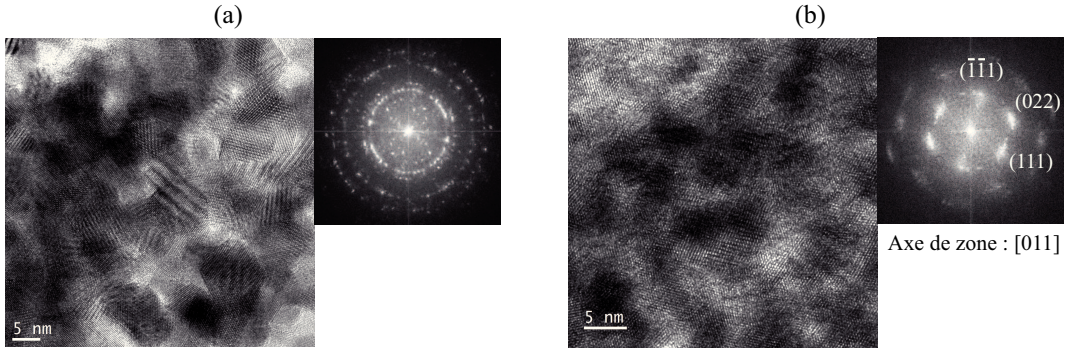


FIGURE 3.17 – Cliché de microscopie et image de diffraction électronique associée dans le cas CeO_2 à 149 m^2/g lorsque le faisceau d'électron est localisé (a) au bord de l'amas et (b) au coeur de l'amas.

L'oxyde de cérium semblant être le support oxyde le plus approprié est analysé en HRTEM. Il se présente sous forme d'amas de cristallites dont la taille de la particule élémentaire est d'environ 5 nanomètres. La figure 3.17 présente les clichés de microscopie obtenus dans deux zones caractéristiques de l'amas : une zone au bord de l'amas et une autre au coeur de cet amas. Une différence notable est observée entre ces deux clichés, lors de l'approche du faisceau d'électrons au centre de l'amas, une structuration avec une orientation des plans cristallins dans une direction privilégiée apparait comme le révèle le cliché de diffraction de la figure 3.17b. En indexant le cliché de diffraction, l'axe de zone est déterminé et le plan réticulaire perpendiculaire au faisceau d'électrons peut être révélé. Ainsi, le plan (011) est le plan directement exposé au faisceau d'électrons suggérant une orientation très appropriée où un minimum d'énergie sera à apporter pour la création de sites vacants en oxygène à la surface du matériau. En revanche, aucune orientation privilégiée n'est observée lorsque le faisceau d'électrons est positionné au bord de l'amas comme en témoigne la présence d'anneaux sur le cliché de diffraction(figure 3.17a).

Cette structuration semble tout à fait représentative et caractéristique de l'échantillon, l'orientation suivant le plan (011) est présentée mais il a aussi pu être observé des orientations privilégiées avec comme plan de surface le plan (001), *i.e.* les deux plans semblant être les plus réactifs.

Les particules élémentaires se trouvent ainsi organisées avec l'existence d'interfaces permettant cette orientation privilégiée à grande échelle. Une interface entre deux particules

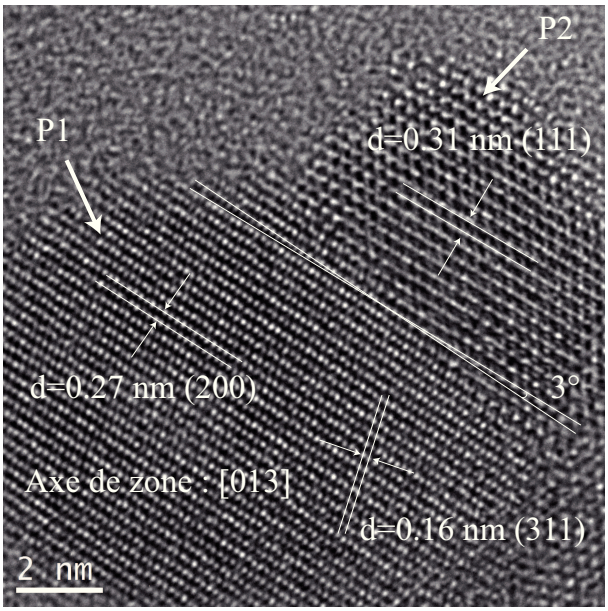


FIGURE 3.18 – Cliché de microscopie montrant l'interface entre deux particules élémentaires d'oxydes de cérium.

élémentaires P1 et P2 est présentée dans la figure 3.18, l'assemblage entre les plans (111) de P1 et les plans (200) se caractérise par une désorientation estimée à environ 3 °, l'estimation du pourcentage de discordance entre ces deux particules ne semble néanmoins pas réalisable, la distance réticulaire entre les plans de la particule P2 en direction de l'interface ne peut, en effet, pas être déterminée.

3.4 Caractérisation du catalyseur Au/CeO_2

Afin d'essayer de comprendre la bonne réactivité du catalyseur Au/CeO_2 identifié et confirmé pendant les deux premières étapes de la démarche haut débit (criblage primaire et secondaire), des caractérisations plus avancées de types spectroscopiques et microscopiques sont effectuées.

3.4.1 Caractérisation de l'interaction métal/support par spectroscopie Raman

L'interaction des particules d'or avec le support oxyde de cérium à trois surfaces spécifiques différentes (149, 50 et 32 m^2/g) est évaluée par spectroscopie Raman où la raie phonon à environ 450 cm^{-1} est observée lors de deux types de préparation : à isocharge en Au (0.3 $\%_{pds}$) et à isorecouvrement ($R = 0.3$ %). Le mode de préparation utilisé est l'adsorption anionique dont les détails de cette préparation sont rapportés dans le chapitre

2. Les raies phonons seront comparées à celles caractéristiques des différents oxydes de cérium dne présentant aucun dépôt métallique.

Afin de déterminer le pourcentage massique d'or nécessaire pour obtenir un recouvrement proche de 0.3 %, l'équation 3.7 est utilisée en supposant que la particule d'or supportée sur l'oxyde est hémisphérique avec un diamètre de 3 nm et que la configuration électronique de l'or est Au^0 [28].

$$R_{\mathrm{Au}}(\%) = 100 \times \sum_i \frac{S^i_{\mathrm{Au}^0}}{S_{\mathrm{Support}}} = \frac{1.5 \times 10^5 x}{S_{\mathrm{Support}} \bar{r}_{\mathrm{Au}^0} \rho_{\mathrm{Au}^0} (100 - x)} \tag{3.7}$$

avec ρ_{Au^0}=19.32 g.cm^{-3}, $\bar{r}_{\mathrm{Au}^0}$ le rayon moyen d'une particule d'or à l'état métallique, x correspondant au pourcentage massique en or et S_{support} la surface spécifique du support oxyde.

Le tableau 3.3 présente les six catalyseurs préparés sur la plateforme robotique pour les types de préparation étudiés. Les spectres Raman sont enregistrés avec un temps d'ex-

TABLE 3.3 – Catalyseurs préparés sur la plateforme robotique par la méthode d'adsorption anionique AA

Echantillon	**Isocharge Au**	**Isorecouvrement Au**
Au/CeO_2 149	0.3 $\%_{\mathrm{pds}}$ (R = 0.1 %)	R = 0.3% (0.86 $\%_{\mathrm{pds}}$)
Au/CeO_2 50	0.3 $\%_{\mathrm{pds}}$ (R = 0.31 %)	R = 0.3% (0.29 $\%_{\mathrm{pds}}$)
Au/CeO_2 32	0.3 $\%_{\mathrm{pds}}$ (R = 0.48 %)	R = 0.3% (0.18 $\%_{\mathrm{pds}}$)

position fixé à 10 secondes et 10 accumulations et à température ambiante contrairement aux résultats présentés dans la partie 3.3.1.2. En effet, la température de travail joue un rôle essentiel dans l'évolution des spectres Raman, ceci peut être expliqué par la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann stipulant que le rapport de population entre les niveaux énergétiques $\nu = 0$ et $\nu = 1$ est donné par :

$$\frac{P_{\nu=1}}{P_{\nu=0}} = e^{-\Delta E/kT} \tag{3.8}$$

où ΔE est la différence d'énergie entre les niveaux, k est la constante de Boltzmann et T la température absolue. Ainsi, lorsque la température est augmentée pour un $\Delta E = hcx_0$ donné, le rapport $P_{\nu=1}/P_{\nu=0}$ augmente, en d'autres termes le nombre de transition de l'état initial à l'état excité (raie Stokes) se trouve diminué. Ceci se caractérise par un déplacement vers de plus faibles fréquences et une atténuation importante de l'intensité [29]. Par conséquent, il n'est pas envisageable de comparer les spectres obtenus en température et à température ambiante, cette règle sera respectée dans toutes les études présentées.

Les caractéristiques de la raie phonon à 450 cm^{-1}, *i.e.* sa position x_0 et sa largeur à mi-hauteur (FWHM), sont évaluées à l'aide de la fonction lorentzienne.

La figure 3.19 présente les spectres Raman obtenus pour les différents catalyseurs préparés sur la plateforme robotique, ils sont comparés au spectre des différents oxydes de cérium sans dépôt métallique.

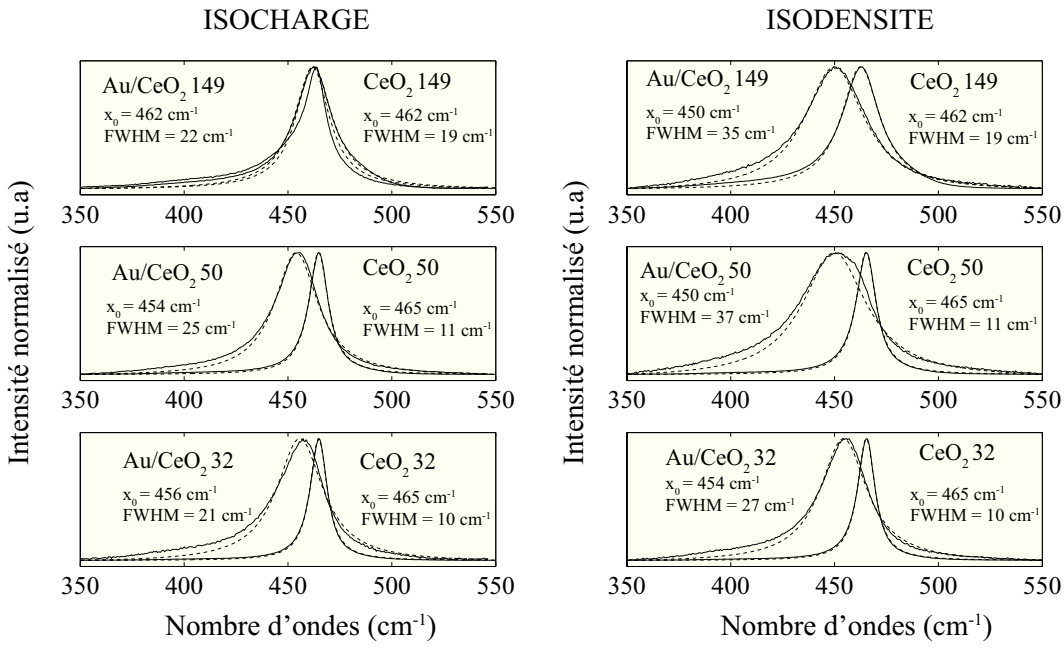


FIGURE 3.19 – Spectres Raman obtenus pour les types de préparation effectués : à isocharge d'or (à gauche) et à isodensité d'or à droite

Dans tous les cas de figure, un élargissement de la raie phonon est observé lorsqu'un dépôt d'or est effectué sur l'oxyde de cérium suggérant l'addition de modes de vibrations caractéristiques de la liaison Ce-O centrées autour de la vibration prépondérante de nombre d'ondes x_0. De plus, dans la majorité des cas (sauf pour 0.3 % Au/CeO_2 149), la vibration prépondérante (valeur correspondante au maximum en intensité) x_0 est déplacé vers de plus faibles énergies démontrant la forte interaction entre les particules d'or et le support oxyde. En effet, un affaiblissement de la liaison Ce-O semble apparaitre lorsque l'or est déposé sur l'oxyde de cérium pouvant démontrer une augmentation de la mobilité des oxygènes moléculaires de la structure fluorine.

En comparant les deux types de préparation, le déplacement du nombre d'ondes caractéristique de la raie phonon Ce-O semble rester constant à taux de recouvrement identique en or sur les différents supports. Les préparations à isocharge permettent de confirmer le déplacement du nombre d'ondes proportionnel à la quantité d'or relative déposée sur le matériau et par conséquent au nombre d'interactions Au-(O-Ce).

3.4.2 Couplage spectroscopie Raman/thermographie infrarouge : étude de la réactivité

Le combinaison des deux techniques analytiques à savoir la thermographie infrarouge et la spectroscopie Raman est utilisée pour caractériser l'évolution de la raie phonon caractéristique de la structure fluorine au cours d'injections successives d'N_2+i-PrOH. Le catalyseur étudié est un catalyseur à base d'or (0.5 $\%_{pds}$) supporté sur oxyde de cérium à 149 m^2/g préparé par déposition-précipitation à l'aide de la plateforme robotique (voir chapitre 2 pour la description du protocole).

Les conditions d'acquisition des spectres Raman et des profils thermiques sont identiques à celles décrites pour la caractérisation de l'oxyde de cérium pur (voir 3.3.1.2). La température du réacteur est maintenue à 210 °C avant de subir quatre cycles sous N_2+i-PrOH d'une période de 400 secondes. Le flux gazeux est stoppé (t = 800 secondes) entre chaque cycle tandis que la température du réacteur est maintenue à 210 °C.

Tout d'abord, l'intensité et le nombre d'ondes de la raie phonon lors de la montée en température (de $t = 0$ à $t = 400$ s sur figure 3.20a,b) diminuent, cette observation semble cohérente avec la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann énoncée précédemment (équation 3.8) concernant la dépendance de la température avec le signal Raman obtenu (modification du rapport des populations entre les états énergétiques).

De plus, la position de la raie phonon mesurée à 210 °C au début de l'expérimentation est largement déplacée vers les faibles fréquences comparée à la valeur de la position associée à la cérine à 149 m^2/g ($x_0(Au/CeO_2) = 442$ cm^{-1} contre $x_0(CeO_2) = 455$ cm^{-1}). Ceci avait été interprété précédemment par la modification importante de la structure fluorine lors de l'imprégnation de particules d'or.

De la même façon que l'oxyde de cérium pur à 149 m^2/g, une disparition complète de la raie phonon est observée pendant les différents cycles N_2+i-PrOH suggérant la désorganisation importante de la structure de l'oxyde de cérium lors de la réaction d'oxydation de l'isopropanol.

En revanche, une différence notable entre l'oxyde de cérium pur et l'oxyde de cérium chargé en or est observée lors de l'arrêt du flux entre chaque cycle d'injection, l'intensité et la position du pic Raman dans le cas de la cérine pure restent inchangées (figure 3.11) tandis que celles-ci évoluent dans le second cas (figure 3.20a,b). Une modification progressive de la structure de l'oxyde de cérium semble donc apparaître après chaque cycle réactionnel effectué et peut être associée à l'évolution des particules d'or à la surface et indirectement à l'interaction de l'or avec le support. Un affaiblissement des interactions Au-(O-Ce) au cours des différents cycles sans pour autant modifier les propriétés catalytiques du matériau (pas de modification du flux de chaleur détecté à la surface du catalyseur au cours des cycles) peut ainsi être une hypothèse envisageable pour expliquer les variations en intensité observées. Cet affaiblissement pourrait provenir d'un changement d'état électronique des particules d'or ($Au^{\delta+} \longmapsto Au^0$) ou un début d'agglomération entre ces particules. En tout cas, il ne semble pas que l'hypothèse d'une modification structurale de l'oxyde de cérium due simplement à l'accumulation des cycles réactionnels à 210 °C soit concevable car aucune de ces variations n'était observée lors de l'expérimentation sur la cérine à 149 m^2/g pure

réalisée dans les mêmes conditions.

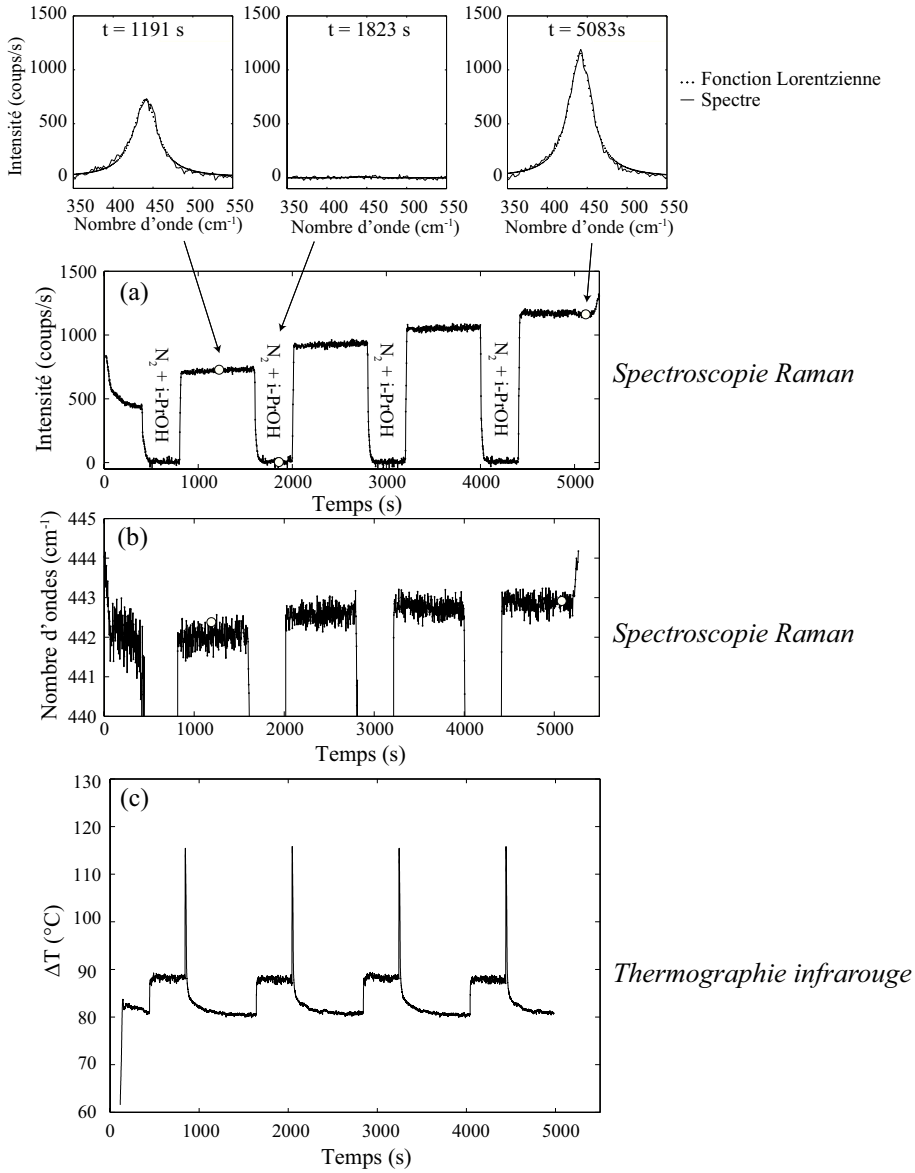


FIGURE 3.20 – Evolution de (a) l'intensité et (b) de la position du pic Raman au cours des quatre cycles d'N_2+i-PrOH à $T = 210$ °C. (c) Profil thermique de la surface du catalyseur au cours du temps.

3.4.3 Caractérisation HRTEM du catalyseur Au/CeO_2

Le catalyseur 0.5 $\%_{pds}Au/CeO_2$ préparé par déposition-précipitation est caractérisé par HRTEM dans les mêmes conditions que précédemment (voir 3.3.2). Etant conscient de la faible quantité d'or déposée sur l'oxyde de cérium, la visualisation de ces particules par microscopie électronique s'avère délicate mais a néanmoins été essayée. Peu de particules d'oxydes de cérium montrent la présence de particules d'or et les quelques particules d'or détectées se présentent sous forme d'ilôts d'or (quelques dizaines de nanomètres de diamètres) comme le montre la cartographie par analyse dispersive en énergie (figure 3.21). La difficulté de détection des particules d'or sur l'oxyde de cérium autorise à penser que ces particules pourraient se présenter sous différentes formes : des ilôts d'or comme nous avons pu l'observer ou des particules d'or à l'état ionique $Au^{\delta+}$ ne se présentant pas sous sa forme cristallisée et donc non détectable par microscopie électronique.

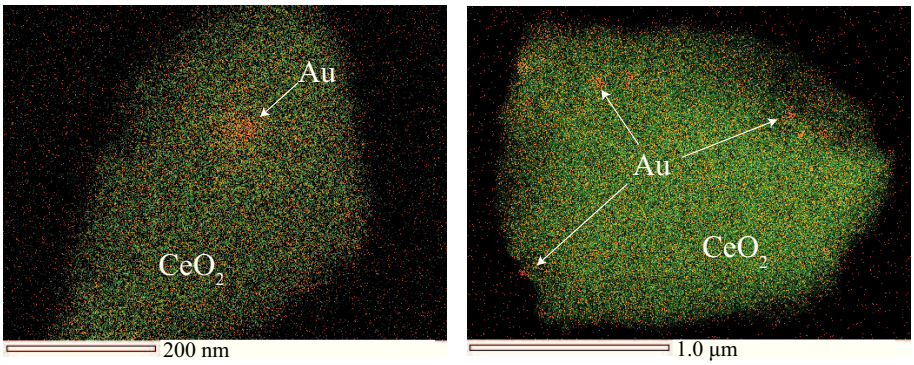


FIGURE 3.21 – Cartographie par analyse dispersive en énergie EDX de deux amas d'oxydes de cérium chargés en or.

Concernant l'oxyde de cérium, la taille des particules élémentaires est maintenue à environ 5 nanomètres. De plus, nous avons vu précédemment que les différentes particules élémentaires d'oxyde de cérium sont assemblées suivant une direction privilégiée et conduise à une structuration globale des amas de particules de cérine dont les plans de surface exposés au faisceau d'électrons se sont trouvés à être les plans (011) et (001). Cette caractéristique est retrouvée lorsque la préparation par déposition-précipitation de particules d'or est effectuée, la figure 3.22 présente un amas de particules élémentaires d'oxyde de cérium dont les plans (001) sont directement exposés au faisceau d'électrons.

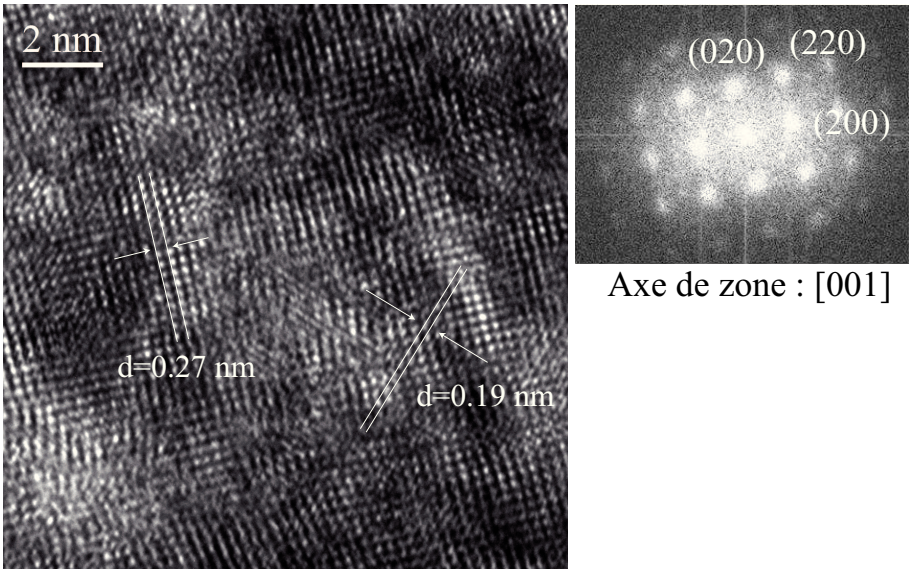


FIGURE 3.22 – Cliché microscopique et cliché de diffraction électronique associé du catalyseur Au/CeO_2 à 149 m^2/g.

3.5 Conclusions et perspectives

Le criblage secondaire réalisé en combinant la thermographie infrarouge avec la spectrométrie de masse a permis de mettre en évidence la bonne corrélation entre le flux de chaleur détecté à la surface du catalyseur et les espèces formées au cours de la transformation catalytique de l'isopropanol. De plus, cette expérimentation a confirmé les résultats du criblage primaire suggérant que le catalyseur à base d'oxyde de cérium à grande surface spécifique (149 m^2/g) chargé en or par les préparations robotisées faisant intervenir des étapes de lavages à l'ammoniaque semble être un matériau approprié pour l'oxydation basse température de l'isopropanol.

Ensuite, le suivi Raman réalisé au cours de l'oxydation de l'isopropanol a mis clairement en évidence les propriétés oxydo-réductrices du support oxyde et s'est révélé être une technique avantageuse pour caractériser l'accessibilité des oxygènes moléculaires du matériau par simple mesure de l'intensité minimale du pic Raman pendant l'injection du flux réactionnel.

De plus, la caractérisation du catalyseur Au/CeO_2 réalisée par le couplage de la thermographie infrarouge avec la spectroscopie Raman a démontré de façon indirecte l'interaction des particules d'or avec le support suggérant une amélioration de la mobilité des oxygènes du support ; paramètre essentiel pour effectuer la transformation chimique de l'isopropanol.

La configuration en réacteur ouvert dénote un certain nombre d'avantages dont la faculté de pouvoir coupler aisément différentes techniques analytiques. Des techniques de caractérisation de surface telles que la spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse [30, 31, 32] peuvent être d'excellents outils pour améliorer la compréhension du mécanisme réactionnel

en obtenant une information quant à l'évolution des espèces adsorbées sur le matériau en même temps que la détection du flux de chaleur provenant de la surface du matériau.

Enfin, l'utilisation de la microscopie électronique à transmission haute résolution a révélé la structuration à grande échelle des particules élémentaires d'oxyde de cérium avec la mise en évidence de plans de surface privilégiés (011) et (001). Cependant, la caractérisation du catalyseur Au/CeO_2 s'est révélée plus délicate sans pouvoir obtenir les informations souhaitées telles que l'estimation de la dispersion du métal sur le support ou encore la taille de ces particules.

Des caractérisations complémentaires telles que des mesures par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X [33] permettront de révéler le degré d'oxydation des particules d'or.

La microscopie électronique environnementale pourrait, de plus, être d'un intérêt particulier pour pouvoir suivre directement au cours de la réaction d'oxydation les éventuelles modifications des particules métalliques ou du support lui-même.

Bibliographie

[1] Henrik Topsoe. Developments in operando studies and in situ characterization of heterogeneous catalysts. *Journal of Catalysis*, 216(1-2) :155–164, 2003.

[2] E. D. Boyes and P. L. Gai. Environmental high resolution electron microscopy and applications to chemical science. *Ultramicroscopy*, 67(1-4) :219–232, 1997. 6th Conference on Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science JUN 04-07, 1996 OAK BROOK, IL.

[3] T. W. Hansen, J. B. Wagner, P. L. Hansen, S. Dahl, H. Topsoe, and C. J. H. Jacobsen. Atomic-resolution in situ transmission electron microscopy of a promoter of a heterogeneous catalyst. *Science*, 294(5546) :1508–1510, 2001.

[4] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, and H. Topsoe. Atom-resolved imaging of dynamic shape changes in supported copper nanocrystals. *Science*, 295(5562) :2053–2055, 2002.

[5] M. Olga Guerrero-Perez and Miguel A. Banares. From conventional in situ to operando studies in raman spectroscopy. *Catalysis Today*, 113(1-2) :48–57, 2006.

[6] S. Ivanova, C. Petit, and V. Pitchon. Application of heterogeneous gold catalysis with increased durability : Oxidation of co and hydrocarbons at low temperature. *Gold Bulletin*, 39(1) :3–8, 2006.

[7] Keramida.Vg and W. B. White. Raman-spectra of oxides with fluorite structure. *Journal of Chemical Physics*, 59(3) :1561–1562, 1973. J. Chem. Phys. ISI Document Delivery No. : Q5456 Times Cited : 83 Cited Reference Count : 13 AMER INST PHYSICS WOODBURY.

[8] J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zheng, S. W. Chan, and I. P. Herman. Size-dependent properties of ceo2-y nanoparticles as studied by raman scattering. *Physical Review B*, 64(24) :8, 2001. Phys. Rev. B ISI Document Delivery No. : 508HK Times Cited : 164 Cited Reference Count : 29 AMERICAN PHYSICAL SOC COLLEGE PK.

[9] R. Q. Long, Y. P. Huang, and H. L. Wan. Surface oxygen species over cerium oxide and their reactivities with methane and ethane by means of in situ confocal microprobe raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28(1) :29–32, 1997.

[10] R. Q. Long and H. L. Wan. In situ confocal microprobe raman spectroscopy study of ceo2/baf2 catalyst for the oxidative coupling of methane. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 93(2) :355–358, 1997.

[11] V. V. Pushkarev, V. I. Kovalchuk, and J. L. d'Itri. Probing defect sites on the ceo2 surface with dioxygen. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(17) :5341–5348, 2004.

[12] J. Guzman, S. Carrettin, and A. Corma. Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during co oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline ceo2. *Journal of the American Chemical Society*, 127(10) :3286–3287, 2005.

[13] W. H. Bragg and W. L. Bragg. The reflection of x-rays by crystals. *Proc. R. Soc. London*, 88 :428–438, 1913.

[14] A. L. Patterson. *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination ; Physical Review*, 56 :359–369, 1954.

[15] S. Tsunekawa, R. Sahara, Y. Kawazoe, and K. Ishikawa. Lattice relaxation of monosize ceo2-x nanocrystalline particles. *Applied Surface Science*, 152(1-2) :53–56, 1999.

[16] S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, and A. Kasuya. Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles. *Physical Review Letters*, 85(16) :3440–3443, 2000.

[17] R. D. Shannon and C. T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, B 25 :925, 1969. Part 5.

[18] W. H. Weber, K. C. Hass, and J. R. McBride. Raman-study of ceo2 - 2nd-order scattering, lattice-dynamics, and particle-size effects. *Physical Review B*, 48(1) :178–185, 1993.

[19] A. Nakajima, A. Yoshihara, and M. Ishigame. Defect-induced raman-spectra in doped ceo2. *Physical Review B*, 50(18) :13297–13307, 1994.

[20] G. W. Graham, W. H. Weber, C. R. Peters, and R. Usmen. Empirical-method for determining ceo2-particle size in catalysts by raman-spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 130(1) :310–313, 1991.

[21] J. Z. Shyu, W. H. Weber, and H. S. Gandhi. Surface characterization of alumina-supported ceria. *Journal of Physical Chemistry*, 92(17) :4964–4970, 1988.

[22] George Socrates. *Infrared and Raman Characteristic group frequencies*. Third edition edition, 2001.

[23] A. Trovarelli. Catalytic properties of ceria and ceo2-containing materials. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 38(4) :439–520, 1996.

[24] F. A. Kroger and H. J. Vink. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. In Frederick Seitz and Turnbull David, editors, *Solid State Physics*, volume Volume 3, pages 307–435. Academic Press, 1956.

[25] L. G. Appel, J. G. Eon, and M. Schmal. The co2-ceo2 interaction and its role in the ceo2 reactivity. *Catalysis Letters*, 56(4) :199–202, 1998.

[26] D. C. Sayle, S. A. Maicaneanu, and G. W. Watson. Atomistic models for ceo2(111), (110), and (100) nanoparticles, supported on yttrium-stabilized zirconia. *Journal of the American Chemical Society*, 124(38) :11429–11439, 2002.

[27] T. X. T. Sayle, S. C. Parker, and C. R. A. Catlow. The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide. *Surface Science*, 316(3) :329–336, 1994.

[28] M. Haruta. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, 36(1) :153–166, 1997. Workshop on Environmental Catalysis - The Role of IB Metals NOV 02-03, 1995 OSAKA NATL RES INST, IKEDA, JAPAN.

[29] J. R. Ferraro and K. Nakamoto. *Introductory Raman Spectroscopy*, 1994.

[30] F. Moreau, G. C. Bond, B. van der Linden, B. A. A. Silberova, and M. Makkee. Gold supported on mixed oxides for the oxidation of carbon monoxide. *Applied Catalysis a-General*, 347(2) :208–215, 2008.

[31] F. C. Meunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, W. Deng, and M. Flytzani-Stephanopoulos. Quantitative analysis of the reactivity of formate species seen by drifts over a au/ce(la)o2 water-gas shift catalyst : First unambiguous evidence of the minority role of formates as reaction intermediates. *Journal of Catalysis*, 247(2) :277–287, 2007.

[32] Severine Rousseau, Olivier Marie, Philippe Bazin, Marco Daturi, Stephane Verdier, and Virginie Harle. Investigation of methanol oxidation over au/catalysts using operando ir spectroscopy : Determination of the active sites, intermediate/spectator species, and reaction mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 132(31) :10832–10841, 2010.

[33] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M. V. Abrashev, R. Zanella, J. W. Sobczak, W. Lisowski, M. Kantcheva, G. Avdeev, and K. Petrov. Gold catalysts supported on ceria doped by rare earth metals for water gas shift reaction : Influence of the preparation method. *Applied Catalysis a-General*, 357(2) :159–169, 2009. Andreeva, D. Ivanov, I. Ilieva, L. Abrashev, M. V. Zanella, R. Sobczak, J. W. Lisowski, W. Kantcheva, M. Avdeev, G. Petrov, K.

Deuxième partie

La thermographie infrarouge : un outil de caractérisation des matériaux

Chapitre 4

Caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux par thermographie infrarouge

La connaissance des propriétés physico-chimiques des matériaux telles que la surface spécifique, l'acido-basicité ou encore la caractérisation de la mobilité des oxygènes structuraux est souvent nécessaire pour tenter de comprendre le mécanisme régissant la transformation catalytique et notamment évaluer l'interface solide/gaz. Ces différentes propriétés ainsi que les techniques actuellement disponibles pour leur caractérisation seront décrites plus précisément par la suite.

Néanmoins, il convient de noter que ces techniques sont souvent largement consommatrices de temps et peuvent être mal adaptées lors de l'étude où une stratégie haut débit a été choisie. Il a donc été proposé d'étudier le potentiel de l'utilisation de la thermographie infrarouge dans la caractérisation de ces propriétés physico-chimiques.

Nous décrirons les outils utilisés pour ces caractérisations, une analyse des profils thermiques obtenus sera effectuée pour permettre d'identifier les paramètres les plus pertinents et différentes études de cas seront présentées pour valider les outils développés.

4.1 Détermination de la surface spécifique d'un matériau

4.1.1 Introduction

La surface spécifique d'un matériau est très souvent reliée à la notion d'adsorption qui est essentielle dans la caractérisation de cette dernière. Ce phénomène physique est largement employé pour déterminer les aires spécifiques de différents matériaux, *i.e.* évaluer sa surface poreuse interne, qui nous l'avons vu dans les chapitres précédents, possède un rôle important dans la catalyse hétérogène. Le phénomène d'adsorption est le processus par lequel des molécules d'une phase gaz sont "accrochées" par la surface d'un solide à

son contact. Il sera nettement marqué dans le cas des solides montrant une aire spécifique élevée. Ce phénomène d'adsorption physique atteint rapidement un équilibre dépendant de la température et de la concentration des molécules dans la phase fluide. C'est un processus exothermique dont l'enthalpie d'adsorption est de l'ordre de grandeur des chaleurs de liquéfaction (quelques dizaines de kilojoules par moles). Cette faible énergie d'adsorption ainsi que la faible sélectivité des absorbants prouvent que les forces mises en jeu peuvent être comparées à celles présentes dans les liquides ou dans les gaz, ce sont les forces de type Van der Waals. Elles peuvent se décomposer en trois types : les forces de Keesom (responsables de l'orientation des molécules), les forces de Debye (forces de polarisation) et les forces de dispersion de London (fluctuations de densité électronique).

La physisorption se distingue nettement de la chimisorption, qui est un phénomène activé où une affinité chimique spécifique est présente entre la molécule sonde et la surface du solide. Les énergies mises en jeu se trouvent ainsi bien plus fortes que dans le cas de la physisorption.

Différents modèles d'adsorption basés soit sur la considération des molécules adsorbées comme des unités de surface [1, 2] ou soit sur la considération des phénomènes interfaciaux [3, 4] ont été développés au début du vingtième siècle. Concernant la première approche, Langmuir définit l'hypothèse de l'adsorption monomoléculaire, où les molécules adsorbées adhèrent à la surface du solide jusqu'à la formation d'une seule couche recouvrant totalement cette surface. Le tracé de l'isotherme d'adsorption consistant à reporter le volume de gaz adsorbé en fonction du rapport $\mathrm{P/P_0}$ (avec $\mathrm{P_0}$ la pression de vapeur saturante du gaz) montre dans ce cas une saturation attribuée à l'impossibilité d'adsorption au dessus de la première couche. Il est ainsi possible d'en déduire le nombre n de molécules adsorbées à la surface et donc la surface spécifique en considérant la relation suivante :

$$S_{\text{spécifique}} = \frac{n * a}{m} \tag{4.1}$$

avec a la surface occupée par une molécule et m la masse totale du solide.

Brunauer, Emmet et Teller ont perfectionné cette approche en considérant la présence permanente de couches polymoléculaires à la surface du matériau et sont arrivés à l'équation largement répandue de nos jours par suite de sa très bonne reproductibilité :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{cV_m}\left[1 + (c-1)\frac{P}{P_0}\right] \tag{4.2}$$

avec V_m, le volume correspond à la couverture totale de la surface par une couche monomoléculaire et le terme c défini comme la constante BET.

Il suffit ainsi de tracer $P/(V(P_0 - P))$ en fonction de P/P_0 afin de déterminer le terme V_m permettant de déterminer la valeur de la surface spécifique du matériau en utilisant l'équation 4.1.

Concernant l'approche considérant les phénomènes interfaciaux, Harkins et Jura proposent d'utiliser l'équation de Gibbs basée sur l'abaissement de la tension superficielle γ lorsqu'une molécule de gaz vient s'adsorber sur le matériau, ceci peut se traduire par

l'équation suivante :

$$\frac{V}{S_{\text{spécifique}} v} = -\frac{P}{RT}\left(\frac{d\gamma}{dP}\right)_T \tag{4.3}$$

avec V le volume de gaz adsorbé sur le solide, v le volume moléculaire normal (22 400 cm^3), $S_{\text{spécifique}}$ la surface totale du solide. La phase adsorbée sur un solide est considérée comme une phase bidimensionnelle condensée de type film, l'équation d'état peut ainsi s'écrire sous la forme :

$$\pi - a\sigma \Leftrightarrow log(\frac{P}{P_0}) \cong B - A/V^2,\ A = kS^2_{\text{spécifique}} \tag{4.4}$$

avec σ la surface moyenne par molécule et V le volume adsorbé. Ainsi la pente varie comme le carré de l'aire spécifique.

De plus, la présence de pores de différentes formes conduit à la modification des isothermes d'adsorption qui ont été classés suivant cinq types par Brunauer *et al* [5] et sont présentés dans la figure 4.1. Le type I aussi appelé type Langmuir correspond aux solides non poreux ou à micropores de très faibles diamètres ($d < 25$ Å). Le type II très souvent rencontré correspond aux solides présentant des macropores de diamètres supérieurs à 200 Å, l'adsorption multimoléculaire est présente dans ce cas et la chaleur d'adsorption de la première couche monomoléculaire E_1 est supérieure à la chaleur de liquéfaction du gaz E_L ($E_1 > E_L$). Dans le cas du type III, l'interaction entre les molécules de gaz entre elles est plus importante que celle avec la surface du solide ($E_1 < E_L$), ce comportement est cependant rarement observé. Dans le type IV et V, un palier correspondant à une saturation partielle est observé, il est souvent rencontré dans le cas des solides présentant des pores de dimensions intermédiaires entre les micropores et les macropores, *i.e.* entre 25 Å et 200 Å.

Dans ces deux derniers cas, un phénomène d'hystérésis est observé entre l'isotherme d'adsorption tracée en augmentant la pression jusqu'à $P/P_0 = 1$ et celle obtenue en diminuant la pression. Cette observation peut s'expliquer par la forme des pores se présentant sous forme de bouteilles, le rayon au fond de la cavité étant inférieur à celui du col, la condensation commence à une pression P_1. Lors de la redescente en pression, le liquide s'évapore avec une valeur $P_2 < P_1$ parce que $r_2 < r_1$ [6] et que le rayon de courbure du liquide est voisin de celui du pore.

La partie basse pression de ces isothermes permet de mesurer la surface spécifique des matériaux (basée sur les modèles proposés par Brunauer, Emmet et Teller) tandis que la partie haute fournit des informations sur la structure poreuse du solide.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'estimation de l'aire d'une molécule est une donnée importante dans les modèles de types Langmuir ou BET, elle peut être aisément déterminée par l'utilisation d'un modèle sphérique [7, 8] :

$$\sigma_a = 1.091 \times 10^{16}\left(\frac{M}{\rho.N}\right)^{2/3} \tag{4.5}$$

avec N le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), ρ la masse volumique de l'adsorbat exprimée en g.cm^{-3} et M la masse molaire de l'adsordat (en g.mol^{-1}).

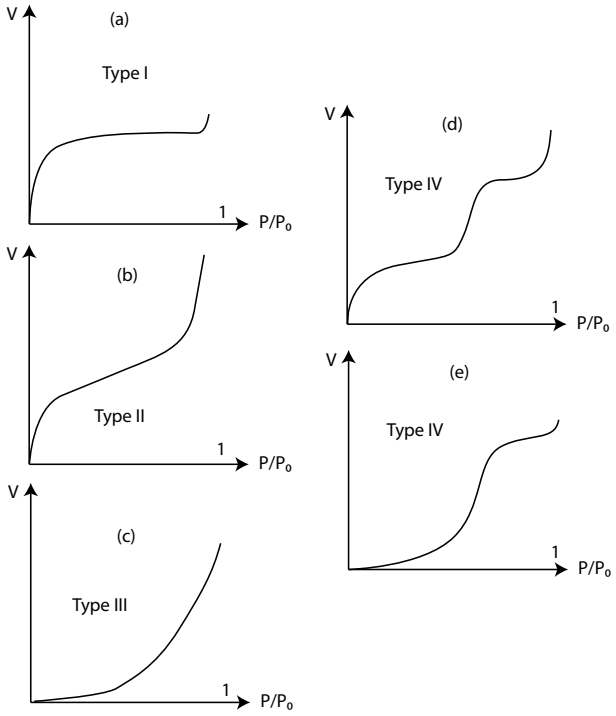


FIGURE 4.1 – Les cinq types d'isotherme d'adsorption de Van der Waals (de [5]).

Dans notre cas, les propriétés d'adsorption/désorption sont caractérisées par thermographie infrarouge où les réponses thermiques associées à ces phénomènes sont utilisées pour tenter d'en extraire les informations caractéristiques du matériau. L'isopropanol choisie comme molécule "modèle" des COVs est, de nouveau, utilisée pour caractériser ces phénomènes d'adsorption. Les faibles énergies mises en jeu durant ces processus nous ont amené à réaliser une étude paramétrique de faisabilité pour identifier les paramètres pouvant thermiquement avoir une incidence sur la réponse thermique obtenue dans le but d'obtenir le meilleur rapport signal/bruit possible.

4.1.2 Partie expérimentale

De la même façon que pour la caractérisation de la réactivité des catalyseurs présentée dans le chapitre 2, le système développé est ouvert, *i.e.* en contact direct avec l'air atmosphérique. Les rayonnements thermiques provenant de la surface à caractériser et ceux de l'atmosphère ambiante seront les sources principales détectées par la caméra thermique (Thermovision A20M, *FLIR System*). Les fluctuations de la température de la pièce sont éliminées grâce à la réalisation de mesures différentielles. Pour cela, deux puits sont considérés pour la mesure : un puits "échantillon" où les cycles d'adsorption/désorption d'une molécule gazeuse sont effectuées et un considéré comme "référence" où aucun gaz n'est injecté. La différence de la température des deux puits est ainsi mesurée au cours du

temps.

Des cartouches filtrantes en polypropylène sont détournées de leur fonction principale pour être utilisées comme cellules de caractérisation afin d'évaluer l'interaction d'une molécule gazeuse avec un matériau poreux (figure 4.2).

Des cycles successifs alternant l'injection d'i-PrOH+N_2 et d'N_2 sont effectués pendant des périodes contrôlées (quelques centaines de secondes). Le pourcentage molaire typique d'i-PrOH dans N_2 est d'environ 8.7 % (valeurs déterminées d'après l'équation d'Antoine). Le basculement des électrovannes ainsi que le temps d'injection sont entièrement automatisés via une interface *Labview*. Il convient de souligner que le nombre d'échantillons pouvant être caractérisés en une seule expérience sera limité par le champ de la caméra thermique. La quantité nécessaire pour chaque échantillon à caractériser est fixée à 20 mg après optimisation de ce paramètre pour obtenir le meilleur rapport signal/bruit.

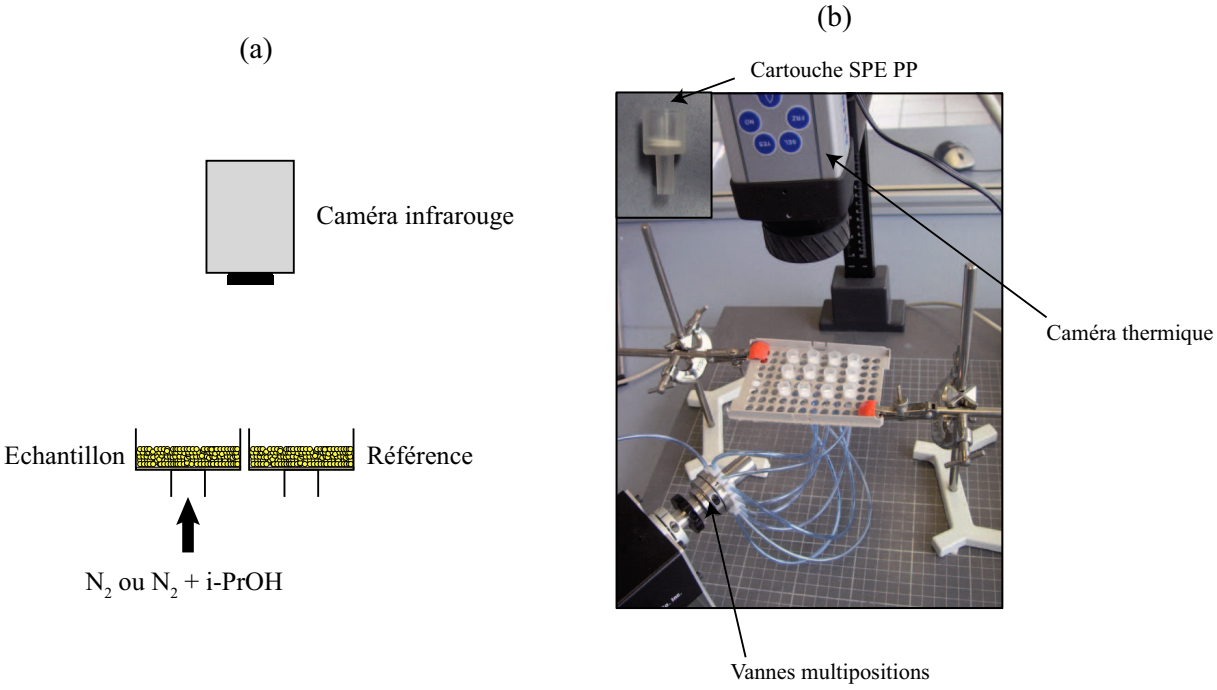


FIGURE 4.2 – (a) Schéma du dispositif de caractérisation de la surface interne de matériau basée sur la chaleur d'adsorption et (b) Image du dispositif.

4.1.3 Résultats

4.1.3.1 Description du profil thermique obtenu

Description générale du profil thermique - Le profil thermique obtenu après la réalisation d'injection alternant un flux d'azote et un flux composé d'azote et d'isopropanol (tous les deux fixés à un débit volumique de 50 ml/min) est présenté dans la figure 4.3,

le matériau utilisé dans cette expérimentation est une silice de 154 m^2/g. La première injection d'N_2 conduit à l'apparition d'un phénomène endothermique s'expliquant par la désorption de molécules pré-adsorbées à la surface du matériau. Ayant conscience des propriétés hydrophiles de la silice précipitée, cette endothermie peut être reliée directement à la désorption des molécules d'eau. La vitesse de désorption v_d étant proportionnelle au nombre de molécules d'eau adsorbées :

$$v_d = b\theta$$

où b varie comme $exp(-E/RT)$ avec E la chaleur d'adsorption par mole et θ correspond au taux de recouvrement de molécules adsorbées. La vitesse de désorption est donc nulle lorsque $\theta = 0$. Une remontée progressive en température du système avec une vitesse qui diminue au cours du temps est ensuite observée pour retrouver une état d'équilibre énergétique. La basculement sous le mélange gazeux N_2+i-PrOH conduit à l'apparition d'une forte augmentation de température due à l'adsorption des molécules d'isopropanol sur la silice jusqu'à atteindre un maximum. Cette exotherme peut s'expliquer en utilisant simplement la loi de Gibbs, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Sachant que le système après la désorption d'une certaine quantité de molécules d'eau à la surface est dans un état énergétique plus élevé, il veut tendre à diminuer cette énergie, ainsi $\Delta G < 0$. De plus, l'adsorption de molécules d'isopropanol crée un certain ordre à la surface du matériau ($\Delta S < 0$), par conséquent, la valeur de l'enthalpie d'adsorption ΔH doit nécessairement être inférieure à zéro. Concernant la vitesse d'adsorption, elle varie comme $v_a = a$[i-PrOH]$(1 - \theta)$ avec [i-PrOH] la concentration en i-PrOH, ainsi aux premiers instants de l'injection ($\theta \approx 0$), la vitesse d'adsorption est maximale. Au fur et à mesure que le recouvrement augmente, la vitesse diminue. Une redescente en température est observée correspondant à la remise en équilibre du système semblant aussi orchestrée par un transfert de chaleur provenant du flux gazeux (convection forcée). Pour cela, la variation du débit volumique et de la quantité d'i-PrOH dans le flux gazeux est étudiée et sera présenté ultérieurement.

Extraction des paramètres décrivant le profil thermique - L'expérience étant réalisée à température ambiante ($T \approx 23$ °C), il semble donc raisonnable de penser que le processus de chimisorption est prépondérant devant l'adsorption physique. L'état énergétique à la surface se trouve modifié après la désorption partielle de molécules d'eau, la première adsorption d'isopropanol est ainsi favorisée. Les paramètres décrivant le profil thermique sont extraits à l'aide d'une routine Matlab développée pour l'occasion, la valeur de ces paramètres est reportée dans le tableau 4.1 :

En comparant les rapports des aires d'adsorption et des aires de désorption obtenus lors du premier cycle avec les suivants, nous constatons qu'une partie des molécules d'i-PrOH est chimisorbée à la surface de la silice de façon irréversible (Aire(ads)/Aire(des) = 1.7 contre 1.3 ± 0.1). En revanche, ce rapport reste quasiment inchangé lorsque les 6 derniers cycles sont considérés, l'adsorption semble donc ensuite entièrement réversible. De plus, il est à noter que, quel que soit le cycle considéré, l'aire du pic de désorption reste quasiment constant (101 ± 7 °C.s) suggérant que la même quantité d'isopropanol est désorbée lors de chaque cycle.

Cycle	**Aire(ads)(°C.s)**	**Aire(des)(°C.s)**	$\frac{Aire(ads)}{Aire(des)}$	$T_{\mathbf{max}}$**(ads)-**$T_{\mathbf{max}}$**(des)(°C)**
1	193	112	1.72	5.36
2	135	107	1.26	4.10
3	141	98	1.44	3.94
4	125	91	1.37	3.88
5	110	97	1.13	3.89
6	125	97	1.29	3.93
7	129	105	1.23	3.88

TABLE 4.1 – Valeurs des différents paramètres pris en compte au cours des cycles d'adsorption/désorption d'i-PrOH sur silice

En résumé, deux étapes dans l'adsorption semblent être présentes et nous conduisent à l'interprétation suivante :

Le premier cycle d'adsorption fait intervenir deux phénomènes : une partie des molécules d'i-PrOH est irréversiblement adsorbée tandis que l'autre partie peut être facilement désorbée. En effet, les énergies mises en jeu lors de l'adsorption des premières molécules d'i-PrOH sur la surface sont nettement plus élevées, la surface se trouvant dans un état énergétique favorable à l'adsorption après la désorption de molécules d'eau à la surface. Un deuxième type d'interaction s'installe ensuite avec de plus faibles énergies de surface mises en jeu, les molécules d'i-PrOH déjà adsorbées ont rendu la surface du solide énergétiquement plus stable. Les molécules d'i-PrOH peuvent être désorbées lors de l'injection du flux d'azote. C'est à partir de là que seul le processus réversible est présent comme en témoigne les six derniers cycles d'adsorption/désorption effectués.

Pertes thermiques par convection forcée du système - Des cycles d'adsorption/désorption ont été effectués en faisant varier soit le débit volumique avec un pourcentage d'isopropanol constant dans le flux gazeux (figure 4.4a), soit la concentration d'isopropanol à débit volumique constant (figure 4.4b). Les résultats présentés dans la figure 4.4b confirme que la vitesse d'adsorption augmente proportionnellement avec la concentration en i-PrOH ($v_a = a$[i-PrOH]$(1-\theta)$). De plus, la variation du débit du mélange gazeux modifie le taux de recouvrement par unité de temps, la vitesse d'adsorption (pente à l'origine) augmente avec la vitesse de recouvrement (figure 4.4a).

Maintenant, focalisons nous sur la redescente en température observée sur chacun des profils afin de comprendre son origine. Si ce refroidissement est dû simplement aux pertes thermiques par convection forcée, *i.e.* par le balayage constant du matériau par le flux gazeux, la vitesse de refroidissement doit varier comme suit :

$$\frac{dT(t)}{dt} = -K_{\text{conv}} \times (T - T_{\text{F}}) \tag{4.6}$$

avec K_{conv} le coefficient de convection exprimée en s^{-1}, T_F la température du flux et T la température de la surface du matériau exprimées en °C. La solution analytique de cette

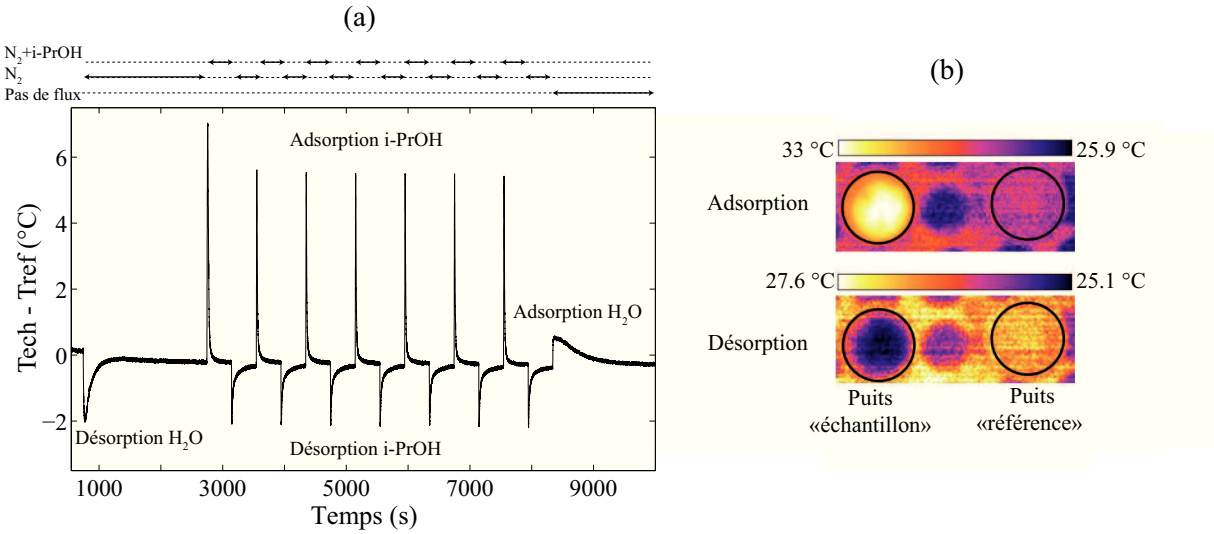


FIGURE 4.3 – (a) Profils thermiques obtenus après injections alternées de deux flux gazeux : N_2 et N_2+i-PrOH. (b) Images thermiques pendant adsorption et désorption de l'i-PrOH.

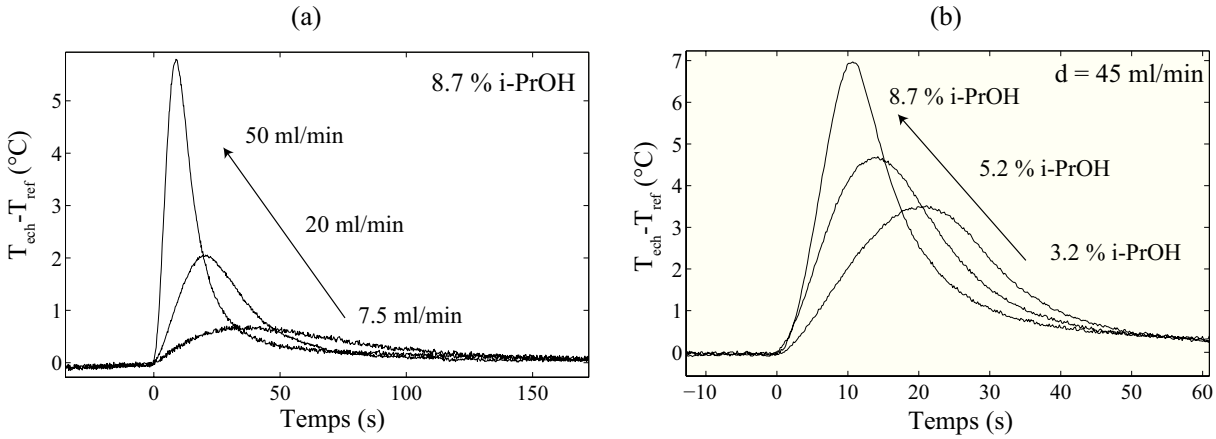


FIGURE 4.4 – (a) Profils thermiques obtenus lors de l'adsorption d'i-PrOH (8.7 %mol) à différents débits : 7.5, 20, 40 ml/min. (b) Profils thermiques obtenus lors de l'adsorption à débit constant à différentes concentrations en i-PrOH (3.2, 5.2 et 8.7 %mol).

équation est donc :

$$\frac{T(t) - T_{\mathrm{F}}}{T_0 - T_{\mathrm{F}}} = \exp(-K_{\mathrm{conv}} t) \tag{4.7}$$

avec T_0 la température correspondant au maximum du pic d'adsorption. La figure 4.5 représentant le logarithme de la différence de température $T(t) - T_{\mathrm{F}}$ en fonction du temps permet d'estimer les coefficients de convection K_{conv} pour chaque profil par simple détermination

du coefficient directeur de la droite a. Nous observons, dans la deuxième partie du profil thermique (pointillés dans figure 4.5a), que le coefficient a varie avec le débit (figure 4.5b) et non pas avec la concentration en i-PrOH (figure 4.5c) confirmant que cette deuxième partie du profil thermique est directement reliée aux pertes thermiques par convection forcée.

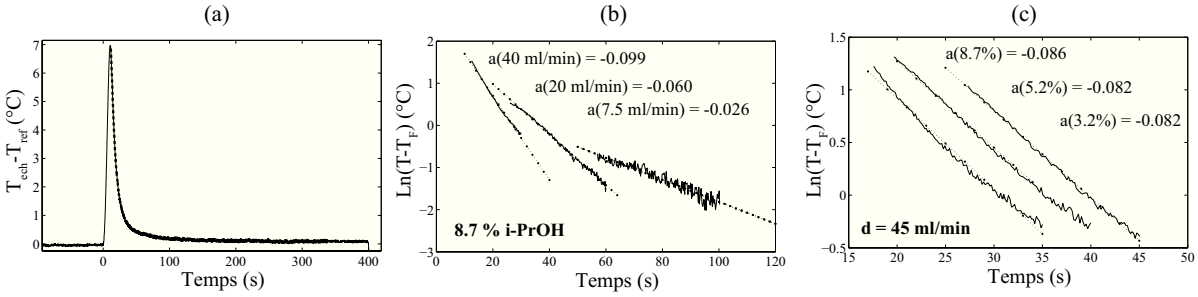


FIGURE 4.5 – (a) Partie du profil thermique utilisé pour estimer le coefficient de convection (en pointillés). Estimation des pertes thermiques K_{conv} pour (b) les trois débits 7.5, 20 et 40 ml/min et (c) pour différentes concentrations en i-PrOH (3.2, 5.2 et 8.7%mol).

4.1.3.2 Corrélation entre la surface BET et la mesure thermographique

Afin d'étudier la faisabilité de cette méthode thermographique dans la caractérisation de la surface spécifique, deux types de matériaux sont sélectionnés : la cérine et la silice. Elles se trouvent sous forme de poudre dont la taille des particules est approximativement de 200 µm. Le tableau 4.2 présente la surface spécifique mesurée par BET des différents oxydes à disposition (fournis par Rhodia).

TABLE 4.2 – Matériaux caractérisés par la méthode thermographique.

Matériau	**Surface spécifique BET (m^2/g)**
CeO_2	32
	50
	96
	113
	149
SiO_2	110.2
	150
	154
	198
	210

Sept cycles d'adsorption/désorption sont effectués sur chacun des matériaux, les débits volumiques des flux gazeux d'N_2 et d'N_2+i-PrOH sont fixés à 40 ml/min. Une seule expérimentation est réalisée pour chaque famille de matériau. La rangée de puits considérés comme "échantillons" est connectée au flux gazeux et la seconde correspondant aux puits "référence" n'est pas alimentée en gaz. La différence entre la température moyenne du puits "échantillon" et celle du puits "référence" est enregistrée au cours du temps. La série de cycles d'adsorption/désorption est effectuée séquentiellement sur chacun des matériaux.

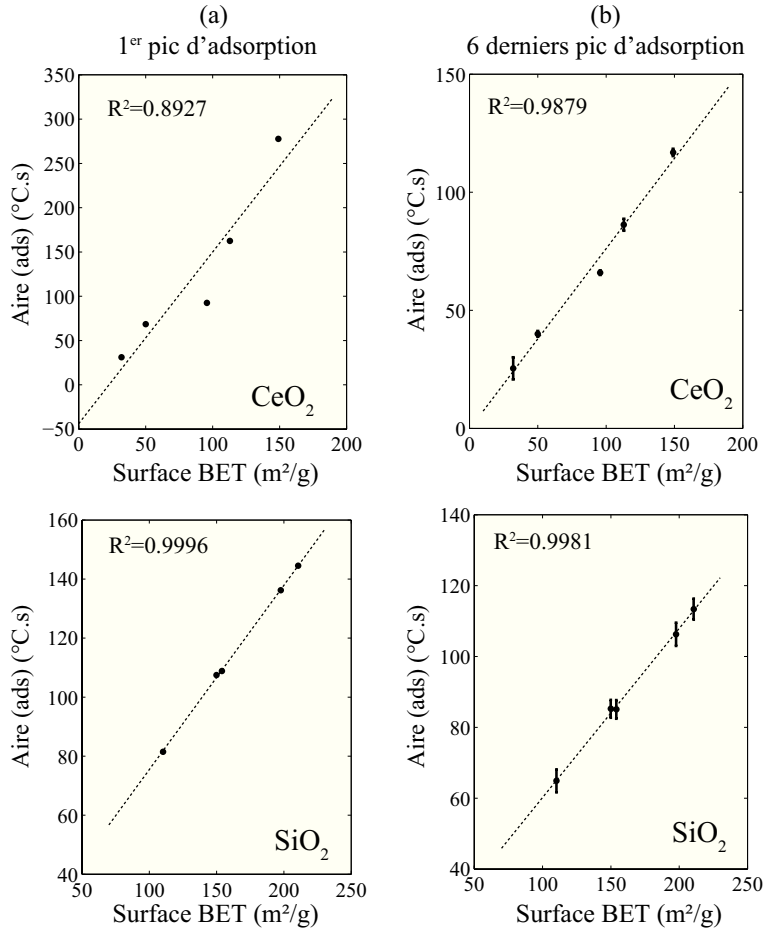


FIGURE 4.6 – Corrélation entre l'aire du pic d'adsorption mesurée par thermographie infrarouge et la surface BET dans le cas de la silice et de la cérine en différenciant le premier pic d'adsorption (a) des autres pics d'adsorption (b).

La figure 4.6 montre la corrélation existante entre l'aire du pic d'adsorption mesurée par thermographie infrarouge et l'aire spécifique mesurée par BET et ceci pour les deux familles d'oxydes. Une différenciation entre la mesure de l'aire du premier pic d'adsorption et les suivantes est effectuée après avoir identifié les deux processus distincts mis en jeu (voir précédemment). Une variation linéaire entre ces deux paramètres est observée sug-

gérant, dans les deux cas, la présence d'une adsorption de type Langmuir, *i.e.* formation d'une couche monomoléculaire et ceci semble en bon accord avec l'hypothèse énoncée précédemment. Cette mesure thermique nous autorise donc à mesurer la surface spécifique d'échantillons se trouvant sous forme de poudre. Cependant, un étalonnage préalable est nécessaire en mesurant le signal thermique de solides poreux dont la surface spécifique est déjà parfaitement connue.

De façon très schématique, nous pouvons donc proposer une hypothèse de mécanisme d'adsorption ressemblant à celle présentée dans la figure 4.7. Le premier cycle d'adsorption fait intervenir deux processus : un processus irréversible et un processus réversible tandis qu'à partir du second, seul le processus réversible est présent. Dans les deux cas de figure (considération du 1er cycle ou des suivants), la valeur de la surface spécifique peut être facilement extraite thermiquement car le processus régissant l'adsorption fait fortement penser à un processus de type Langmuir.

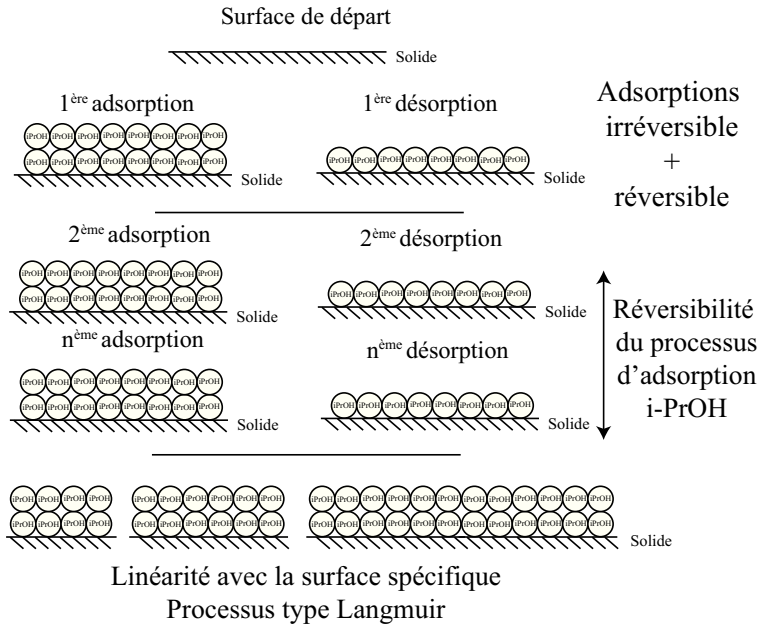


FIGURE 4.7 – Hypothèses d'adsorption de l'i-PrOH sur support oxyde type SiO_2.

Effet de la granulométrie du matériau - Précédemment, les différents matériaux caractérisés se trouvaient sous forme de grains d'une distribution relativement étroite et homogène entre les échantillons ($d_{\text{moyen}} = 238 \pm 30$ µm dans le cas des silices). Essayons maintenant d'étudier l'influence de ce paramètre sur la réponse thermique obtenue. Pour cela, deux silices de surface spécifique identique mais de granulométrie différente sont caractérisées : la première possède une surface spécifique comprise entre 153 et 156 m^2/g avec une taille moyenne de grain de 20.8 µm tandis que la seconde offre une surface accessible de 154 m^2/g avec cette fois une granulométrie moyenne de 297.5 µm. La pulvérulence de la première

silice nous a amené à modifier légèrement les conditions opératoires, ainsi la prise d'essai est fixée à 10 mg avec un débit gazeux de 50 ml/min.

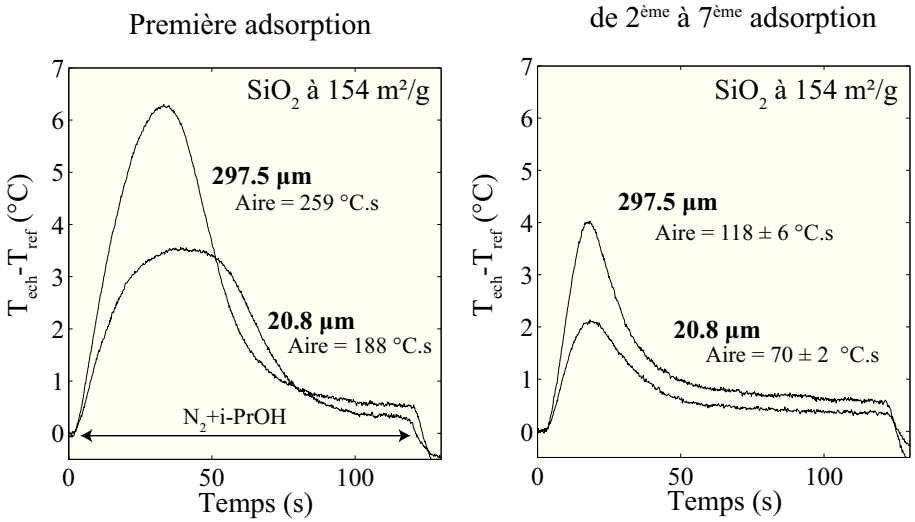


FIGURE 4.8 – Profils thermiques d'adsorption obtenus pour deux silices à même surface spécifique mais à granulométrie différente dans le cas de la première adsorption (a) et dans le cas des suivantes (b).

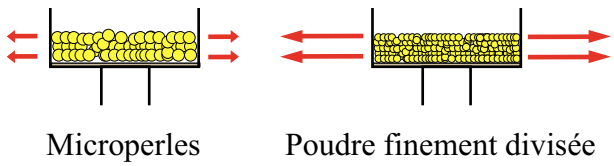


FIGURE 4.9 – Effet de la granulométrie sur la réponse thermique.

Les profils thermiques obtenus sont présentés dans la figure 4.8 et montrent clairement l'importance de la taille des grains dans cette caractérisation thermique. Que ce soit pendant la première ou les adsorptions suivantes, une diminution de l'aire du pic d'adsorption est remarquée lorsque la taille des grains se trouve réduite. Dans le cas de la première adsorption, un élargissement significatif du pic est observé suggérant qu'un phénomène de diffusion thermique peut avoir lieu. Lors des cycles d'adsorption suivants, ce phénomène existe mais il est moins prononcé. Par conséquent, ceci nous amène à penser que la diminution de la taille des grains induit une augmentation du nombre de points de contact entre les grains du matériau, la diffusivité thermique se trouve ainsi modifiée. Lorsque l'adsorption de la molécule sonde se produit à la surface du grain, la chaleur associée à ce processus d'adsorption (exothermique) diffuse plus rapidement et facilement par conduction thermique sur toute la surface globale du matériau à cause du nombre élevé de points

de contact entre les particules micrométriques. Le signal thermique est donc fortement diminué par rapport à un matériau dont la taille des grain est nettement supérieure. La figure 4.9 illustre l'hypothèse émise précédemment et permet de se rendre compte de la dépendance du signal thermique avec la taille des grains.

Caractérisation de la surface de catalyseurs d'oxydation - La technique thermique développée est ensuite utilisée pour caractériser la surface de différents catalyseurs utilisés pour l'oxydation des composés organiques volatils (COVs). L'évolution de la surface spécifique de catalyseurs à base d'or déposé sur oxyde de cérium à grande surface spécifique (149 m^2/g) par déposition-précipitation est étudiée (méthode décrite dans le chapitre 2). Un chargement théorique de 0.5 % en or est fixé, la solution métallique d'acide tétrachloroaurique, tri-hydraté à 2 g/L est ajusté à un pH de 8.0. Trois cycles de lavage à l'ammoniaque à pH=11 sont effectués après la déposition-précipitation, ils sont ensuite séchés et calcinés à 350 °C ou à 950 °C pendant deux heures avec une rampe en température de 5 °C/min.

La thermographie infrarouge est aussi utilisée pour évaluer la réactivité des catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation de l'i-PrOH en présence d'air à une température de 210 °C et pour une vitesse volumique horaire (VVH) fixée à 45 000 h^{-1}. Les propriétés de surface des deux échantillons sont finalement déterminées en utilisant le protocole de mesure de surface spécifique décrit précédemment, les flux gazeux N_2 et N_2+i-PrOH sont fixés à 50 ml/min. Les résultats reliés à la réactivité des catalyseurs sont présentés dans la figure 4.10a tandis que ceux permettant l'estimation de la surface spécifique des matériaux sont proposés dans la figure 4.10b.

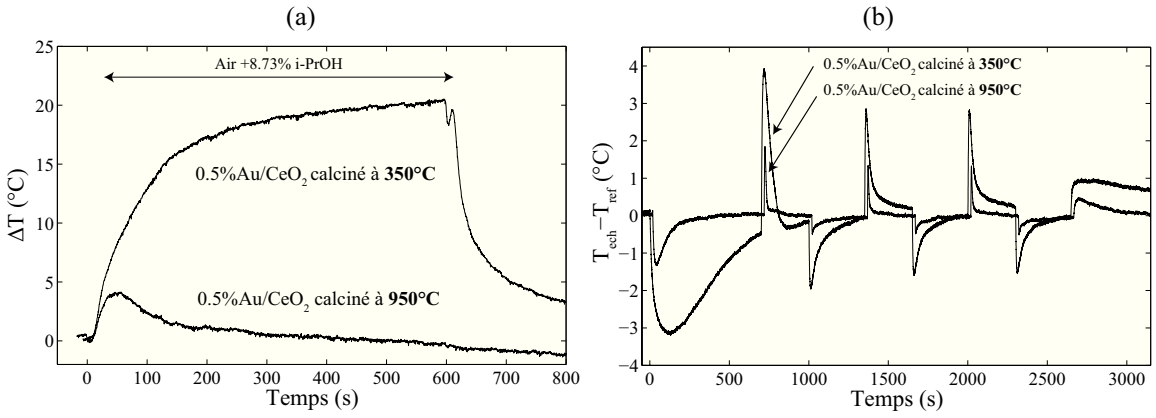


FIGURE 4.10 – (a) Profils thermiques obtenus pour les deux catalyseurs à T = 210 °C et un flux d'"Air+8.7%i-PrOH. (b) Cycles d'adsorption/désorption obtenus pour les deux catalyseurs à température ambiante.

Une calcination à 950 °C à la fin de la déposition-précipitation montre un diminution importante de l'activité du catalyseur, le profil thermique montre un maximum de température après seulement cinquante secondes sous flux réactif puis une diminution progressive de la température de la surface du catalyseur. Ceci démontre l'incapacité du

matériau à oxyder les molécules venant s'adsorber à la surface. La réaction d'oxydation de l'isopropanol étant principalement réalisée grâce aux oxygènes de surface du catalyseur (voir chapitre 3), la calcination à une température de 950 °C a un effet dramatique sur la population d'oxygènes accessibles de la cérine [9].

De plus, lors de l'analyse de la surface spécifique par la méthode thermographique développée, les surfaces des pics thermiques d'adsorption et de désorption sont nettement inférieures dans le cas du catalyseur calciné à 950 °C (figure 4.10b) suggérant un frittage important des particules de cérine.

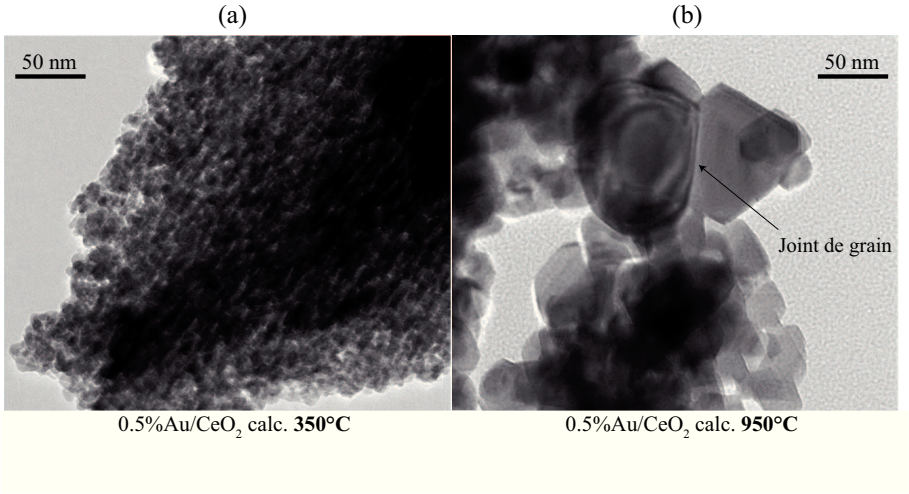


FIGURE 4.11 – Clichés de microscopie électronique à transmission obtenus dans le cas du catalyseur calciné à (a) 350 °C et à (b) 950 °C.

Pour confirmer cette affirmation, les échantillons Au/CeO_2 sont caractérisés par microscopie électronique à transmission (MET), l'appareil utilisé est un JEOL 2200 FS équipé d'un canon à émission par effet de champ procédant à 200 kV. Les clichés de microscopie sont obtenus à l'aide d'une caméra CCD 2048 x 2048 pixels. Les échantillons sont préparés simplement par mise en suspension dans un solvant alcoolique sous ultra-sons, une goutte de cette suspension est ensuite déposée sur une grille en argent couverte d'un film de carbone. Les clichés obtenus sont présentés dans la figure 4.11 et permettent d'identifier clairement la présence d'un frittage important des particules de cérine, la calcination à 950 °C conduit à la formation d'objets d'environ 25 nm de diamètre en moyenne tandis qu'après calcination à 350 °C, les objets sont d'une taille d'environ 5 nm de diamètre.

L'influence de la valeur de la fraction massique théorique en or $x(\%) = m_{\mathrm{Au}}/m_{\mathrm{CeO_2}}{}^{*}100$ sur la surface spécifique est étudiée avec $x(\%) = \{0, 0.3, 0.7, 1.1, 1.3, 1.9\}$. les catalyseurs sont aussi préparés par déposition-précipitation. Dans tous les cas, la température de calcination est fixée à 350 °C. La surface de chaque matériau préparé est caractérisée de la même manière que précédemment. Trois cycles d'adsorption/désortpion sont réalisés, les moyennes des aires d'adsorption pour le premier et les deux derniers cycles d'adsorption

sont mesurées et tracées en fonction du pourcentage massique théorique en or (figure 4.12). Une diminution progressive de l'aire d'adsorption est observée avec l'augmentation du chargement en or. Le dépôt de particules d'or semble donc diminuer la surface spécifique du matériau. En revanche, cette diminution n'est pas complétement linéaire, elle pourrait donc donner indirectement quelques informations sur la qualité de la préparation, et notamment en terme de dispersion du métal à la surface de l'oxyde de cérium. En effet, une légère stabilité de la valeur de l'aire d'adsorption semble apparaitre pour les catalyseurs chargés entre 0.7 % et 1.3 %. Ceci suggere une plus faible influence des particules d'or sur la surface spécifique et donc probablement une dispersion maintenue pour ces quantités d'or déposées.

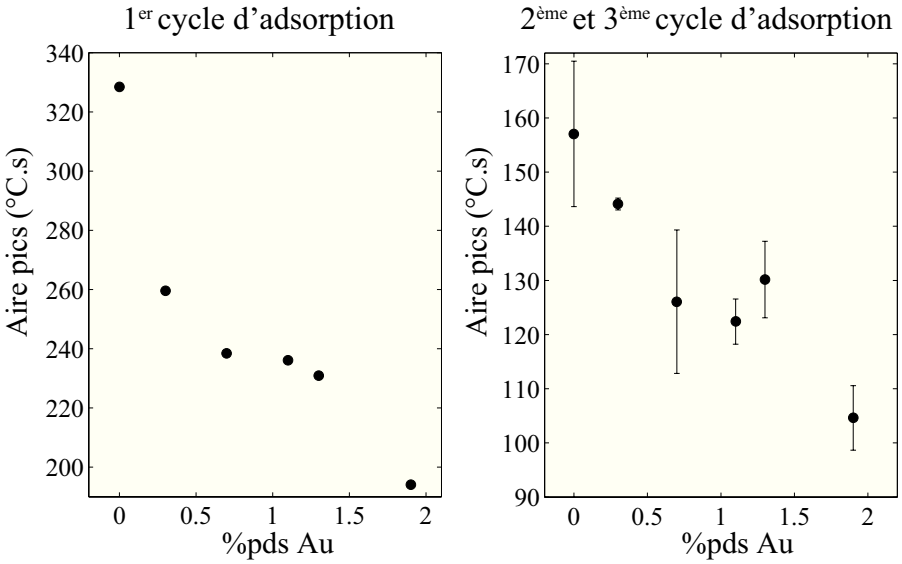


FIGURE 4.12 – Variation de l'aire d'adsorption en fonction de la fraction massique en or pour le premier et les deux derniers cycles d'adsorption.

La figure 4.13 présente les profils thermiques obtenus relatifs aux différents catalyseurs de chargement théorique croissant en or lorsque le flux gazeux est stoppé après la réalisation des cycles d'adsorption/désorption. L'exotherme observé à partir de cet instant donné est attribué dans un premier temps à la reprise en eau du matériau. Le caractère hydrophile des particules d'or, malgré de nombreuses controverses, a été mis en évidence à la suite des travaux de Smith *et al.* [10] ainsi que Gaines *et al.* [11] par mesure de l'angle de contact d'une gouttelette d'eau déposée sur la surface en or préalablement nettoyée par balayage sous argon dans des conditions d'ultra-vide.

Cependant, la cinétique d'adsorption étant nettement différente lorsque la surface commence à être chargée en or suggère qu'un processus chimique peut aussi être présent. En effet, le chargement en or pourrait modifier la nature des liaisons hydroxyles en surface ou encore leur acido-basicité conférant ainsi une interaction privilégiée avec les molécules d'eau venant s'adsorber.

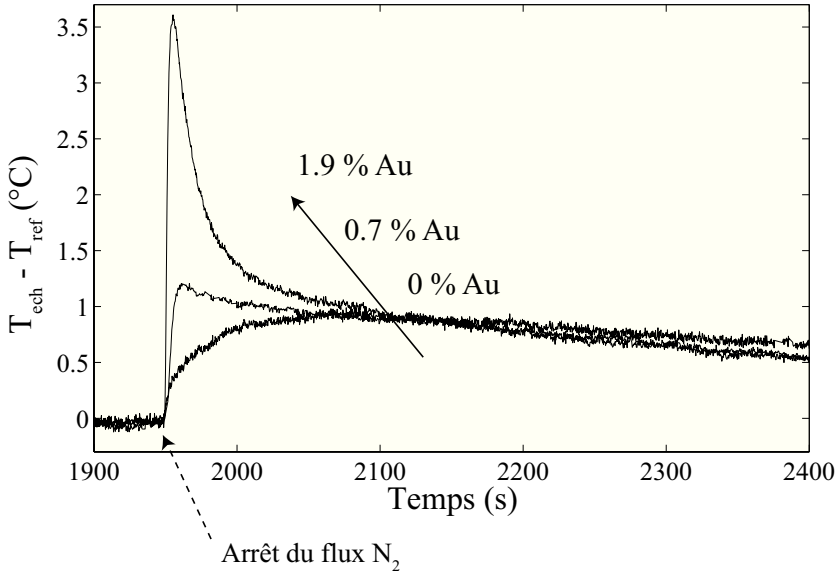


FIGURE 4.13 – Profils thermiques obtenus après arrêt du flux en fonction du chargement en or.

4.2 Caractérisation thermique de la granulométrie

Après avoir observé la dépendance de la granulométrie du matériau avec la réponse thermique obtenue, ceci nous a amené tout naturellement à tenter de caractériser la taille des grains en évaluant la diffusivité du matériau par injection d'une énergie calorifique connue.

Les différentes méthodes largement répandues pour déterminer ce paramètre sont soit par mesure directe des dimensions pour les solides géométriquement définis, ainsi l'aire de dépôts métallique sur les parois d'un tube, fils, plaques ou encore sphères en prenant en compte la rugosité de la surface peut être estimée. Soit, pour les solides pulvérulents, la mesure des grains peut s'effectuer par microscopie optique et électronique. Nous pouvons aussi citer les techniques par tamisage ou encore la technique de diffraction des rayons X aux petits angles [12]. Cette dernière permet d'atteindre l'ordre de grandeur des particules pour un agrégat solide. Cette technique suppose que les différents objets sont géométriquement identiques et ainsi pour des particules sphériques de rayon $2R$, l'intensité I diffusée sera liée à la relation suivante :

$$I = A \times exp\left[-\frac{(2\pi\theta R/\lambda)^2}{5}\right] \tag{4.8}$$

avec θ l'angle de diffraction.

Dans notre cas, la thermographie infrarouge est utilisée pour évaluer de façon qualitative et indirecte la taille des grains. Un mode de caractérisation simple basé sur l'utilisation de l'effet joule est développé. Une étude de cas spécifique est réalisée sur la caractérisation de

la tenue mécanique de microperles de silice (fourni par Rhodia Silcea de Collonges).

La silice est un produit amorphe, obtenu par réactions chimiques et précipitation. Le procédé de fabrication consiste à mélanger du sable et du carbonate de sodium, puis à cuire ce mélange à très haute température pour obtenir du silicate de sodium. Après dissolution et dilution, la solution de silicate obtenue est neutralisée par précipitation au moyen d'acide sulfurique. Cette étape de précipitation est déterminante pour la fabrication de silices de haute performance. Une étape de filtration est effectuée pour éliminer les sous-produits avant la réalisation de lavage, séchage, broyage et stockage. Ces silices précipitées offrant des performances exceptionnelles d'absorption, d'abrasion ou de transparence sont largement utilisées dans l'industrie pneumatique, la nutrition animale ou encore dans l'hygiène buccodentaire (dentifrice). La caractérisation de la tenue mécanique de ces microperles de silice peut donc être très intéressante et s'avérer primordiale lors d'une synthèse faisant intervenir une redistribution sous agitation mécanique du solide amorphe.

4.2.1 Etude de cas : évaluation du taux de fines de silice

Cette étude de cas s'articulera en trois parties : une première partie où le descriptif du dispositif mis en place est présenté, ensuite nous préciserons brièvement les différents modes de dégradation du matériau avant de présenter et discuter des résultats obtenus.

4.2.1.1 Caractérisation thermographique

Deux cellules en polypropylène (cartouches filtrantes) possédant une faible conductivité thermique (λ_{gaz} = 0.1-0.22 W.m^{-1}.K^{-1}) sont utilisées pour cette caractérisation (figure 4.14) : (a) une cellule identifiée comme "échantillon" intégrant un fil d'étain ($\lambda_{étain}$ = 66.6 W.m^{-1}.K^{-1}) déposé à la surface de la membrane filtrante, le matériau est ensuite déposé de façon homogène dans la cellule recouvrant ainsi entièrement le fil d'étain (m = 20 mg). Le fil d'étain d'une résistance R est ensuite traversé par un courant I permettant la génération d'une énergie dissipée W sous forme de chaleur entre les temps t_1 et t_2 (effet Joule). La loi d'Ohm est ensuite utilisée pour en extraire la valeur de la puissance injectée (en W). Une deuxième cellule désignée comme "référence" est disposée à proximité de la cellule "échantillon". Cette cellule contient exactement le même matériau que celui déposé dans la cellule "échantillon" mais aucune puissance électrique n'est injectée sur le matériau, elle permet de s'affranchir des problèmes d'émissivité et des fluctuations de température pouvant être présentes car rappelons ce dispositif est entièrement ouvert vers l'extérieur. La différence entre les deux températures moyenne détectées à la surface du matériau T_{ech} - T_{ref} est mesurée par la caméra thermique au cours du temps et ceci pour différentes puissances imposées.

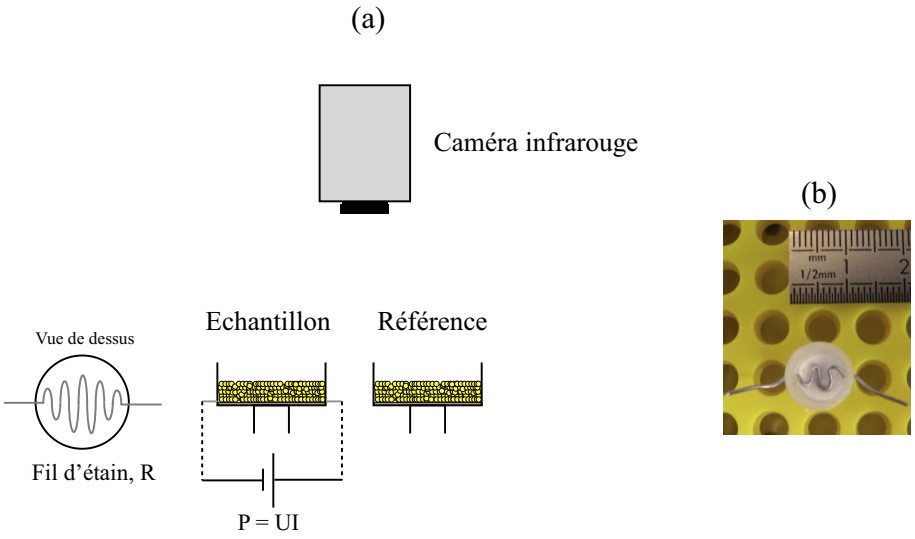


FIGURE 4.14 – (a) Schéma représentant le dispositif de caractérisation thermographique et (b) image vue de dessus de la cellule intégrant un fil d'étain à la surface.

4.2.1.2 Description des différents modes de dégradation réalisés

Le tableau 4.3 résume les différents modes de dégradation subis par la silice. Cette silice précipitée se trouve sous forme de microperles, elle sera identifiée par la suite sous le nom de Z160. Le temps et le mode d'agitation ou encore la présence d'un solvant constituent les trois paramètres à évaluer. Concernant le mode d'agitation, deux types de dégradation sont choisies : par bain ultra-sons ou par vortex ($v_{\text{agitation}} > 800$ trs/min). Le solvant utilisé pour la mise en suspension du matériau est l'éthanol. Enfin, différents temps d'agitation sont fixés allant de 30 s à 30 min.

TABLE 4.3 – Présentation des différents modes de dégradation effectués sur la silice Z160.

Echantillon	**Mode d'agitation**	**Temps d'agitation**	**Notation**
1	-	-	Z160
2	Ultra-sons	30 min	US 30min
3	Vortex	30 s	Vortex 30s
4	Vortex	3 min	Vortex 3min
5	Ultra-sons + i-PrOH	2 min	US i-PrOH 2min

4.2.1.3 Résultats et Discussions

Lorsque nous calculons les coefficients directeurs a des pentes Puissance/ΔT (figure 4.15a) obtenus pour les différents modes de dégradations, nous observons qu'ils sont toujours supérieurs à celui de la référence Z160 n'ayant subi aucune dégradation. Le ΔT mesuré devient plus faible avec la même puissance injectée suggérant que les pertes thermiques dues à une augmentation de la diffusivité thermique du matériau sont à l'origine de cette observation. Nous voyons bien là un moyen de caractériser le taux de détérioration de ces microperles en fonction du mode de dégradation. La présence de fines engendre une augmentation de la diffusivité thermique au sein du matériau (augmentation du nombre de points de contact entre les grains induisant une augmentation de la conductivité thermique au sein du matériau), le signal thermique s'en trouve affecté.

Nous pouvons ainsi, de façon très globale, évaluer l'impact des différents modes de dégradation en calculant une proportion relative de dégradation :

$(a_{\text{Mode agitation}} - a_{\text{Z160}})/a_{\text{Z160}} \times 100$ (figure 4.15b) avec a la coefficient directeur de la pente. Un classement quant à l'impact du mode de détérioration peut ainsi être réalisé par ordre croissant de dégradation :

US i-PrOH 2min > Vortex 3min > Vortex 30s > US 30min.

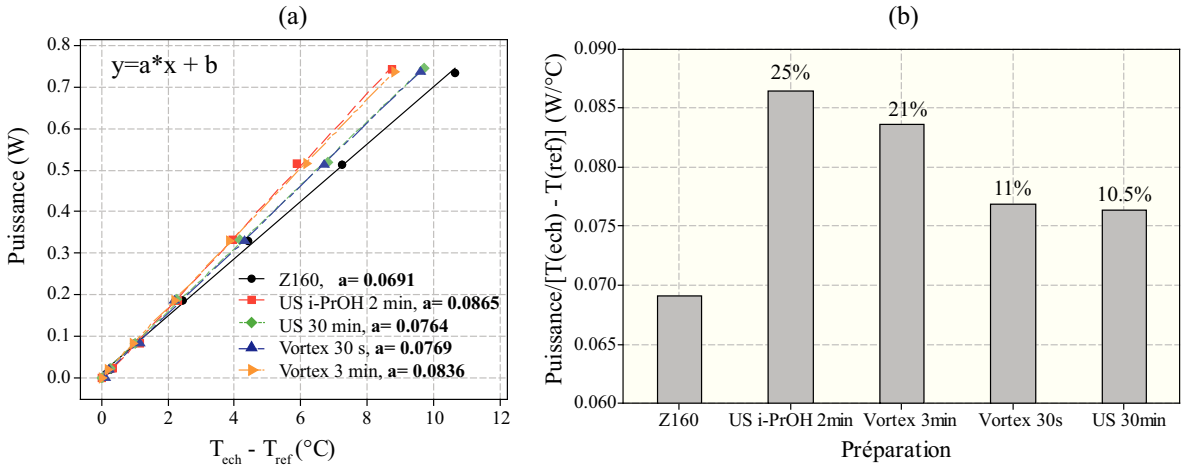


FIGURE 4.15 – (a) Variation de T_{ech} - T_{ref} pour chaque puissance imposée en W et (b) proportions relatives de dégradation pour les différents modes.

4.2.1.4 Résumé

La thermographie infrarouge a démontré son intérêt dans la détermination de la surface spécifique avec la réalisation d'un étalonnage au préalable. Le signal thermique obtenu a notamment permis de caractériser les catalyseurs utilisés pour l'oxydation des COVs et

d'évaluer l'influence de différents paramètres tels que la température de calcination ou encore l'influence du chargement en or à la surface de l'oxyde de cérium. Enfin, il a été montré qu'une dépendance du signal avec la granulométrie du solide est présente pouvant, en fait, s'avérer être un bon moyen pour évaluer ce paramètre dans des applications données. Ce dispositif reposant sur l'utilisation de l'effet joule pour déterminer finalement la diffusivité du matériau peut s'avérer être intéressant dans une éventuelle calibration thermique du système afin d'extraire les valeurs d'enthalpies d'adsorption. En effet, le signal thermique pourrait être directement relié à une puissance en Joule prenant en compte les différentes pertes thermiques du système (convection forcée, naturelle et conduction) et rapporté au nombre de moles de la molécule sonde adsorbée. Il convient néanmoins de signaler que la calibration thermique doit être réalisée dans des conditions très proches des conditions expérimentales afin d'estimer précisément tous les paramètres thermiques mis en jeu.

L'isopropanol a été utilisé dans la caractérisation de la surface spécifique, observons maintenant l'influence d'une molécule sonde plus spécifique telle que le CO_2 pour la caractérisation des sites basiques présents à la surface d'un matériau.

4.3 Détermination des propriétés acido-basiques

4.3.1 Introduction

A l'exception des forces de Coulomb et des liaisons métalliques couramment rencontrées, les interactions intermoléculaires peuvent être classées en deux catégories : les interactions de Van der Waals et les interactions acido-basiques. Ces deux types d'interactions sont supposés être additifs. Deux théories caractérisant les propriétés acido-basiques sont largement utilisées pour décrire les interactions acide-base : la théorie de Bronsted [13] et la théorie de Lewis. La définition de Bronsted semble plus appropriée pour décrire les réactions en solution aqueuse mais couvre une gamme plus étroite des interactions que la définition de Lewis car la présence de protons est nécessaire. De plus, les acides et bases peuvent être classés en trois catégories : 1) les composés monopolaires sont les composés agissant exclusivement comme acide ou comme base, 2) les composés bipolaires proposant les deux caractères acide et basique et 3) les composés apolaires sont les composés avec aucune interaction avec les acides et les bases.

Concernant le choix de la technique de caractérisation des propriétés acido-basiques, elle dépend fortement de l'application visée. Si une caractérisation globale de l'acido-basicité est d'intérêt, la mesure du point iso-électrique (PIE) déterminé par titration électrocinétique ou par la fonction d'acidité de Hammet H_0 mesurée par adsorption d'un indicateur coloré semblent suffisantes. Au contraire, si une mesure absolue est nécessaire, *e.g.* dans l'étude de l'adhésion, des techniques telles que la détermination du déplacement chimique (par XPS) ou de la chaleur d'adsorption de molécules sondes sous forme gazeuse semblent nettement plus appropriées. Le tableau 4.4 résume les différentes techniques pouvant être utilisées pour la caractérisation des propriétés acido-basiques.

La titration par colloïdes englobe plusieurs types de titration : la titration potentiomé-

TABLE 4.4 – Résumé des techniques permettant la caractérisation des propriétés acido-basiques de matériaux solides.

Technique analytique	**Paramètre évalué**
Titration par colloïdes [14]	PCN, PIE
Adsorption indicateur coloré [15]	Fonction de Hammet (H_0)
XPS [16, 17, 18]	Energie de liaisons (E_B)
Calorimétrie [19, 20, 21]	Chaleur molaire d'adsorption (Q)
CGI [22, 23]	Enthalpie molaire, basicité relative (ΔH^{AB}, K_B/K_A)
Désorption thermique [24, 25, 26]	Nombre de type d'espèces présents à la surface
Adsorption par gravimétrie [27, 28]	Quantité de molécules sondes adsorbées (µequiv/g)
Spectroscopie infrarouge [29, 30, 31, 32, 33]	Spectres absorption, intensité des bandes
Thermographie infrarouge [34]	Flux de chaleur d'adsorption

trique utilisée pour mesurer le point de charge nulle d'un matériau. Ce point permet de définir la capacité du matériau à acquérir des protons à faible pH ou au contraire à en libérer à des hautes valeurs de pH, en d'autre termes, il permet de définir l'acidité de Bronsted du matériau. La titration électrocinétique permet de déterminer le point isoélectrique du matériau qui est défini comme la valeur du pH à laquelle le potentiel zêta est égal à zéro. Il prend donc en compte la capacité du matériau à acquérir des charges à l'aide des ions qui l'entourent dans une solution.

Concernant l'adsorption par indicateur coloré, l'échantillon à caractériser est introduit en présence d'un indicateur coloré présentant la capacité de changer de coloration lorsqu'il passe de la forme basique (B) à son conjugué (BH^+). Ainsi, l'acidité de l'échantillon peut être caractérisée en utilisant la fonction d'acidité de Hammet H_0 définie par :

$$H_0 = pK_{BH^+} + log\left(\frac{[B]}{[BH^+]}\right), \tag{4.9}$$

où $[B]$ et $[BH^+]$ sont les concentrations respectives de l'indicateur basique et de son conjugué, pK_{BH^+} définit le pouvoir basique de l'indicateur, plus haute est cette valeur, plus forte est la basicité de l'indicateur. Le terme H_0 définit la force acide du matériau, *i.e.* qu'une faible valeur de ce dernier traduit une forte acidité du matériau (transformation de l'indicateur basique en sa forme conjuguée).

Sachant que les interactions acido-basiques se manifestent par un transfert d'électrons ou une modification de la densité électronique, la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) semble être une technique appropriée pour mesurer les énergies de liaisons des espèces adsorbées.

De plus, la calorimétrie est utilisée pour caractériser ce type d'interaction car la formation d'un complexe acide-base génère une quantité de chaleur significative (phénomène exothermique) pouvant ainsi témoigner de la force de l'interaction acide-base mise en jeu. Les sondes gazeuses largement utilisées pour évaluer les sites basiques et les sites acides du

matériau sont respectivement le CO_2 et NH_3. La petite taille de la molécule d'ammoniac (diamètre moyen = 0.310 nm) lui confère en effet la possibilité de détecter la plupart des sites acides en présence. Elle peut interagir avec les protons acides, les sites accepteurs d'électrons ou la molécule d'hydrogène provenant des groupements faiblement acides. Cependant, il est à noter, que la présence d'atomes d'hydrogène dans cette molécule peut conduire à une dissociation (libération d'un proton H^+) dans certaines conditions d'adsorption et pour un solide considéré. La molécule peut alors s'adsorber sur les sites acides et basiques perdant ainsi sa propriété spécifique [15].

La molécule de dioxyde de carbone a démontré son intérêt dans la caractérisation de la basicité des solides et donne des informations fiables sur le nombre de sites basiques [15]. Elle peut s'adsorber sur les sites positifs et négatifs, son adsorption peut conduire à la formation de carbonates bloquant ainsi les sites en surface. La référence [19] a notamment mis en évidence la corrélation existante entre la chaleur moyenne d'adsorption du CO_2 mesurée avec le rapport charge/rayon du matériau. Ainsi, il a été suggéré que le caractère acide est amplifié lorsque ce rapport est grand.

La chromatographie en phase gazeuse inverse (CGI) semble aussi une technique puissante pour évaluer les caractéristiques surfaciques des matériaux solides. En se focalisant plutôt sur la phase stationnaire (matériau à analyser) que sur la phase gazeuse (bien déterminée), la forme et le temps de rétention du pic chromatographique témoignera de la force de l'interaction entre la sonde gazeuse et le solide. Un temps de rétention rapide sera caractéristique d'une interaction faible avec la sonde et un pic large et peu symétrique témoignera de l'hétérogénéité de surface du solide. Les paramètres évalués en CGI sont la contribution acide-base due au changement d'énergie libre d'adsorption ΔG^{AB} et le rapport K_B/K_A représentant la constante d'interaction basique sur la constante d'interaction acide. ΔG^{AB} est définie par l'équation 4.10 :

$$\Delta G^{AB} = 2a_{\text{mol}}(\sigma_S^{\text{LW}}\sigma_L^{\text{LW}})^{1/2} - RTln(V_N) + C, \tag{4.10}$$

avec σ_S^{LW} représentant la composante Van der Waals de l'enthalpie libre de surface du solide, σ_L^{LW} la tension de surface de la molécule sonde, a_{mol} la surface molaire de l'adsorbat sur le solide et C est une constante dépendant du choix de l'état de référence. Le rapport K_B/K_A est quant à lui relié à l'enthalpie libre en utilisant la loi de Gibbs ($\Delta G = \Delta H$ - $T\Delta S$).

La désorption thermique consiste simplement à suivre le taux de désorption d'une molécule précédemment adsorbée sur la surface d'un solide à analyser en fonction de la température de consigne. Elle permet de connaître le nombre d'espèces présentes à la surface ainsi que leur force d'interaction. De plus, une analyse par spectroscopie infrarouge peut compléter la caractérisation en identifiant les espèces présentes.

Concernant l'adsorption par gravimétrie, elle consiste à suivre la quantité de molécules adsorbées en fonction de la concentration ou pression à l'équilibre de la sonde injectée. Elle permet de connaître les valeurs extrêmes caractéristiques de la saturation de la surface du solide permettant ainsi d'estimer aisément l'affinité de la sonde avec la surface en mesurant la quantité adsorbée.

La spectroscopie infrarouge, technique largement utilisée pour l'étude de surface des matériaux, est une méthode de sonde spectrale. Les propriétés des sites d'adsorption (sites

de Lewis avec complexes donneur-accepteur, sites de Brönsted avec liaison hydrogène ou paire d'ions et sites basiques avec liaison hydrogène) peuvent être caractérisés à travers les spectres d'absorption des molécules adsorbées et à travers la modification de l'intensité des bandes associées aux groupes fonctionnels de la surface. Il a notamment été mis en évidence la corrélation existante entre le déplacement du nombre d'onde caractéristique du monoxyde de carbone avec la chaleur d'adsorption [35].

Finalement, la dernière technique dont peu de travaux y font référence est la thermographie infrarouge, elle permet de suivre la variation de la température lors de l'adsorption ou de la désorption d'une molécule sonde sur la surface d'un matériau. Marengo *et al.* [34] utilisent, de la même manière que la calorimétrie, les sondes NH_3 et CO_2 afin de caractériser par l'intermédiaire du pic d'adsorption (augmentation de la température) différents matériaux à base d'alumine ou de silice. Cependant, la gamme de matériaux étudiée reste relativement restreinte et de nouveaux travaux sont nécessaires pour compléter, confirmer et tenter d'enrichir la quantité d'information pouvant être extraite du profil thermique.

La thermographie infrarouge est donc utilisée afin de caractériser les propriétés acido-basiques de matériaux. Le dispositif utilisé est identique à celui décrit pour la détermination de la surface spécifique, seules les sondes gazeuses ont été modifiées. Les travaux se sont focalisés principalement sur la mesure de la basicité de différents matériaux en utilisant la sonde acide CO_2.

4.3.2 Caractérisation de la basicité de différents oxydes

Quatre oxydes sont étudiés pour tester la faisabilité de la thermographie infrarouge vis-à-vis de la caractérisation des propriétés basiques de matériaux : CeO_2-La_2O_3-Pr_6O_{11} à 147 m^2/g noté CeLaPr, ZrO_2-SiO_2 à 100 m^2/g, Al_2O_3 à 190 m^2/g et CeO_2 à 168 m^2/g (produits fournis par Rhodia). Trois cycles d'adsorption/désorption sont effectués à température ambiante grâce à l'alternance d'un flux gazeux composé d'N_2 et d'un flux gazeux de CO_2 pur. La prise d'essai pour chaque matériau est de 40 mg, le débit volumique pour le flux de CO_2 et le flux d'N_2 est fixé à 25 ml/min.

La figure 4.16a présente les profils thermiques des quatre solides lors de la deuxième adsorption de CO_2. La quantité de chaleur libérée provenant de l'interaction de la molécule de CO_2 avec le nombre de sites basiques à la surface du matériau est nettement différente suivant l'oxyde considéré. Pour comparer les forces d'interaction, il est nécessaire de rapporter cette aire d'adsorption à la surface spécifique du matériau 4.16b.

De plus, dans tous les cas, l'aire de pic thermique correspondant à la première adsorption est toujours supérieure aux deux pics thermiques reliés à la deuxième et troisième adsorption. Ceci semble suggérer la présence d'une adsorption irréversible sur le solide. En revanche, il n'est pas observé de différence significative entre l'aire des deux derniers pics d'adsorption suggérant que seulement une adsorption réversible est présente après la première adsorption.

Lorsque nous comparons la différence des rapports aire(ads)/S(spécifique) entre la première et les deux adsorptions suivantes pour chaque matériau, les plus grand écart est obtenue pour le solide CeO_2. Ceci suggère que l'adsorption irréversible est plus accentuée

sur ce support. Dans le cas de CeLaPr, la force basique est plus importante que dans le cas CeO_2 mais avec une partie relativement plus faible de molécules de CO_2 irréversiblement adsorbées.

Finalement, en comparant ces rapports, un classement concernant la force basique des matériaux peut maintenant être effectué : CeLaPr > CeO_2 > Al_2O_3 > ZrO_2-SiO_2. Ces résultats semblent cohérents avec plusieurs travaux présentant les valeurs des enthalpies d'adsorption (mesurées par calorimétrie) de différents oxydes [19, 36, 21, 37, 38] où un classement identique est obtenu. La faible basicité de la silice a été observée dans de nombreux travaux [15] et sera discutée dans la prochaine étude de cas. La présence élevée de groupements hydroxyles dans le cas des trois autres solides est à l'origine de la basicité observée.

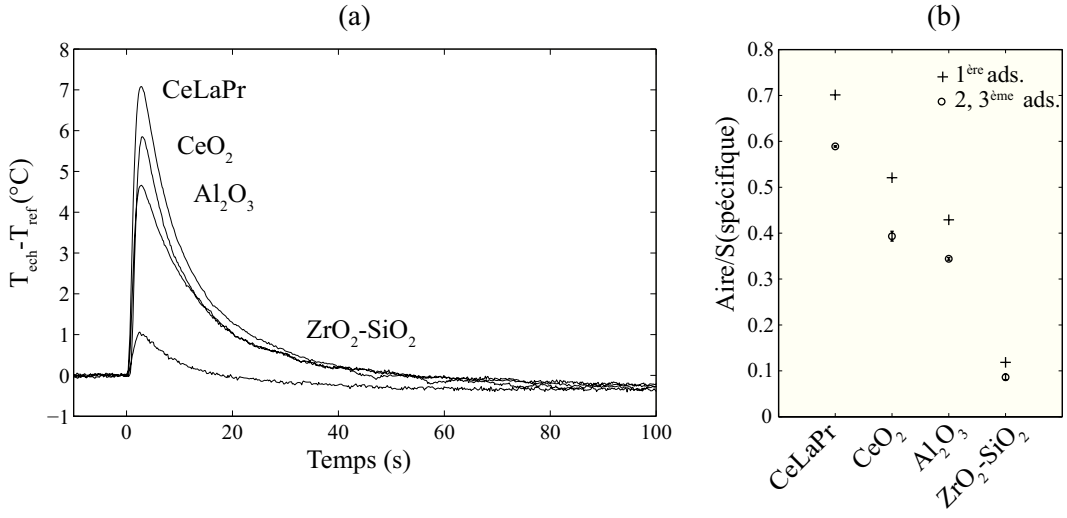


FIGURE 4.16 – (a) Profils thermiques obtenus pour CeLaPr, ZrO_2-SiO_2 et Al_2O_3 lors de la deuxième adsorption et (b) rapport Aire(ads)/S(spécifique) après trois adsorptions de CO_2.

Les sites de ces oxydes potentiellement favorables à l'adsorption du CO_2 sont les cations métalliques, les groupements hydroxyles ou encore les sites vacants en oxygène. Ils peuvent conduire à la formation d'ion hydrogénocarbonyle, de groupements carbonyles, de carbonates monodentés ou bidentés voire d'une dissociation de la molécules [19]. Pour tenter d'observer sur quels sites se produisent les adsorptions des molécules de CO_2, le solide CeLaPr est caractérisé par FTIR après chaque étape d'adsorption et de désorption (3 cycles au total). La figure 4.17 présente les spectres infrarouges obtenus ente 1150 cm^{-1} et 1850 cm^{-1}. Avant l'adsorption, une bande à 1528 cm^{-1} attribuée aux espèces carboxylates inorganiques et une bande à 1636 cm^{-1} attribuée aux espèces hydrogénocarbonates [39] sont présentes. La bande IR à 1528 cm^{-1} semble fortement perturbée lors de l'adsorption de CO_2. Après déconvolution des pics, nous nous apercevons que l'aire de cette bande augmente lors de l'adsorption du CO_2 puis diminue de nouveau lors du passage du flux

d'N_2. Le processus d'adsorption semble donc réversible en accord avec le profil thermique obtenu après la première adsorption. Cependant, le processus irréversible suggéré après la réalisation des cycles d'adsorption/désorption par thermographie infrarouge ne semble pas facilement observable lors de cette expérimentation par spectroscopie FTIR.

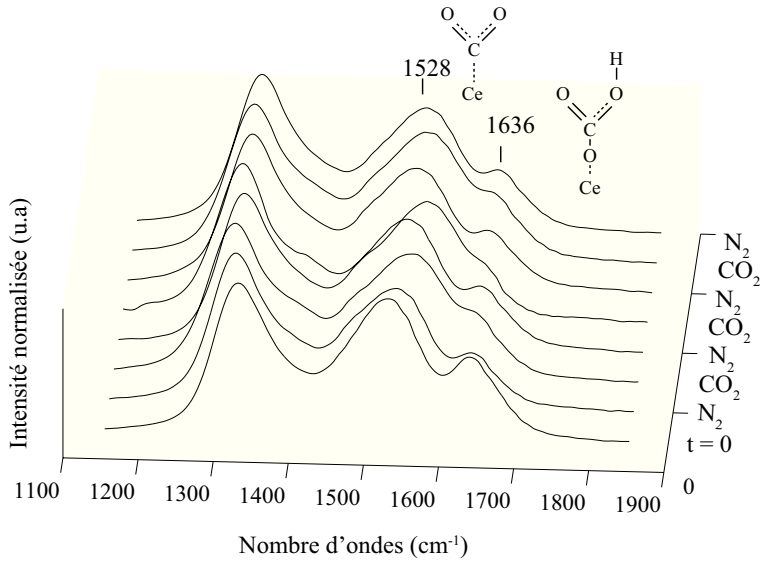


FIGURE 4.17 – Evolution du spectre infrarouge de CeLaPr après les différents cycles d'adsorption/désorption effectués

4.3.3 Caractérisation des propriétés basiques des matériaux silice-alumines

Une seconde étude de cas est effectuée sur les matériaux SiO_2-Al_2O_3. Ces matériaux ont notamment démontré leur intérêt dans l'isomérisation d'hydrocarbures avec des propriétés acides remarquables [24]. La caractérisation des propriétés acido-basiques est donc une étape importante dans la compréhension de l'activité catalytique. Les outils actuellement disponibles pour cette caractérisation se résument à des techniques spectroscopiques et aux techniques faisant intervenir le suivi de la désorption d'une molécule sonde par montée en température [15]. Les techniques spectroscopiques sont largement consommatrices de temps et nécessitent des conditions d'analyses spécifiques (*e.g.* sous vide avec haute température pour le pré-traitement). Il semble donc tout à fait intéressant d'utiliser la méthode thermographique développée pour la caractérisation des sites basiques de $x$$SiO_2$-$Al_2O_3$ avec $x = 0 - 30$ % permettant une caractérisation rapide avec la réalisation d'une seule expérience. Il est à noter que tous les matériaux caractérisés ont été calcinés à environ 1020 °C. La masse d'échantillon est fixée à 20 mg avec un débit volumique de 20 ml/min. De la même façon que précédemment, trois cycles d'adsorption/désorption de CO_2 sont effectués sur les cinq échantillons notés AlSiX avec $X = \{0, 5, 10, 20, 30\}$. La figure 4.18 présente les

profils thermiques des différentes silice-alumines obtenus lors de la deuxième adorption de CO_2 ainsi que le rapport Aire(ads)/S(spécifique) en fonction du pourcentage de SiO_2. En considérant simplement le profil thermique obtenu, nous observons une diminution drastique du comportment basique du matériau lorsque le pourcentage de SiO_2 dans l'alumine augmente. Après le calcul du rapport de l'aire d'adsorption sur la surface spécifique du matériau, nous constatons que la quantité de sites basiques des silice-alumines est trois à quatre fois plus faible que dans le cas de l'alumine pure. Les sites basiques des alumines sont essentiellement des ions oxygènes et groupes hydroxyles présents à la surface offrant une large variété de forces basiques [15]. De plus, il a été reporté par Huggins *et al.* [40] que le traitement thermique subi par les silices possède un rôle très important dans la quantité de sites basiques disponibles. En effet, les groupements hydroxyles de surface conduisent à la formation de molécules d'eau (condensation) et surtout à la formation de groupements siloxanes. De fortes liaisons entre les atomes de silicium et les atomes d'oxygènes s'installent conduisant à la perte importante du caractère basique des oxygènes.

L'augmentation croissante de la quantité de silice dans l'alumine conduit donc à la diminution des sites basiques présents à la surface du matériau, ces résultats semblent en bon accord avec ceux obtenus par Berteau *et al.* [24] dont les propriétés basiques de ces matériaux était mesurées par désorption en température programmée de CO_2.

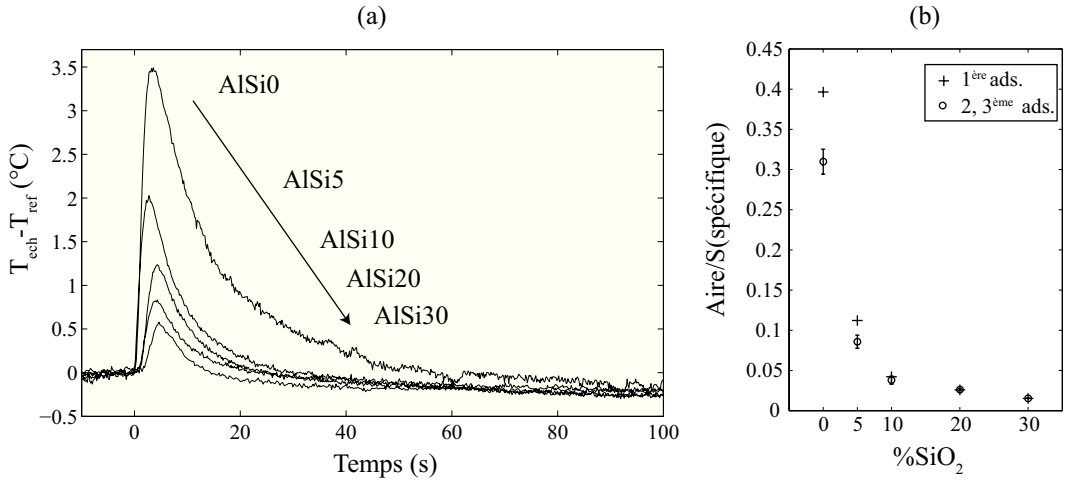


FIGURE 4.18 – (a) Profils thermiques obtenus lors de la deuxième adsorption et (b) rapport Aire(ads)/S(spécifique) en fonction du pourcentage de SiO_2 dans Al_2O_3

De plus, en comparant les rapports Aire(ads)/S(spécifique) obtenus lors de la première adsorption avec ceux de la deuxième et troisième adsorption (figure 4.18b), nous constatons que l'augmentation du pourcentage en SiO_2 conduit à une diminution de l'écart entre ces deux rapports. Ceci suggère que les sites basiques de Al_2O_3 conduisant à une adsorption irréversible sont progressivement recouverts par SiO_2. La faible force basique de ces espèces ne semblent plus autoriser la réalisation d'une chimisorption irréversible sur ce matériau.

4.4 Caractérisation de la réductibilité du matériau

Les méthodes en température programmée (TP) sont devenues essentielles dans la caractérisation des matériaux catalytiques donnant des informations clés sur les interactions entre les réactifs et la surface du catalyseur. Ainsi, en venant adsorber une molécule sonde sur la surface du catalyseur à faible température, l'analyse de la désorption ou de la réaction avec l'augmentation continue de la température permet d'obtenir les propriétés des catalyseurs et des adsorbants. Différents paramètres peuvent être évalués pendant l'augmentation de la température du réacteur : le changement de dimension du matériau (dilatométrie), la variation de sa masse (thermogravimétrie), les variations énergétiques (analyse thermique différentielle ATD, calorimétrie différentielle à balayage DSC), l'analyse d'un gaz à évaluer (désorption en température programmée TPD) ou encore l'analyse d'un gaz après réaction chimique (réduction (TPR), oxydation (TPO) ou réaction en température programmée) [41]. Dans la majorité des cas, l'information recueillie est qualitative : une simple comparaison de la position et de la hauteur des pics permet la caractérisation d'une série de matériaux. Les applications reliées aux températures programmées sont relativement larges et sont présentées dans le tableau 4.5.

TABLE 4.5 – Applications reliées à l'utilisation des températures programmées

Applications	**Type de TP**
Détermination de l'énergie de liaisons et l'état de liaisons des molécules adsorbées	TPD
Détermination de l'acidité de surface	TP par NH_3
Mesure de l'aire spécifique, de la surface et la dispersion métallique et des cinétiques d'adsorption	TPD
Caractérisation des réactions catalytiques	Réaction en TP
Etude de la désactivation des catalyseurs par dépôts de suies	TPO
Mesure de la réductibilité des matériaux catalytiques	TPR

La réductibilité des matériaux est principalement évaluée par réduction en température programmée où la consommation en H_2 est suivie au cours de la montée en température par l'intermédiaire d'un détecteur catharométrique (TCD). La position des pics obtenus révèle des informations sur la nature et l'environnement des composés chimiques présents dans le matériau tandis que l'aire du pic renseigne sur la quantité de chaque composé.

Nous avons décidé d'utiliser un mélange N_2+i-PrOH pour caractériser la réductibilité de différents matériaux en utilisant la thermographie infrarouge comme moyen de détection.

En effet, il est attendu que la réaction d'oxydation de l'i-PrOH en l'absence d'oxygène dans le flux gazeux s'effectue grâce aux propriétés intrinsèques du matériau et notamment grâce à sa capacité à libérer des oxygènes structuraux. Ainsi la chaleur dégagée au cours de la montée en température pourrait permettre de mettre en évidence la population des oxygènes disponibles du matériau.

4.4.1 Partie expérimentale

Le bloc réacteur 9-puits est utilisée pour cette caractérisation, une rampe de température de 3 °C/min sous flux d'N_2+i-PrOH est effectuée. La composition en i-PrOH est fixée à une valeur théorique du 8.7 % grâce à la régulation du bain thermostaté dans lequel est plongé l'isopropanol à vaporiser. La prise d'essai du catalyseur est fixée à 50 mg. De la même façon que la mesure de surface spécifique ou des propriétés acido-basiques des matériaux, la température différentielle est mesurée au cours du temps. La dérivée du profil thermique obtenu est ensuite tracée en fonction de la température du puits "référence". Rappelons que ce dernier correspond au puits contenant le même matériau que le puits "échantillon" mais non alimenté en gaz. Cette représentation a pour but de mettre en évidence les différentes populations d'oxygènes disponibles du matériau.

Différents matériaux ayant montré de bonnes propriétés catalytiques vis-à-vis de l'oxydation de l'isopropanol à l'issue du criblage primaire (voir chapitre 2) sont caractérisés par cette méthode thermographique : Au/CeO_2 et PdO/Al_2O_3. Dans le cas du catalyseur Au/CeO_2, il sera comparé à deux cérines composées de zirconium et de lanthane et à la cérine pure utilisée pour l'imprégnation des particules d'or. Concernant le catalyseur PdO/Al_2O_3, il sera comparé à l'alumine mésoporeuse utilisée pour l'imprégnation.

4.4.2 Résultats et discussions

4.4.2.1 Caractérisation des matériaux à base d'oxydes de cérium

La figure 4.19 présente les profils thermiques obtenus montrant la dérivée de la différence de température entre le puits "échantillon" et le puits "référence" en fonction de la température du puits "référence". Nous observons qu'un dégagement de chaleur apparaît dès 160 °C pouvant être attribué au début de l'oxydation de l'i-PrOH par les oxygènes du matériau. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, le chargement de particules d'or permet d'accroitre la mobilité des oxygènes de la structure CeO_2. Un maximum en tempérautre est atteint à 198 °C. La décroissance en température provient vraisemblablement de la consommation des oxygènes disponibles. Concernant l'oxyde de cérium pur, la mobilité des oxygènes vis-à-vis de l'oxydation de l'i-PrOH débute à 180 °C pour atteindre un maximum à 221 °C. Un phénomène endothermique semble ensuite se produire pouvant suggérer une étape de réduction après la libération des oxygènes de la cérine. Laachir *et al.* [42, 43] ont notamment suggéré la possible réduction d'espèces carbonates pour expliquer le pic négatif obtenu lors de la réduction en température programmée sous H_2.

Enfin, Les deux catalyseurs CeZrLa1 et CeZrLa2 montrent un début d'oxydation de l'i-PrOH à plus haute température : 230 °C et 210 °C respectivement. Ceci semble confirmer que les propriétés de ces matériaux et notamment leur capacité à libérer des oxygènes ne permettent pas une oxydation à plus basse température que la cérine pure.

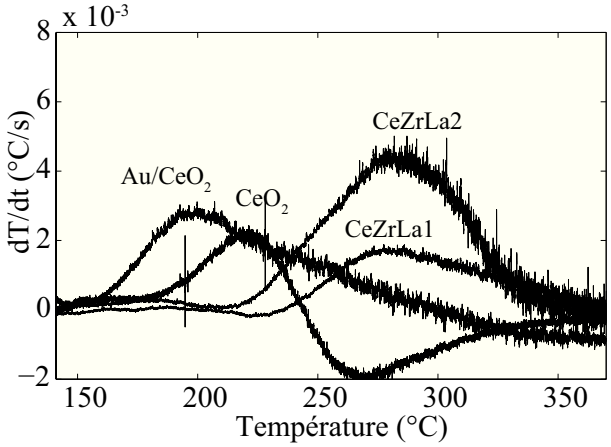


FIGURE 4.19 – Profils thermiques obtenus après réaction en température programmée de l'isopropanol dans le cas des matériaux à base de cérine

4.4.2.2 Caractérisation des matériaux à base d'alumine

La figure 4.20 présente les résultats obtenus pour les catalyseurs PdO/Al_2O_3 et l'alumine mésoporeuse (voir chapitre 2). Le catalyseur PdO/Al_2O_3 est préparé par imprégnation, une calcination sous air atmosphérique à 350 °C est réalisée sur l'échantillon. L'alumine mésoporeuse est préparée par voie sol-gel, nous invitons par ailleurs le lecteur à revenir au chapitre 2 pour plus de précisions.

Plusieurs rampes de température sous flux d'N_2+i-PrOH sont effectuées sur chaque matériau, trois rampes sur PdO/Al_2O_3 et deux sur Al_2O_3. Entre chaque rampe, aucun flux n'est injecté dans le puits contenant l'échantillon suggérant une possible réoxydation du support car rappelons que le bloc réacteur est complètement ouvert vers l'extérieur. Concernant l'alumine mésoporeuse, aucun phénomène thermique n'est constaté signifiant une incapacité du matériau à oxyder les molécules d'i-PrOH lors des deux rampes de température successives. En revanche, lorsque l'alumine est chargée en oxyde de palladium, un dégagement de chaleur est observé avec un maximum à 203 °C dans le cas de la première rampe de température. Cordi *et al.* [44] ont mis en évidence le pouvoir de PdO à libérer des oxygènes structuraux dans le cas d'oxydation de composés tels que le méthanol, l'éthanol ou encore l'acétaldéhyde. Cette réduction de PdO conduit à la présence d'espèces Pd métalliques à la surface. Le commencement de la réaction d'oxydation de l'i-PrOH est progressivement décalé vers des températures plus élevées au fur et à mesure que le nombre

de rampes en température augmente (figure 4.20). Ceci semble suggérer que la réoxydation des espèces de PdO pendant les rampes en température s'accompagne d'une modification des espèces métalliques en surface ne permettant pas de revenir dans le même état surfacique initialement présent. De plus, les profils thermiques sont très accidentés au cours des trois rampes en température autorisant à penser que différentes populations d'oxygènes disponibles peuvent être présentes à la surface du matériau.

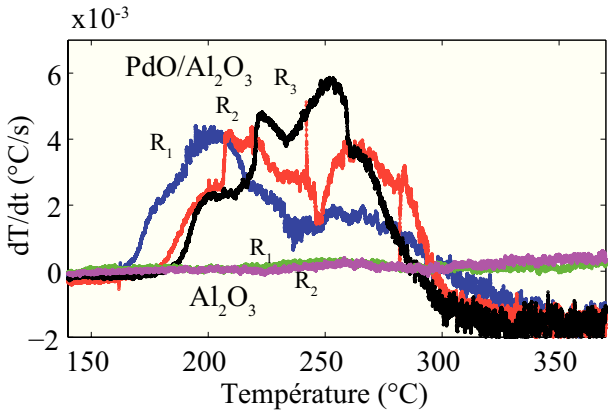


FIGURE 4.20 – Profils thermiques obtenus après réaction en température programmée de l'isopropanol dans le cas des matériaux à base d'alumine

4.5 Conclusions et perspectives

Après avoir montré l'intérêt d'utiliser la thermographie infrarouge dans le criblage primaire (chapitre 2), nous venons de voir que cette technique peut être considérée comme un véritable outil multifonctionnel. L'adsorption de molécules permet la mesure de la surface spécifique après la réalisation d'un étalonnage au préalable. Une très bonne corrélation entre l'aire du pic d'adsorption mesurée par thermographie et la surface BET a été mise en évidence et ceci pour deux types de matériaux : le cérine et la silice. Elle peut ainsi permettre de caractériser l'impact de différents paramètres importants dans la catalyse hétérogène telle que la température de calcination ou encore le chargement métallique.

De plus, une dépendance thermique vis-à-vis de la granulométrie a clairement été identifiée et a pu être exploitée pour mesurer cette propriété dans une étude de cas précise dont l'objectif était de pouvoir caractériser l'impact de différents modes de dégradation sur la taille moyenne de particules de silice.

L'utilisation d'une molécule spécifique telle que le CO_2 a ensuite permis de caractériser la basicité de différents matériaux tels que des alumines, silice-alumines, cérines ou encore des zircone-silices. Un travail important est en cours de réalisation pour étudier l'adsorption de molécules basiques de type ammoniac afin de sonder les sites acides en surface. De plus, une calibration thermique du dispositif est en cours de réflexion, elle permettra d'extraire

des informations quantitatives telles que des enthalpies d'adsorption. Pour cela, les pertes thermiques reliées au système de caractérisation devront être soigneusement identifiées et calculées.

Finalement, la réalisation de rampes en température programmée montre un potentiel intéressant dans la caractérisation des propriétés intrinsèques des matériaux. Cette technique a notamment permis de caractériser la réductibilité de différentes morphologies d'oxydes de cérium (bâtonnets, cubes, losanges) par la collaboration avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (Jérôme Majimel et Cédric Feral-Martin).

De nombreuses perspectives peuvent être envisagées en modifiant notamment le type de molécule sonde. Des molécules de types H_2 ou CO permettront d'observer la réductibilité des matériaux tandis que la désorption en température de molécules telles que NH_3, pyridine ou encore CO_2 offriront des informations complémentaires très intéressantes sur les propriétés acido-basiques. Un couplage spectroscopique peut aussi être envisagé pour permettre de suivre le profil thermique d'adsorption tout en identifiant la nature des sites d'adsorption.

Nous avons là un outil permettant d'effectuer la caractérisation de plusieurs catalyseurs en une seule expérience (outil haut débit) avec plusieurs types d'informations recueillies (outil multifonction).

Bibliographie

[1] Irving Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11) :2221–2295, 1916.

[2] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2) :309–319, 1938.

[3] W. D. Harkins and G. Jura. Surfaces of solids xiii a vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. *Journal of the American Chemical Society*, 66 :1366–1373, 1944.

[4] William D. Harkins and George Jura. Surfaces of solids. xii. an absolute method for the determination of the area of a finely divided crystalline solid. *Journal of the American Chemical Society*, 66(8) :1362–1366, 1944.

[5] Stephen Brunauer, Lola S. Deming, W. Edwards Deming, and Edward Teller. On a theory of the van der waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7) :1723–1732, 1940.

[6] James W. McBain. An explanation of hysteresis in the hydration and dehydration of gels. *Journal of the American Chemical Society*, 57(4) :699–700, 1935.

[7] D. M. Young and A. D. Crowell. *Physical Adsorption of Gases*, 1962.

[8] J. B. Donnet, R. Y. Qin, and M. J. Wang. A new approach for estimating the molecular areas of linear hydrocarbons and their derivatives. *Journal of Colloid and Interface Science*, 153(2) :572–577, 1992. J. Colloid Interface Sci. ISI Document Delivery No. : JT521 Times Cited : 27 Cited Reference Count : 17 ACADEMIC PRESS INC JNLCOMP SUBSCRIPTIONS SAN DIEGO.

[9] A. Trovarelli. Catalytic properties of ceria and ceo2-containing materials. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 38(4) :439–520, 1996.

[10] Tennyson Smith. The hydrophilic nature of a clean gold surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 75(1) :51–55, 1980.

[11] George L. Gaines Jr. On the water wettability of gold. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79(1) :295–295, 1981.

[12] Guinier A. *Annals of Physics*, 12 :161, 1939.

[13] J. N. Bronsted. Some remarks on the concept of acids and bases. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas*, 42 :718–728, 1923.

[14] M. E. Labib. Donor-acceptor properties of solid surfaces–applications in analytical chemistry. *Microchemical Journal*, 42(1) :37–43, 1990.

[15] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, and H. Hattori. *New Solid Acids and Bases, Studies in Surface Science and Catalysis*, 51, 1989.

[16] M. Delamar. Correlation between the isoelectric point of solid-surfaces of metal-oxides and x-ray photoelectron-spectroscopy chemical-shifts. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 53(3) :C11–C14, 1990.

[17] M. G. Cattania, S. Ardizzone, C. L. Bianchi, and S. Carella. An experimental correlation between points of zero charge and x-ray photoelectron-spectroscopy chemical-shifts of oxides. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 76 :233–240, 1993. 12TH EUROPEAN CHEMISTRY AT INTERFACES CONF JUN 28-JUL 02, 1992 LUND, SWEDEN.

[18] W. M. Mullins and B. L. Averbach. Surface-properties of silicon and aluminum-oxide powders. *Surface Science*, 206(1-2) :41–51, 1988.

[19] Aline Auroux and Antonella Gervasini. Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal oxide surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 94(16) :6371–6379, 1990.

[20] A. L. Petre, J. A. Perdigon-Melon, A. Gervasini, and A. Auroux. Acid-base properties of alumina-supported m2o3 (m=b, ga, in) catalysts. *Topics in Catalysis*, 19(3-4) :271–281, 2002. Workshop on Catalysis : Thermal and Calorimetric Methods in Catalysis 2000 LYON, FRANCE.

[21] M. G. Cutrufello, I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi, and V. Solinas. Acid-base properties of zirconium, cerium and lanthanum oxides by calorimetric and catalytic investigation. *Topics in Catalysis*, 19(3-4) :225–240, 2002. Workshop on Catalysis : Thermal and Calorimetric Methods in Catalysis 2000 LYON, FRANCE.

[22] P. H. Harding, J. C. Berg, and G. Panjabi. Identification of a surface phase transition in synthetic hydroxyapatite using inverse gas chromatography. *Journal of Materials Science Letters*, 17(10) :841–843, 1998.

[23] C. H. Sun and J. C. Berg. Effect of moisture on the surface free energy and acid-base properties of mineral oxides. *Journal of Chromatography A*, 969(1-2) :59–72, 2002. 1st international Conference on Inverse Gas Chromatography (ICICGC-1) SEP 17-19, 2001 LONDON, ENGLAND.

[24] P. Berteau and B. Delmon. Modified aluminas : Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by nh3 tpd. *Catalysis Today*, 5(2) :121–137, 1989.

[25] K. Morishige, S. Kittaka, S. Katsuragi, and T. Morimoto. Thermal-desorption and infrared studies of ammonia, amines and pyridines chemisorbed on chromic oxide. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 78 :2947–2957, 1982. Part 10.

[26] J. C. Yori, J. C. Luy, and J. M. Parera. Surface-acidity, catalytic activity and selectivity of some oxides supported on alumina. *Applied Catalysis*, 41(1-2) :1–11, 1988.

[27] H. P. Boehm. Acidic and basic properties of hydroxylated metal-oxide surfaces. *Discussions of the Faraday Society*, (52) :264–, 1971.

[28] J. Valyon, M. Henker, and K. P. Wendlandt. Acidity of sio2, sio2-al2o3 and gamma-al2o3 supports and supported molybdena catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 38(2) :273–279, 1989.

[29] A. Paukshtis Evgenii and E. N. Yurchenko. Study of the acide-base properties of heterogeneous catalysts by infrared spectroscopy. *Russian Chemical Reviews*, 52(3) :242, 1983.

[30] M. C. Kung and H. H. Kung. Ir studies of nh3, pyridine, co, and no absorbed on transition-metal oxides. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 27(3) :425–460, 1985.

[31] O. M. Busch, W. Brijoux, S. Thomson, and F. Schuth. Spatially resolving infrared spectroscopy for parallelized characterization of acid sites of catalysts via pyridine sorption : Possibilities and limitations. *Journal of Catalysis*, 222(1) :174–179, 2004.

[32] A. A. Tsyganenko, D. V. Pozdnyakov, and V. N. Filimonov. Infrared study of surface species arising from ammonia adsorption on oxide surfaces. *Journal of Molecular Structure*, 29(2) :299–318, 1975.

[33] G. Busca. Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 41(1-3) :191–206, 1998. Seminar V on Kinetics and Modelling of Catalytic Reactions - From Laboratory to Industrial Reactor JUN 08-12, 1998 CAGLIARI, SPAIN.

[34] S. Marengo, G. Raimondini, and P. Comotti. Investigation on adsorption and acid-base properties of solid catalysts by infrared thermography. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume Volume 75, pages 2573–2576. Elsevier, 1993.

[35] T. A. Egerton and F. S. Stone. Adsorption of carbon-monoxide by zeolite y exchanged with different cations. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 69(1) :22–38, 1973.

[36] A. Auroux, P. Artizzu, I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, and G. Petrini. Dehydration of 4-methylpentan-2-ol over lanthanum and cerium oxides. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 92(14) :2619–2624, 1996.

[37] H. M. Ismail, S. A. A. Mansour, and M. I. Zaki. Acid properties of silica and alumina surfaces as probed by thermogravimetry and differential scanning calorimetry of temperature-programmed desorption of pyridine. *Thermochimica Acta*, 202 :269–280, 1992.

[38] A. Gervasini and A. Auroux. Acidity and basicity of metal-oxide surfaces .2. determination by catalytic decomposition of isopropanol. *Journal of Catalysis*, 131(1) :190–198, 1991. J. Catal.

[39] L. G. Appel, J. G. Eon, and M. Schmal. The co2-ceo2 interaction and its role in the ceo2 reactivity. *Catalysis Letters*, 56(4) :199–202, 1998.

[40] C. M. Huggins. Prototon magnetic resonance study of basicity of silicon-oxygen bond. *Journal of Physical Chemistry*, 65(10) :1881–, 1961.

[41] A. Jones and B. McNicol. *Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*, 1986.

[42] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. Elfallah, L. Hilaire, F. Lenormand, E. Quemere, G. N. Sauvion, and O. Touret. Reduction of ceo2 by hydrogen - magnetic-susceptibility and fourier-transform infrared, ultraviolet and x-ray photoelectron-spectroscopy measurements. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 87(10) :1601–1609, 1991.

[43] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Frety, L. Tournayan, and O. Touret. Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 90(5) :773–781, 1994.

[44] E. M. Cordi and J. L. Falconer. Oxidation of volatile organic compounds on al2o3, pd/al2o3, and pdo/al2o3 catalysts. *Journal of Catalysis*, 162(1) :104–117, 1996.

Troisième partie

Les oscillations catalytiques

Chapitre 5

Oscillations catalytiques

5.1 Introduction

Les premiers phénomènes non-stationnaires dans les réactions de catalyse hétérogène sont apparus dans les années 1960 environ dix ans après la découverte de la réaction chimique de Belousov-Zhabotinsky [1] réalisée en phase liquide. Le mélange en solution aqueuse de réducteurs organiques tels que l'acide sulfurique H_2SO_4 ou l'acide malonique $CH_2(COOH)_2$ avec des catalyseurs redox de types sulfate de cérium $Ce_2(SO_4)_3$ ou bromate de sodium $NaBrO_3$ peuvent conduire à l'apparition d'un état hors équilibre. Les oscillations temporelles proviennent de la variation de concentration périodique des espèces en solution pouvant être mise en évidence par ajout d'un indicateur coloré d'oxydo-réduction, *e.g.* la ferroïne.

Dans les systèmes solide/gaz, les principaux catalyseurs montrant ce type de phénomène sont les métaux nobles tels que le Pt [2] ou encore le Pd [3], mais aussi les métaux de transition, les oxydes et les zéolithes [4]. Ces catalyseurs peuvent se trouver sous forme de cristaux, de poudres, de fils, de feuilles ou de plaques. Les comportements oscillants ont été observés dans le cas d'oxydation de diverses molécules telles que le monoxyde de carbone (principalement) [5], l'hydrogène, l'ammoniac, les hydrocarbures, les alcools ou encore les éthers. Ils sont souvent associés à un gaz (principalement O_2) mais ce critère n'est cependant pas nécessaire dans tous les cas, *e.g.* pour la déshydrogénation de C_2H_4 ou la décomposition de CH_3NH_2.

De plus, les réacteurs utilisés dans ces études sont de nature très variée tels que des dispositifs intégrant des systèmes d'ultra-vide, des réacteurs continus agités, des réacteurs à flux ou encore des réacteurs conçus pour l'analyse de surface par imagerie, par colorimétrie ou par ellipsométrie.

Les réactions oscillantes sont principalement exothermiques (oxydation du CO, NO, etc...) mais peuvent aussi être endothermiques (décomposition de CH_3NH_2).

Du point de vue de la forme des oscillations, elles peuvent se manifester sous différentes formes telles que des profils sinusoïdaux, des oscillations de type relaxation ou encore chaotiques. La fréquence des oscillations peut aller de 10 Hz jusqu'à des périodes de plusieurs

heures [6].

Les principales techniques de caractérisation de surface utilisées sont la spectroscopie infrarouge *in situ* [7], la thermographie infrarouge [8], la sonde de Kelvin, la diffraction des électrons de faibles énergies (LEED) [9] et la spectrométrie de photoélectrons X (XPS) [10]. En effet, les méthodes permettant la caractérisation des systèmes oscillants doivent être des techniques répondant principalement à trois critères :

1. Elles doivent nécessairement être des techniques *in situ*. En effet, nous comprenons aisément l'obligation de suivre au cours du temps la réponse du catalyseur lorsque les oscillations se produisent.
2. Les méthodes doivent en aucun cas perturber le système catalytique. Si le processus de caractérisation affecte la surface du catalyseur, il devient délicat de différencier l'impact des artéfacts de l'autonomie du système oscillant.
3. Il convient que les réponses des différentes méthodes analytiques soient suffisamment rapides. En effet, elles doivent permettre la description complète d'une oscillation en maintenant un bon rapport signal/bruit. La difficulté à caractériser ces systèmes oscillants peut devenir importante lorsque la fréquence des oscillations du système catalytique est de plus en plus grande.

Nous comprenons bien l'intérêt d'utiliser, dans notre cas, la thermographie infrarouge dans la caractérisation de tels systèmes répondant parfaitement à ces trois critères : une technique *in situ*, non-intrusive (pas de perturbation du système oscillant) et rapide (la fréquence d'acquisition peut aller de 6.25 Hz à 25 Hz dans le cas de l'utilisation la caméra thermique *Thermovision A20M* et jusqu'au kHz dans le cas de l'utilisation d'une caméra refroidie de type *Cedip Jade III*).

Ces phénomènes oscillants, susceptibles d'apparaître dans n'importe quel système catalytique hétérogène dans des conditions appropriées suscitent encore un grand intérêt dans la communauté scientifique pour les raisons suivantes [6] :

1. La découverte de nouveaux systèmes catalytiques mettant en évidence des phénomènes oscillatoires est encore possible aux vues de la grande diversité des systèmes catalytiques et des conditions opératoires montrant ce type de comportement.
2. A l'échelle des usines industrielles, il est important d'être conscient que l'apparition de ce type de réactions oscillantes peut avoir un effet dramatique. Il est donc nécessaire de pouvoir contrôler les paramètres qui influencent l'apparition ou la disparition de ces phénomènes tels que la pression du gaz réactif, la température du réacteur ou la composition des réactifs. La découverte de nouveaux systèmes où les conditions opératoires peuvent être évaluées aisément suscite donc un grand intérêt.
3. En ayant conscience de ces dangers potentiels, il peut être néanmoins intéressant de déclencher ce type d'oscillations, *e.g.* dans le cas de convertisseur catalytique automobile où l'injection par cyclage a conduit à l'augmentation de la conversion des gaz polluants.
4. Enfin, la compréhension des mécanismes conduisant à l'apparition des oscillations constitue un intérêt majeur dans l'étude de ces systèmes. Beaucoup de modèles théo-

riques sont proposés mais ne restent valables que pour des cas particuliers de catalyseurs. Une meilleure compréhension des facteurs qui influencent les oscillations pourrait permettre d'augmenter l'activité des catalyseurs.

TABLE 5.1 – Les différents modèles proposés décrivant les comportements catalytiques oscillants.

Modèles
Simulations de Monte-Carlo [11]
Isotherme
Modèles de réaction de surface :
-Présence d'une étape intermédiaire [12]
-Taux de recouvrement (E_a) [13, 14]
Non-isotherme
-Blocage/Réactivation en surface [15]
-Transition de phase provenant
de la structure cristalline du catalyseur [16]

Différents modèles décrivant les comportements oscillants ont été suggérés après les études effectuées principalement sur la réaction CO/O_2 sur métaux nobles. Ils peuvent être résumés de façon très simplifiée en deux catégories et sont reportés dans le tableau 5.1. Le premier modèle basé sur les simulations probabilistes de Monte-Carlo permet une modélisation du phénomène oscillant à l'échelle nanométrique, il est utilisé avec succès dans la simulation cinétique de l'oxydation du CO sur monocristaux de Pt(110) mais aussi sur des surfaces polycristallines de Pt, Pd et Ir ou encore dans le cas de particules supportées. Cependant, il est à noter que ce genre de simulation devient délicat lorsque l'étude considère une dimension millimétrique, la vitesse de diffusion des espèces adsorbées prend en effet un rôle important à plus grande échelle, un facteur ne pouvant pas être considéré dans les simulations.

Concernant les modèles de réactions de surface, Eigenberger est le premier à introduire un schéma cinétique faisant intervenir une étape intermédiaire dans une réaction de type Eley-Rideal où un seul des deux réactifs est adsorbé sur le catalyseur. En considérant la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone, l'étape intermédiaire est la réaction 5.3 qui peut être décrite comme l'adsorption lente et réversible de l'oxygène.

$$CO + * \rightleftharpoons CO* \tag{5.1}$$

$$2CO* + O_2 + 2* \longrightarrow 2CO_2 + 4* \tag{5.2}$$

$$O_2 + * \rightleftharpoons O_2* \tag{5.3}$$

Belayev et ses collaborateurs ont eux proposé un modèle de réaction de surface basé sur la dépendance de l'énergie d'activation du système avec le taux de recouvrement en molécules adsorbées. Ils se sont appuyés sur la réaction d'oxydation oscillante de H_2 en présence d'O_2. La réaction 5.6 est supposée être linéairement dépendante du taux de recouvrement et ainsi peut permettre le déclenchement d'un comportement oscillant.

$$H_2 + * \rightleftharpoons H_2* \tag{5.4}$$

$$O_2 + * \rightleftharpoons O_2* \tag{5.5}$$

$$2H_2* + O_2* \longrightarrow 2H_2O + 3* \tag{5.6}$$

Enfin, nous pouvons distinguer contrairement aux cas présentés précédemment, les systèmes dits non-isothermes dépendant de la géométrie du réacteur ou encore de la morphologie du catalyseur (granulés, poudres, etc...) et conduisant à un degré de complexité plus élevé. En considérant le terme exponentiel de la loi d'Arrhénius, il devient légitime de penser que le déclenchement des oscillations sera facilité dans les conditions non-isothermes [6]. Concernant les modèles faisant intervenir une étape de blocage d'espèces et une réactivation soudaine du catalyseur, plusieurs groupes de recherche se sont basés sur ces modèles pour expliquer les oscillations observées en identifiant les espèces bloquantes. Par exemple, Tsou *et al.* [17] ont mis en évidence le rôle de la formation de suies sur le catalyseur modifiant la réaction d'oxydation du méthylisobutylcétone (MIBK) sur le platine déposé sur zéolithe. Wicke et ces collaborateurs [15] ont, quant à eux, utilisé ce modèle pour décrire le système oscillant observé H_2/O_2 sur Pt.

Des modèles incluant le rôle du catalyseur (oxydo-réduction) dans l'apparition des oscillations sont aussi proposés sans pour autant avoir de modèle de calcul numérique. Un exemple est proposé par Svensson qui met en cause la formation progressive d'oxyde de palladium (diminution en température et du taux de conversion) avant d'être réduit pour redéclencher la réaction d'oxydation (augmentation en température).

Dans notre cas, nous décrirons l'oxydation de l'isopropanol catalysée par l'oxyde de cérium qui, dans certaines conditions de température, a montré des régimes catalytiques oscillants. Pour tenter de comprendre les phénomènes à l'origine des oscillations, une étude paramétrique est effectuée. Des couplages analytiques *in situ* seront mis en oeuvre pour tenter d'enrichir l'information recueillie. Finalement, une étude approfondie de la forme des oscillations ou encore des analyses spatio-temporelles seront réalisées par modification du paramètre de contrôle le plus aisément modifiable.

5.2 Vers la compréhension du phénomène chimique à l'origine des oscillations

5.2.1 Partie expérimentale

5.2.1.1 Systèmes catalytiques étudiés

Le support catalytique utilisé dans cette étude est l'oxyde de cérium (commercialisé par Rhodia). Plusieurs catalyseurs sont testés dans l'étude du comportement catalytique oscillant : les oxydes de cérium purs à différentes surfaces spécifiques (149, 113, 96, 50 et 32 m^2/g) et des catalyseurs à base d'or supporté sur l'oxyde de cérium à 149 m^2/g et préparés soit par adsorption anionique ou soit par déposition-précipitation sur la plateforme robotique (voir chapitre 2).

5.2.1.2 Les modes de caractérisation

Mode de caractérisation 1 - Le réacteur 9 puits présenté au chapitre 2 couplé à la thermographie infrarouge est utilisé pour l'étude paramétrique. Le mélange gazeux est composé d'air et d'isopropanol (12 % molaire théorique à partir de l'équation d'Antoine), le débit volumique est fixé à 30 ml/min soit une vitesse volumique horaire (VVH) de 30 000 h^{-1} en prenant en compte le volume du catalyseur ($V = 62$ mm^3).

La caméra thermique Thermovision A20M (*FLIR Systems*) est positionnée au dessus des puits du bloc réacteur et deux puits sont utilisés pour l'expérimentation : un puits est considéré comme puits "échantillon" tandis que l'autre puits est considéré comme puits "référence". Ce dernier n'est pas alimenté en flux gazeux, il permettra d'éliminer les légères fluctuations de la régulation thermique ($\pm$ 0.1 °C) et de diminuer les problèmes d'émissivité (matériau identique dans les deux puits). La différence entre les rayonnements thermiques provenant de la surface du catalyseur (puits "échantillon") et ceux provenant de la "référence" est réalisée à chaque instant de la réaction d'oxydation. La figure 5.1 décrit la configuration utilisée pour cette étude.

Mode de caractérisation 2 - Concernant le second mode de caractérisation, un réacteur individuel ouvert est utilisé pour effectuer le couplage de la thermographie avec une méthode spectroscopique ou optique et ainsi recueillir deux informations complémentaires.

1. Un couplage entre la thermographie infrarouge et la spectrométrie de masse est effectué. Un spectromètre de masse (*Pfeiffer Vacuum*) avec analyseur quadripolaire est utilisé pour cette expérimentation, il permet de suivre les courants d'ions de chaque rapport m/z d'intérêt. Un capillaire est placé au dessus du réacteur ouvert permettant de collecter et analyser les gaz après traitement catalytique. Ce capillaire est maintenu à une température de 80 °C pour éviter les condensations des gaz. Le réacteur catalytique, quant à lui, est chauffé à l'aide d'un ruban chauffant (*Minco*) et régulé par un thermocouple de type K. 20 mg de catalyseur sont déposés sur le fritté en acier INOX et la vitesse volumique horaire est fixée à 20 000 h^{-1}.

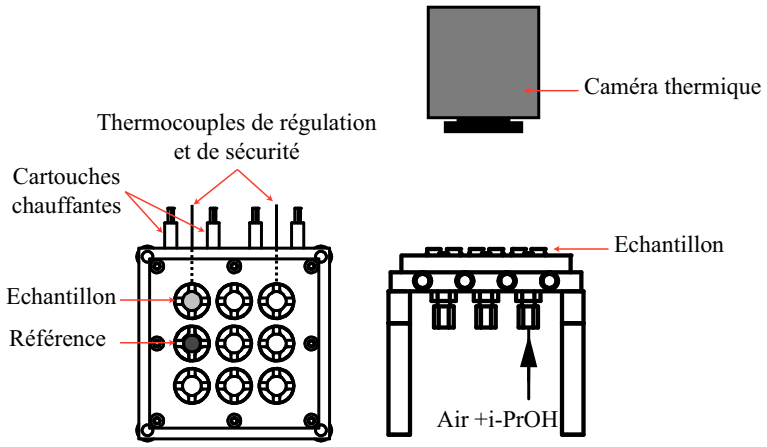


FIGURE 5.1 – Détection du rayonnement thermique de la surface de l'échantillon et de la référence.

2. La caractérisation de solides cristallins peut être effectuée en utilisant la spectroscopie Raman où des photons incidents vont interagir avec la matière permettant la génération de phonons caractéristiques du mode de vibration du réseau cristallin. Dans le cas des oxydes tels que CeO_2, ThO_2 ou encore UO_2 possédant une structure cristalline de type fluorine (groupe d'espace $Fm3m$ (O_h^5) [18]), le mode de vibration actif en Raman est le mode F_{2g} et se caractérise par l'apparition d'une raie phonon à un nombre d'onde proche de 460 cm^{-1} pour l'oxyde de cérium.

   Cette technique est donc combinée avec la thermographie infrarouge afin de suivre au cours de la réaction catalytique oscillante la raie phonon caractéristique du catalyseur. Un microscope Raman confocal (Labram HR 800, Horiba Jobin Yvon) est utilisé pour cette expérimentation. Il a l'avantage de pouvoir sonder localement la surface de l'échantillon et permet un couplage relativement aisé avec d'autres techniques analytiques. Un laser Nd-YAG doublé en fréquence ($\lambda_0 = 532$ nm) constitue la source monochromatique incidente. Un réseau holographique de 600 traits/mm va permettre la dispersion des photons en fonction de leur longueur d'onde, ces radiations sont ensuite focalisées sur un détecteur CCD à l'aide d'une lentille.

   Une optimisation du temps d'exposition et du nombre d'accumulation a été effectuée pour permettre une caractérisation convenable des cycles d'oscillations catalytiques. En effet, le temps total par spectre doit nécessairement être inférieur à la période d'oscillation pour garantir sa bonne description tout en offrant un rapport signal/bruit correct. Ainsi, un temps d'exposition du laser sur l'échantillon est fixé à 1.5 s avec 2 accumulations ($t_{\text{total/spectre}} = 3$ s). Les rayonnements thermiques (TIR) et les photons collectés (Raman) peuvent ainsi être suivis simultanément au cours de l'oxydation catalytique.

La raie phonon est ajustée par la fonction Lorentzienne $L(x)$:

$$L(x) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(\frac{1}{2}\Gamma)^2 + (x - x_0)^2} \tag{5.7}$$

L'intensité maximale du spectre est donc $2/\pi\Gamma$, la largeur à mi-hauteur est Γ et enfin la position au maximum du pic Raman est définie comme x_0. Ces trois paramètres extraits de la fonction lorentzienne sont tracés au cours du temps, *i.e.* pendant la réaction d'oxydation.

3. Finalement, une caméra couleur est couplée avec la thermographie infrarouge afin d'observer l'évolution de la couleur du catalyseur pendant la réaction d'oxydation (figure 5.2a). La Teinte, la Saturation et la Valeur (TSV) de chaque pixel ainsi que leurs valeurs Rouge, Vert et Bleu (rvb) associées sont extraites pour chaque pixel. La relation existante entre le codage rvb et le codage TSV est la suivante :

$$\mathrm{T} = \begin{cases} 0, & \text{si } \max = \min \\ (60° \times \frac{v-b}{\max - \min} + 360°) \mod 360°, & \text{si } \max = r \\ 60° \times \frac{b-r}{\max - \min} + 120°, & \text{si } \max = v \\ 60° \times \frac{r-v}{\max - \min} + 240°, & \text{si } \max = b \end{cases}$$

$$\mathrm{S} = \begin{cases} 0, & \text{si } \max = 0 \\ 1 - \frac{\min}{\max}, & \text{sinon} \end{cases}$$

$$\mathrm{V} = \max$$

avec max la plus grande valeur entre r, v et b et min la plus petite.

Les pixels de l'image de la surface du catalyseur sont recueillis en calculant la moyenne de ces pixels appartenant à différents cercles de rayon R (Figure 5.2b). La moyenne des rvb est normalisée entre 0 et 1 et seule la valeur T du codage TSV est extraite afin de pouvoir représenter sur une même figure la variation de la couleur (valeur T) avec la couleur associée à cette variation (rvb) pour chaque instant.

5.2.2 Résultats

5.2.2.1 Influence de la température sur l'apparition des oscillations

L'expérimentation peut se décomposer en trois étapes :

1. Dans un premier temps, le réacteur est chauffé jusqu'à la température désirée tandis que le catalyseur "échantillon" est mis sous flux d'air sec. Un temps de 400 secondes est fixé permettant d'atteindre un bon équilibre de la température de consigne.

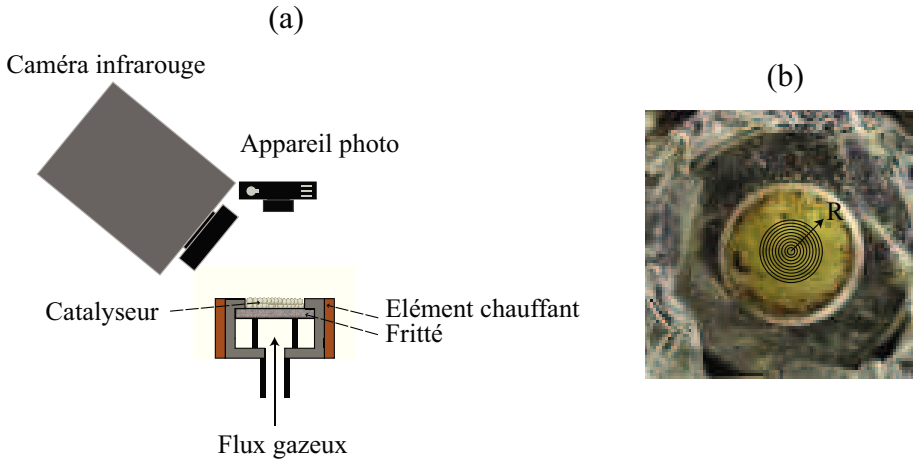


FIGURE 5.2 – (a) Couplage de la thermographie infrarouge avec caméra couleur et (b) image du puits catalytique avec extraction des pixels le long des cercles de rayon R.

2. Le flux d'air sec est ensuite remplacé par le mélange gazeux d'air et d'isopropanol. La durée d'injection est fixée à 600 secondes pour les températures de consigne de 180, 185 et 210 °C et à 800 secondes pour une température cible de 250 °C.
3. Enfin, un rebasculement sous flux d'air sec est effectué ($t = 400$ s) aux températures de consigne considérées.

Les quatre profils thermiques obtenus sont présentés dans la figure 5.3 et mettent clairement en évidence des états non stationnaires pour des températures de 185 °C et de 210 °C. Ces oscillations catalytiques montrent des amplitudes thermiques de 98 °C et 78 °C respectivement pour $T = 185$ °C et $T = 210$ °C et sont, de plus, auto-entretenus durant le passage du flux réactionnel.

L'analyse des oscillations ne pouvant pas se faire par une simple appréciation de l'allure générale du profil obtenu, la transformée de Fourier (TF) sera utilisée dans tous les cas montrant un système oscillant périodique. Elle est donnée par la formule suivante :

$$F(f) : \nu \mapsto \hat{f}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i2\pi\nu t} dt \tag{5.8}$$

avec t en seconde et f la fréquence en Hz.

Le signal obtenu est appelé spectre de puissance, la valeur $|F|^2$ est tracée en fonction de la fréquence en Hz pouvant donner une information sur le type d'oscillation en présence. Un signal périodique montrera la présence d'harmoniques sur le spectre ($2/t$, $3/t$, $4/t$,..., n/t) tandis qu'une seule et unique fréquence f_0 (fréquence fondamentale) permettra de mettre en évidence la présence d'un signal sinusoïdal pur. En revanche, la présence de plusieurs fréquences f_1, f_2, f_n et de leurs harmoniques associées $m_1 f_1 + m_2 f_2 + m_n f_n$ (combinaisons linéaires des fréquences caractéristiques) témoigne de la présence d'un signal quasi-périodique. Enfin, le dernier type d'oscillation pouvant être rencontré est le type

qualifié d'apériodique. Contrairement aux cas présentés précédemment, la transformée de Fourier d'un tel signal démontre un caractère continu (infinité de fréquences) par opposition aux spectres de raies obtenus pour les signaux périodiques et quasi-périodique. Une autre méthode est alors nécessaire pour caractériser ce régime chaotique et sera présenté ultérieurement.

La figure 5.1b présente les résultats de cette transformation sur les deux profils montrant les oscillations thermiques. Les fréquences f_0 sont respectivement 0.036 Hz (t = 128 s) et 0.078 Hz (t = 113 s) pour T = 185 °C et T = 210 °C. Les fréquences $2f_0$, $3f_0$ et $4f_0$ représentant les harmoniques montrent que ces oscillations sont périodiques et non sinusoïdale. Ceci semble suggérer la présence probable de différents phénomènes thermiques ayant des échelles de temps bien distinctes.

Par ailleurs, nous constatons que l'augmentation de la température du réacteur engendre une diminution de l'amplitude et de la période des oscillations.

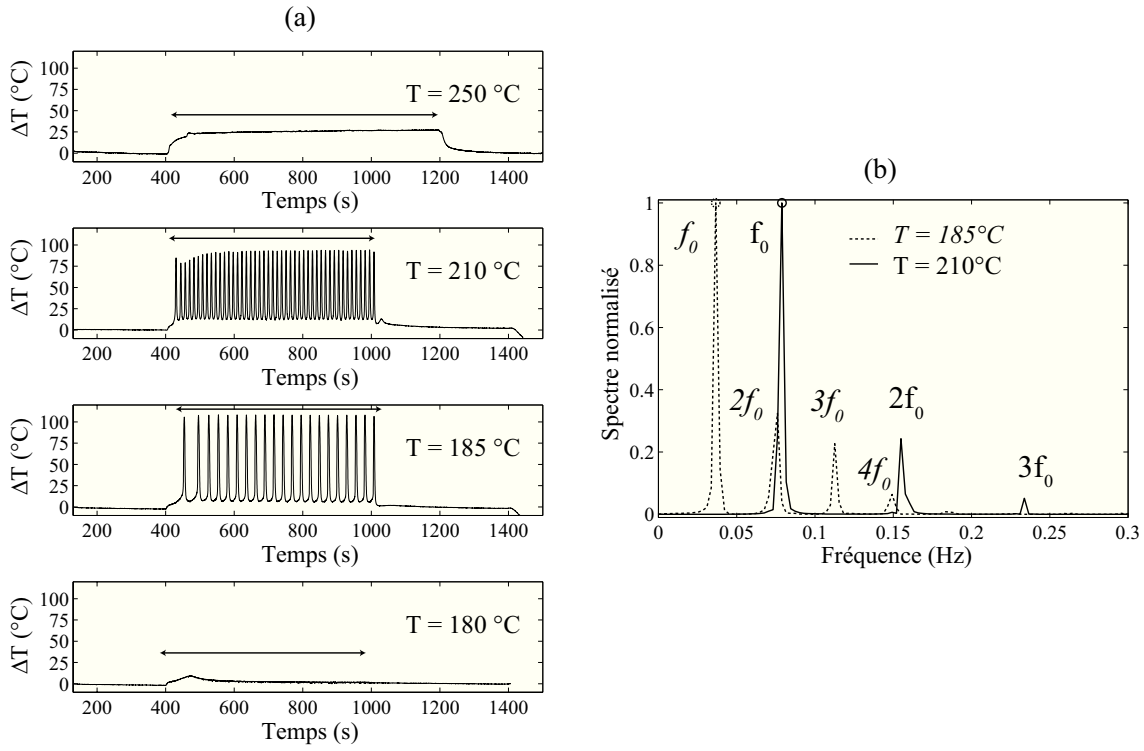


FIGURE 5.3 – (a) Influence de la température de consigne sur l'apparition d'un état catalytique oscillant et (b) spectres de puissance associés aux deux profils montrant des oscillations entretenues.

A une température de consigne de 180 °C, le flux de chaleur dégagé pour la réaction d'oxydation est relativement faible suggérant une conversion pauvre de l'isopropanol en CO_2 aux vues des enthalpies de réactions présentées ci-dessous. En effet, l'oxydation de l'isopropanol en acétone est dix fois moins exothermique que la combustion menant au

dioxyde de carbone.

$$\text{Isopropanol} \rightarrow \text{acétone}$$
$$C_3H_8O(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_3H_6O(g) + H_2O(g) \quad \Delta_r H = \text{-}187.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Acétone} \rightarrow \text{dioxyde de carbone}$$
$$C_3H_6O(g) + 4\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g) \quad \Delta_r H = \text{-}1687.4 \text{ kJ/mol}$$

De plus, le profil thermique en "cloche" indique que cette température de travail n'est pas suffisante pour entretenir la réaction d'oxydation et que le catalyseur est rapidement désactivé. Au contraire, pour une température de 250 °C, le profil thermique est nettement différent (profil asymptotique) et témoigne d'une activité catalytique croissante jusqu'à atteindre un équilibre thermique. Entre ces deux types de profils, un régime transitoire est donc clairement montré et une étude paramétrique est en premier lieu effectuée pour tenter de comprendre le processus à l'origine de ce comportement.

L'hypothèse d'une mauvaise régulation en température du bloc réacteur pouvant être à l'origine de ces oscillations peut d'ores et déjà être écartée. En effet, la température lue par le thermocouple au cours de ce phénomène oscillant n'a montré qu'une variation de $\pm$ 0.1 °C par rapport à la température de consigne se trouvant être 185 °C.

5.2.2.2 Influence de la nature du gaz vecteur sur le comportement des oscillations catalytiques.

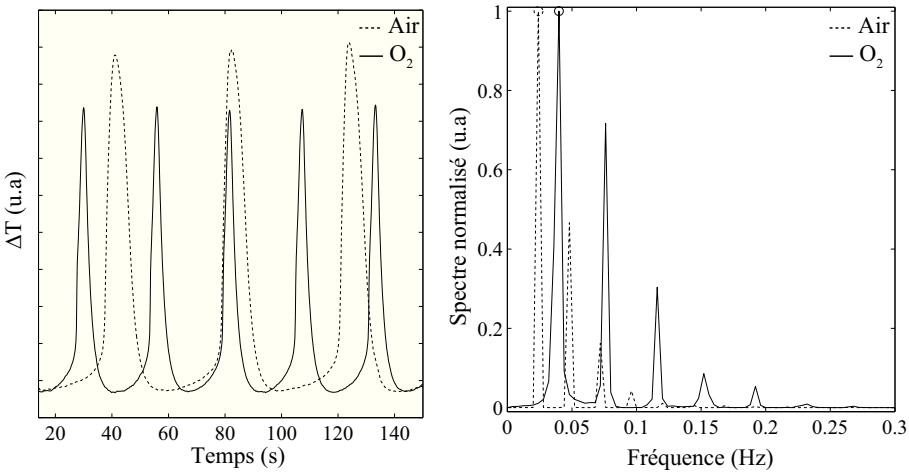


FIGURE 5.4 – Comportement des oscillations dans le cas de l'oxyde de cérium à 185 °C sous flux d'air ou d'O_2 en présence d'i-PrOH.

Tout d'abord, l'influence du gaz vecteur accompagnant la molécule à oxyder est étudiée. Trois gaz vecteurs différents sont utilisés : l'azote N_2, l'air (environ 80 % N_2 et 20 % O_2) et l'oxygène O_2. Pour tous les catalyseurs à base d'oxyde de cérium pur, dopés avec

d'autres oxydes de terres rares (La, Pr, Zr) ou encore chargés en métal noble Pt, Pd, Au, aucun d'entre eux n'a montré la présence d'un régime oscillant dans le cas de l'utilisation de N_2 comme gaz vecteur. En revanche, lorsque l'air ou l'oxygène est utilisé, des oscillations catalytiques sont présentes dans le cas des catalyseurs Au/CeO_2 et CeO_2 pur mais non présentes sur les autres matériaux énumérés précédemment. La figure 5.4 présente le comportement oscillant obtenu dans ces deux configurations et montre clairement l'importance de la présence simultanée de O_2/i-PrOH dans l'apparition du régime oscillant. De plus, lorsque la quantité d'oxygène présente dans le gaz vecteur augmente, la fréquence des oscillations augmente de 0.023 Hz ($t = 42$ s) à 0.04 Hz ($t = 25$ s) tandis que leur amplitude diminue de 183 °C à 153 °C. Après la température de consigne, nous pouvons ici voir un second paramètre de contrôle des oscillations. Cependant, pour des raisons pratiques, le paramètre de contrôle choisi par la suite est la température du réacteur.

5.2.2.3 Influence de la surface spécifique de l'oxyde de cérium sur les oscillations

L'impact de la valeur de la surface spécifique de l'oxyde de cérium sur l'apparition des oscillations est étudié. Cinq oxydes de cérium purs montrant des surfaces spécifiques allant de 32 m^2/g à 149 m^2/g sont testés vis-à-vis de l'oxydation de l'isopropanol. Ils sont évalués dans les mêmes conditions : température de consigne fixée à 190 °C avec une vitesse volumique horaire de 30 000 h^{-1} et une composition théorique de 12 % molaire d'isopropanol dans l'air. La figure 5.5a présente les profils thermiques obtenus pour les cinq cérines. Une température de consigne de 190 °C ne permet pas de déclencher les oscillations catalytiques sur les cérines à plus faibles surfaces spécifiques (32, 50 et 96 m^2/g). L'apparition des oscillations catalytiques a été observée pour des températures de consigne proches de 250 °C pour ces supports catalytiques. En revanche, pour des surfaces spécifiques plus élevées (113 et 149 m^2/g), cette température de consigne se situe précisément dans la zone d'instabilité catalytique. La fréquence des oscillations croît avec la surface spécifique (voir figure 5.5b) permettant d'émettre l'hypothèse du rôle des oxygènes provenant de la structure fluorine dans l'observation des oscillations catalytiques.

5.2.2.4 Influence des particules d'or supportées sur oxyde de cérium

Comparaison Au et Au/CeO_2 - L'influence du dépôt de particules d'or sur l'oxyde de cérium à 149 m^2/g est étudiée pour une température de consigne fixée à 190 °C (figure 5.6) dans les mêmes conditions que précédemment. Une forte augmentation de la fréquence des oscillations est observée lorsque l'or est déposé sur l'oxyde de cérium (0.086 Hz ($t = 11.6$ s) pour Au/CeO_2 contre 0.041 Hz ($t = 24$ s) pour CeO_2). L'augmentation de la fréquence des oscillations pour une cérine chargée en or semble cohérente avec la forte interaction de ces particules avec la structure fluorine améliorant la mobilité des oxygènes (voir chapitre 3).
De plus, l'amplitude des oscillations se trouve largement diminuée (48 °C pour Au/CeO_2 contre 87 °C pour CeO_2) permettant d'entrevoir un profil thermique semblable à celui ob-

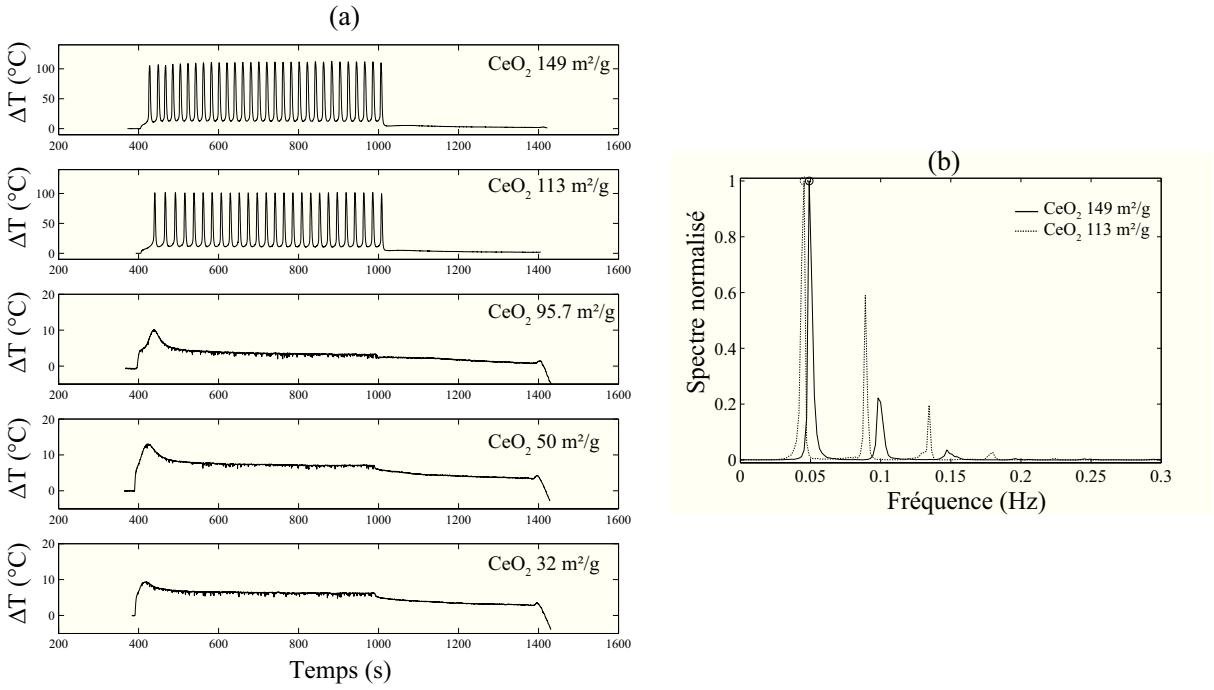


FIGURE 5.5 – (a) Profils thermiques obtenus pour les 5 oxydes de cérium à $T = 190$ °C. (b) Transformée de Fourier sur les deux catalyseurs à grande surface spécifique (113 et 149 m^2/g.

tenu pour la cérine à plus haute température, *e.g.* le profil thermique obtenu à $T = 250$ °C où l'oxydation catalytique est à l'équilibre (figure 5.3 de la page 159). Par ailleurs, cette étude hors équilibre permet ainsi de confirmer que le dépôt de particules d'or sur la cérine conduit à une augmentation de l'activité catalytique.

Chargement en Or - La fraction massique Au/CeO_2 a été modifiée pour observer l'influence de ce paramètre sur le comportement catalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'i-PrOH. Pour cela, la vitesse volumique horaire du mélange gazeux Air+i-PrOH est fixée à 40 000 h^{-1} pendant qu'une rampe de température de 1 °C/min allant de 170 °C jusqu'à 210 °C est réalisée. Le profil thermique est enregistré pour deux catalyseurs respectivement chargés à 0.1 et 0.5 % d'or préparés par adsorption anionique noté AA (figure 5.7). La température permettant d'atteindre un régime stationnaire (disparition des oscillations) est largement diminuée lorsque la fraction massique d'or est à 0.5 $\%_{pds}$ Au. Cette observation renforce l'hypothèse du rôle clé de la mobilité des oxygènes dans l'allure des oscillations obtenues. D'après l'étude Raman des catalyseurs Au/CeO_2 présentée dans le chapitre 3, le léger déplacement en énergie de la raie phonon lors d'un faible chargement en métal noble sur l'oxyde de cérium à 149 m^2/g semble être en bon accord avec les résultats obtenus lors de cette expérimentation et démontre une fois de plus l'importance de l'interaction or-cérine dans l'oxydation basse température de l'isopropanol.

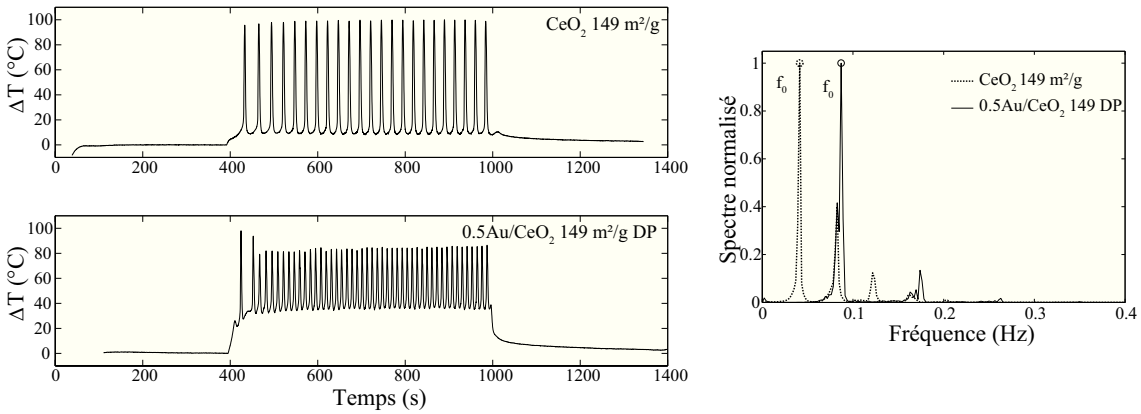


FIGURE 5.6 – (a) Profils thermiques obtenus pour CeO_2 149 m^2/g et 0.5 % Au/CeO_2 m^2/g et (b) tranformées de Fourier associées.

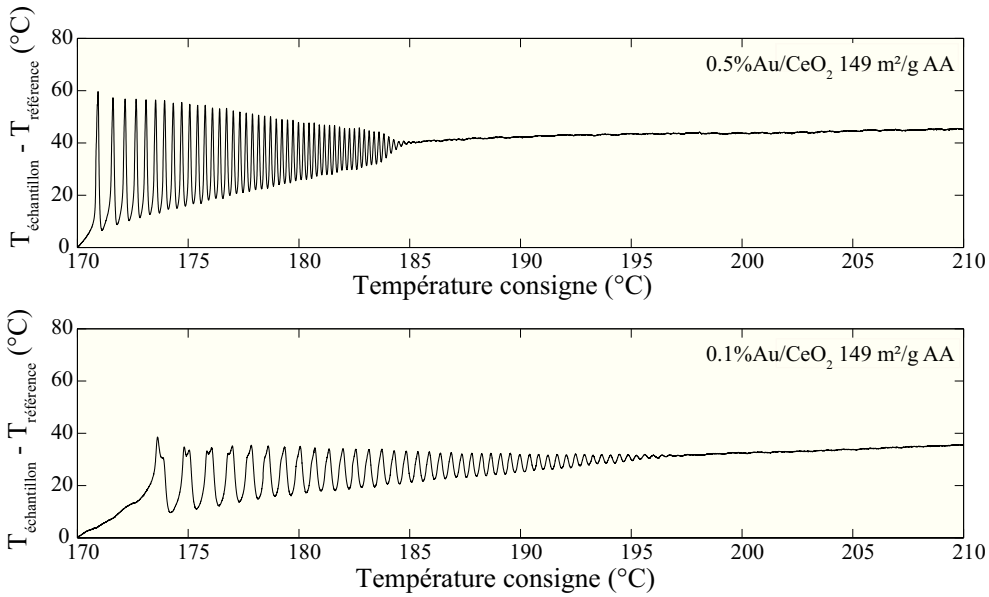


FIGURE 5.7 – Influence du chargement massique en or déposé sur oxyde de cérium à 149 m^2/g.

La caméra thermique, technique d'acquisition en temps réel et non intrusive, nous a permis d'observer la présence d'oscillations catalytiques autorisant la suggestion de quelques hypothèses mais atteint ses limites dans la compréhension chimique du processus. Elle nécessite maintenant l'apport de techniques analytiques telles que des techniques spectroscopiques ou encore optiques pour infirmer ou valider les hypothèses émises. Dans la prochaine partie de ce chapitre, nous décrirons les différents couplages analytiques réalisés pour tenter de comprendre les étapes décrivant les oscillations catalytiques observées.

La thermographie infrarouge sera tout d'abord combinée avec la spectrométrie de masse, puis nous décrirons l'intérêt d'utiliser la spectroscopie Raman lors de ces réactions d'oxydation en régime oscillant. Enfin, nous terminerons par le couplage d'une caméra couleur avec la caméra thermique afin d'étudier la variation de la couleur du catalyseur au cours des oscillations en plus de recueillir le flux de chaleur provenant du catalyseur.

5.2.2.5 Combinaison de la thermographie infrarouge avec la spectrométrie de masse

Les rapports masse/charge (m/z) ainsi que la contribution de différentes molécules susceptibles d'être détectées sont reportés dans le tableau 5.2.

TABLE 5.2 – Rapports masse/charge suivis au cours du temps et contribution des molécules pour chaque m/z.

m/z	**Contribution pour chaque** m/z
44	92.25 % **CO_2** ; 2.26 % Acétone ; 3,49 % i-PrOH
45	98.7 % **i-PrOH** ; 1.28 % CO_2
43	85.7 % **Acétone** ; 14.24 % i-PrOH
32	100 % **O_2**
18	100 % **H_2O**
14	100 % **N_2**

La température de consigne est fixée à 210 °C, la teneur en isopropanol dans l'air est maintenue à environ 14 % et ceci pendant 1000 s, la vitesse volumique horaire est fixée à 30 000 h^{-1}. La figure 5.8 montre le profil thermique obtenu ainsi que l'évolution temporelle de chaque rapport masse/charge sélectionné.

La variation des rapports m/z relatifs à l'oxygène et à l'azote possède la même fréquence que les oscillations thermiques observées confirmant que le phénomène thermique est bien relié à la réaction d'oxydation de l'i-PrOH. La variation du courant d'ions relatif à l'azote peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de moles lorsque la réaction d'oxydation de l'isopropanol se produit. En effet, une mole d'i-PrOH et 4.5 moles d'oxygènes (soit 5.5 moles au total de réactifs) conduisent à 4 moles d'eau et 3 moles de CO_2 (soit 7 moles au total de produits). Par conséquent, sachant que la spectrométrie de masse détecte les courants d'ions pour un volume donné, il s'ensuit une augmentation de la pression (loi des gaz parfaits) permettant d'expliquer la variation du courant d'ions relatif à l'azote.

De plus, nous pouvons constater un retard quant à la détection des courants d'ions de rapport m/z = 18, 43, 44 et 45. La présence d'un diaphragme en verre fritté localisé juste avant l'entrée des gaz dans la chambre de détection sous vide peut être propice à l'adsorption de ces espèces et ainsi ralentir leur détection. De plus, la température du capillaire (environ 80 °C) utilisé pour récolter les espèces en sortie du réacteur n'est pas

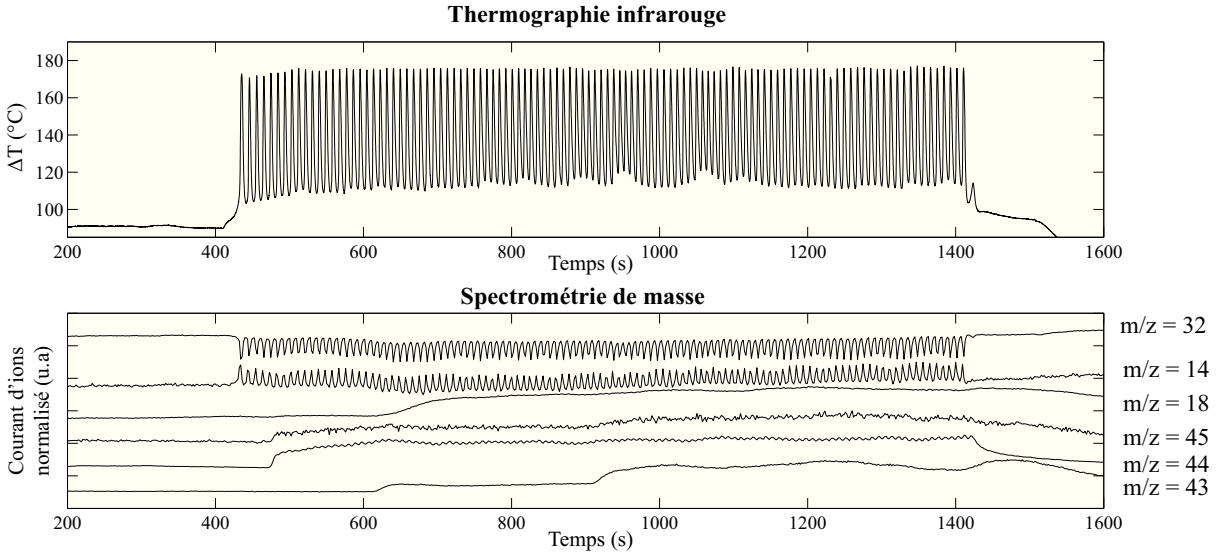


FIGURE 5.8 – Profil thermique obtenu lors du passage de l'i-PrOH sur CeO_2 à 210 °C et évolution des différents rapports m/z au cours du temps.

uniforme sur la longueur du capillaire pouvant provoquer la condensation de certaines espèces organiques telles que l'eau, l'i-PrOH ou encore l'acétone.

En comparant les rapports $m/z = 44$ et $m/z = 45$ dont les espèces contribuant à ces courants sont présentées dans le tableau 5.2, l'augmentation des courants de ces deux rapports s'effectue au même instant suggérant que la même espèce est à l'origine de cette contribution. Nous pouvons donc penser que l'i-PrOH est en quantité négligeable durant ces cycles oscillants et que la transformation en CO_2 est, quant à elle, nettement présente.

Les suivis temporels pour les rapports m/z relatifs à O_2, N_2 et CO_2 ainsi que le profil thermique ont ensuite été normalisés afin de faciliter leur comparaison et tenter d'observer leur éventuelle synchronisation (figure 5.9).

Tout d'abord, une similitude parfaite entre le profil thermique et l'évolution du rapport masse/charge égal à 32 (O_2) est constatée. A chaque sommet des oscillations thermiques, l'abondance en molécules d'oxygènes y est minimale.
La variation temporelle du rapport m/z égal à 14 relatif aux molécules de N_2 est quant à elle parfaitement synchronisée avec la variation du courant d'ions correspondant au CO_2. L'abondance maximale en N_2 coïncide avec le début de chaque pic exothermique et non pas avec le sommet du pic.

Le décalage temporel entre l'abondance minimale en oxygène et l'abondance maximale en azote suggère l'existence de deux étapes durant ces cycles catalytiques oscillants : une liée à la réaction de l'isopropanol (réaction exothermique) et une autre plus discrète faisant certainement intervenir le support. En effet, nous pouvons penser qu'une réoxydation de la cérine grâce aux oxygènes provenant du flux gazeux peut avoir lieu. Afin de confirmer l'hypothèse du rôle du support dans ces oscillations, la raie phonon (Raman) caractéristique

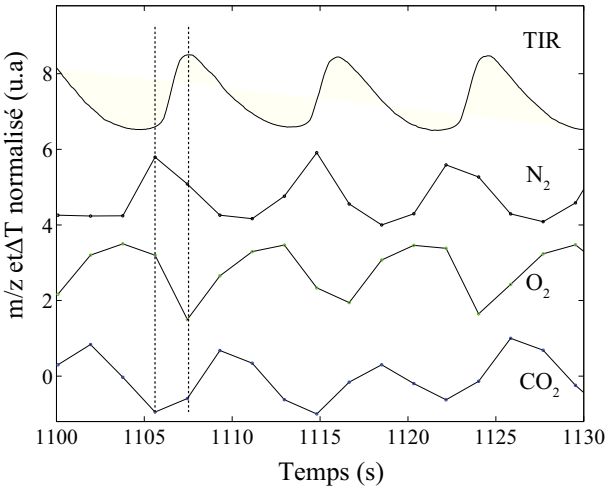


FIGURE 5.9 – Normalisation des profils thermiques et spectrométriques entre $t_1 = 1100$ s et $t_2 = 1130$ s.

de la structure fluorine de l'oxyde de cérium est suivie au cours de la réaction d'oxydation oscillante en même temps que la chaleur dégagée à la surface du catalyseur.

5.2.2.6 La spectroscopie Raman couplée à la thermographie infrarouge

La figure 5.10 présente l'évolution temporelle des trois paramètres caractérisant la raie phonon (intensité, largeur à mi-hauteur et nombre d'ondes) au cours de la réaction d'oxydation ainsi que le profil thermique enregistré simultanément. Avant le basculement du mélange réactionnel Air+i-PrOH, la montée en température de 25 °C jusqu'à 210 °C sous air permet d'évaluer l'impact de la température sur les trois paramètres caractérisant le pic Raman. En prenant en compte la distribution de Maxwell-Boltzmann (équation 5.9), la montée en température se traduit par une diminution de la population au niveau $\nu = 0$ au profit du niveau $\nu = 1$. La raie Stokes Raman se trouve alors affectée sachant que $\Delta E = hc\widetilde{\nu}$. En regardant les profils obtenus pendant la montée en température, l'intensité de cette raie phonon semble très affectée en comparaison à l'évolution de la largeur à mi-hauteur et du nombre d'ondes. La montée en température (+185 °C, *i.e.* de 25 à 210 °C), se traduit par une diminution du nombre d'ondes de 1.7 cm^{-1} tandis qu'une augmentation de 60 °C au cours du basculement sous flux réactionnel (détectée par thermographie infrarouge) se traduit par un déplacement de 4.4 cm^{-1} vers des énergies plus faibles. La température n'est donc pas le seul paramètre contribuant à la variation du nombre d'ondes, une modification structurale est bien présente à partir du basculement sous le mélange réactionnel.

$$\frac{P_{\nu=1}}{P_{\nu=0}} = e^{-\Delta E/kT} \tag{5.9}$$

avec ΔE la différence entre les deux niveaux, k la constante de Boltzmann.

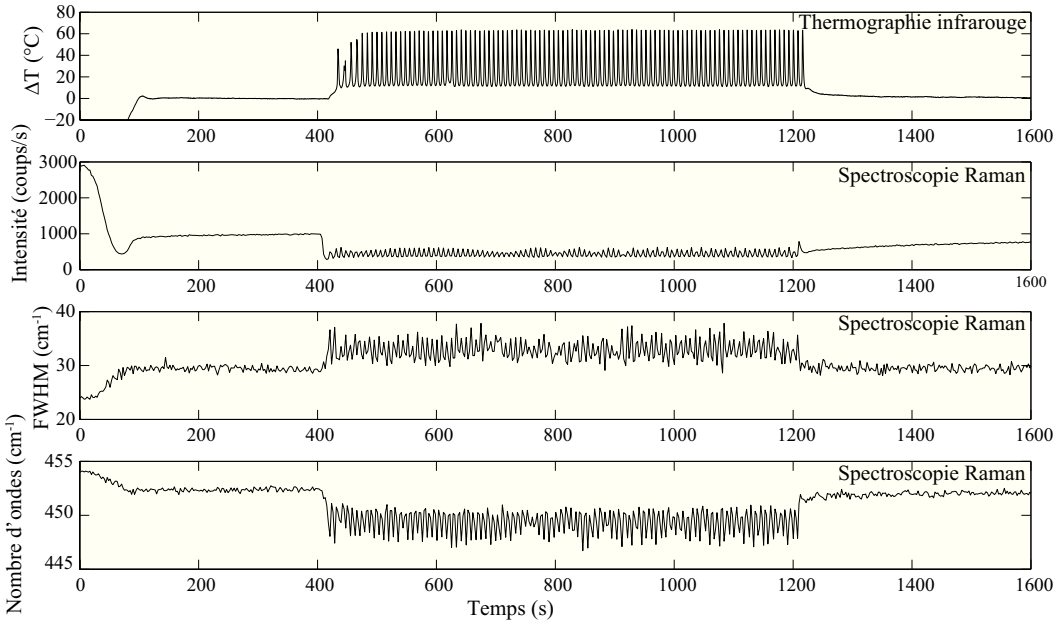


FIGURE 5.10 – Couplage de la thermographie infrarouge avec la spectroscopie Raman.

Seulement quelques périodes d'oscillations sont ensuite sélectionnées afin d'observer la synchronisation entre les signaux thermique et spectroscopique normalisés (figure 5.11). La quantité de spectres Raman recueillis pour décrire une oscillation permet d'observer convenablement la variation du nombre d'ondes de la raie phonon à 455 cm^{-1} au cours des oscillations. Nous observons clairement un déphasage entre les deux signaux, le maximum de température détecté par thermographie infrarouge coïncide avec la diminution du nombres d'ondes de la raie phonon. Ceci suggère que la structure fluorine est fortement perturbée au cours de ces oscillations permettant de mettre en évidence le rôle du support dans ce système oscillant. La désorganisation de la structure fluorine provient de la libération des oxygènes du support déplaçant ainsi la raie vers de plus faibles énergies.

5.2.2.7 Couplage thermographie infrarouge/caméra couleur

Les modifications des propriétés optiques de l'oxyde de cérium sont reportées par Allen *et al.* [19] et Wuilloud *et al.* [20]. L'oxyde de cérium CeO_2 présente des propriétés d'absorption dans l'ultraviolet et une absorption résiduelle dans le visible. Ceci est due à ses propriétés électroniques où un transfert de charge peut s'opérer entre les orbitales $2p$ de l'oxygène et les niveaux $4f$ du cérium restés vacants. Ce seuil d'adsorption est d'environ 3 eV ($\approx$ 400 nm) se traduisant par une coloration jaune du matériau. L'apparition d'une bande d'absorption à environ 600 nm ($\approx$ 2 eV) est attribuée à l'interaction Ce^{4+}-Ce^{3+} observée lors d'une réduction sous flux d'H_2 se traduisant par une couleur gris-bleue du matériau. L'orbitale $4f$ du cérium est perturbée engendrant une diminution de l'énergie entre la bande de valence et cette dernière et donc à une augmentation de la longueur

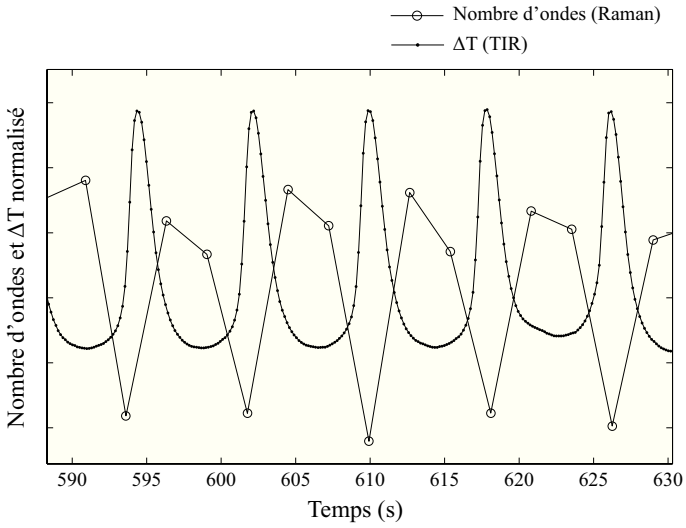


FIGURE 5.11 – Normalisation du nombre d'ondes de la raie phonon caractéristique de CeO_2 (455 cm^{-1}) et du profil thermique obtenu.

d'onde.

L'intérêt de coupler la caméra thermique avec une caméra couleur peut s'avérer déterminant pour identifier les processus mis en jeu dans ce système oscillant.

Le cérine offrant une surface spécifique de 149 m^2/g est de nouveau utilisée pour cette expérimentation. Un flux d'Air+i-PrOH est injecté à une température de consigne de 185 °C pour déclencher le système oscillant, elle est progressivement diminuée pour permettre d'augmenter la période relative à une oscillation et ainsi favoriser l'observation des variations de couleur du matériau. Une température de consigne de 150 °C est finalement maintenue permettant d'avoir une période d'oscillation de 22 s. Les images thermiques et optiques sont enregistrées au cours du temps. Les images optiques sont analysées pour en extraire les valeurs TSV et *rvb*. La composante Teinte (T) est tracée au cours du temps en associant à chaque instant la couleur moyenne *rvb* du catalyseur. La figure 5.28 présente les réponses thermiques et optiques obtenues simultanément au cours du temps, quatre étapes caractéristiques sont identifiées et reportées sur la figure 5.28. Concernant la première étape, *i.e.* avant l'apparition du pic exothermique, le matériau évolue vers une couleur orange-foncée résultant probablement de la chimisorption des molécules d'isopropanol sur la cérine. La chimisorption est associée à un dégagement de chaleur à la surface du matériau et à une modification de la couleur de la cérine. En effet, l'adsorption de molécules gazeuses perturbe légèrement le transfert de charge entre les niveaux $2p$ de l'oxygène et les niveaux $4f$ du cérium se traduisant par une diminution de l'énergie de cette transition et ainsi un déplacement de la longueur d'onde d'absorption vers de plus faibles énergies.

De plus, il est possible que les molécules d'oxygènes provenant du flux gazeux soient activées à la surface du catalyseur, l'oxyde de cérium de grande surface (*i.e.* nombreux défauts) a, en effet, la particularité de présenter des sites vacants en oxygènes pouvant ainsi

être favorables à la formation d'espèces superoxydes O_2^- en surface. De plus, la formation de ces espèces est aussi exothermique ($\Delta_{O_2^-}H$ = -146 kJ/mol) et semble être une hypothèse cohérente avec le phénomène thermique observé.

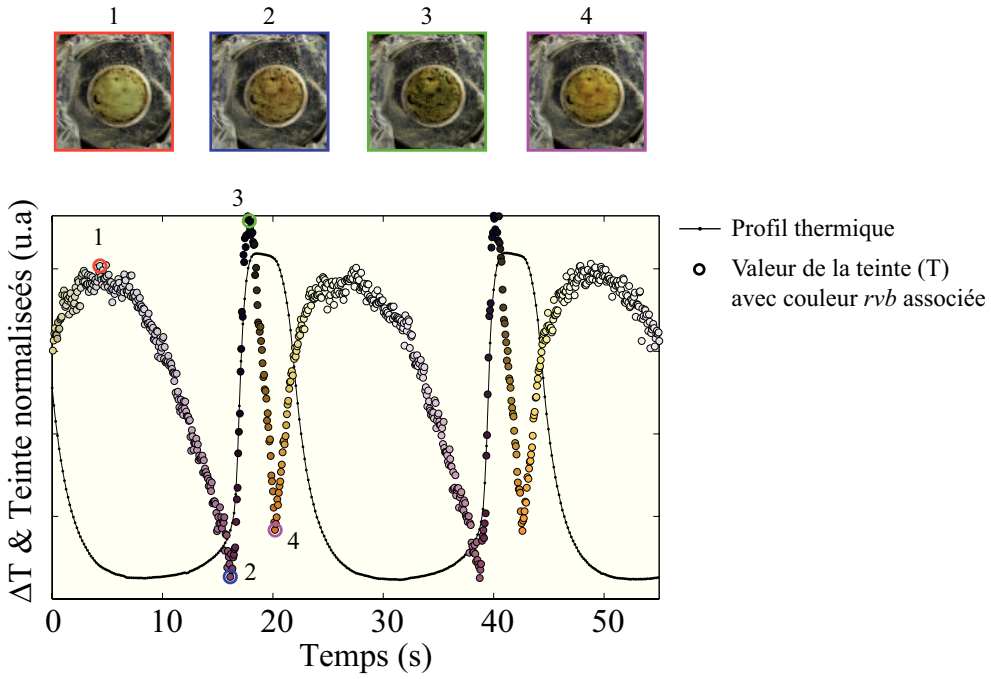


FIGURE 5.12 – Couplage de la thermographie infrarouge avec caméra couleur pendant oscillations catalytiques.

Concernant la deuxième étape relative à la montée violente en température, un changement brusque de la couleur de la cérine est constaté (passant de l'orange foncé au gris-bleu). Ceci semble être relié à la réduction de la cérine ($CeO_2 \rightarrow CeO_{2-x}$) permettant l'oxydation des molécules présentes à la surface en CO_2. Le processus de réduction de la cérine ainsi que l'oxydation de l'i-PrOH sont deux phénomènes fortement exothermiques. Même s'il n'est pas envisagé que la cérine soit complètement réduite en espèces Ce^{+III}, la valeur de l'enthalpie de cette réduction peut donner un ordre d'idée de la quantité de chaleur associée à ce processus. Le passage de Ce^{+IV} à Ce^{+III} se traduit par une libération d'énergie de 1796 kJ/mol.

La troisième étape observée à la fin du phénomène exothermique montre une seconde variation de couleur passant de gris-bleu à orange. Tout d'abord, ceci suggère la présence d'une re-stabilisation de l'orbitale $4f$ du cérium et donc d'une diminution de la longueur d'onde d'absorption dans le visible. Une ré-oxydation de la cérine grâce aux molécules d'oxygènes présentes dans le flux gazeux semble donc s'opérer. L'enthalpie relative à l'oxydation de la cérine étant relativement faible ($\Delta_r H$ = -191 kJ/mol), ceci semble être cohérent avec l'interprétation effectuée.

Enfin, une diminution brusque de la température à la surface du catalyseur est détectée

pendant qu'un changement de couleur de la cérine apparait de nouveau (passant de orange à jaune). Ce processus de refroidissement brutal pourrait être associé à un phénomène endothermique. Nous pouvons donc suggérer que ceci peut résulter de la dissociation des ions superoxydes O_2^- présents à la surface revenant à leur forme O^{2-}, comme en témoigne la forte valeur de l'enthalpie associée à cette transformation ($\Delta_{\text{diss}}H_{O_2}+\Delta_{A2}H_{O^-\rightarrow O^{2-}} = 1351$ kJ/mol).

L'hypothèse quant à l'existence de deux processus (réduction et réoxydation de CeO_2) au sommet du pic exothermique semble être cohérent avec les résultats présentés dans la figure 5.13. Elle montre l'évolution de l'allure d'une oscillation lorsque la température du réacteur est diminuée progressivement de 2 °C jusqu'à disparition des oscillations. La température est maintenue pendant 500 s lors de chaque palier, la température de consigne est diminuée de 216 °C à 106 °C. Le flux gazeux injecté est un mélange d'air et d'isopropanol avec une teneur molaire en alcool estimée à 12 %, la vitesse volumique horaire est fixée à 20 000 h^{-1}.

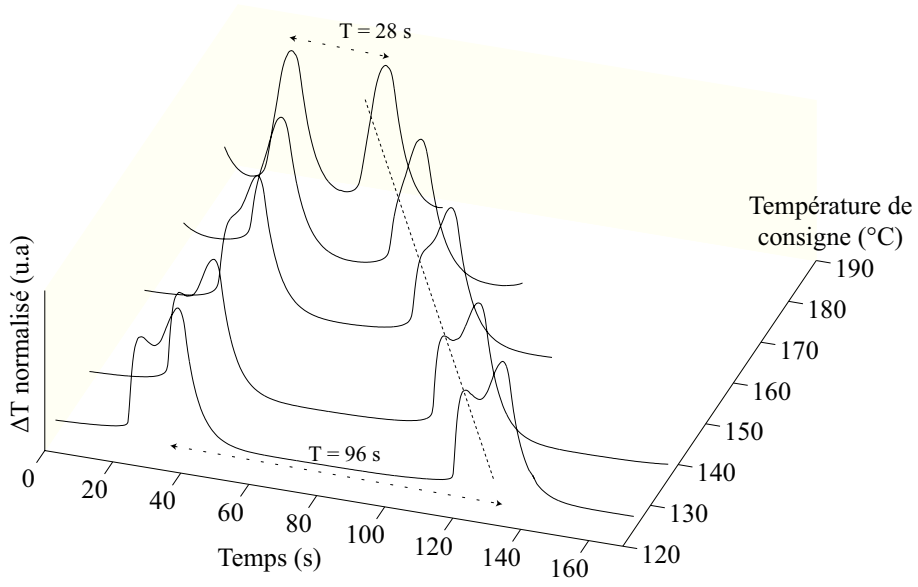


FIGURE 5.13 – Evolution de l'allure d'une oscillation au cours de la diminution de la température du réacteur jusqu'à disparition des oscillations à 120 °C.

Une disparition des oscillations est observée pour une température de consigne de 120 °C, ceci semble suggérer que cette faible température n'autorise plus le "décrochage" des oxygènes moléculaires provenant de la structure fluorine, la réaction d'oxydation de l'isopropanol n'est ainsi plus réalisable. Il est possible de se rendre compte de cette difficulté relative à la mobilité des oxygènes lorsque la température se situe très proche de cette limite (à $T = 124$ °C). La forme de l'oscillation y est complètement modifiée en faisant apparaître clairement la présence de deux pics pouvant être facilement déconvolués par deux fonctions gaussiennes. Cette forme caractéristique semble donc témoigner de la difficulté

du catalyseur à libérer les oxygènes. Ceci nous amène à penser que la première élévation en température observée pourrait résulter de la réduction très partielle de la cérine, un apport de molécules d'oxygènes provenant du flux gazeux permettrait ensuite de continuer l'oxydation de l'isopropanol (deuxième pic exothermique). Lorsque la température de consigne est augmentée, le deuxième processus suggéré serait alors très atténué en raison de la mobilité améliorée en oxygènes structuraux. L'évolution de la forme de l'oscillation expérimentalement observée peut sembler cohérente avec l'hypothèse émise. En effet, la figure 5.13 montre clairement la réunion des deux phénomènes lorsque la température de consigne est augmentée.

5.3 Analyse du régime oscillant au cours de la variation du paramètre de contrôle

5.3.1 Notion de système dynamique

Le système dynamique défini comme étant un système qui évolue au cours du temps et dont les deux principales caractéristiques sont reliées aux notions de causalité et de déterminisme. En effet, le système dynamique à un instant t dépend des phénomènes observés avant ou après l'instant t (causalité). Le système dynamique est déterministe, *i.e.* qu'une seule solution de ce système est possible pour une condition initiale donnée.

Il est généralement décrit par des équations différentielles dont leur nombre permet de déterminer le degré de liberté n du système dynamique. Il peut ainsi être facilement représenté dans un espace à n dimensions. On considère alors typiquement un système différentiel du premier ordre du type :

$$\frac{dx(t)}{dt} = f(x(t), t) \tag{5.10}$$

où la fonction f définit le système dynamique étudié (c'est en général également un vecteur à n dimensions, *i.e.* un ensemble de n fonctions).

Cette théorie peut donc être différenciée de celle des probabilités où une approche stochastique est utilisée dans cette dernière (voir chapitre 1 et 2).

Dans ces systèmes dynamiques, nous distinguons par ailleurs les systèmes linéaires (*e.g.* $x(t+1) = 2x(t)$) des systèmes non-linéaires. Ces derniers peuvent révéler des comportements complexes pouvant faire penser à un système aléatoire alors qu'il n'en ait rien (système déterministe par définition).

Nous allons donc tenter d'utiliser cette théorie des systèmes dynamiques dans le cas du comportement catalytique oscillant observé dans notre cas. Dans un premier temps, ceci permettra de savoir si nous sommes en présence d'un système non-linéaire déterministe malgré le fait que le système catalytique observé ne soit pas complètement décrit par un ensemble d'équations. Auquel cas, la dimension du système pourra être déterminée.

Il convient, maintenant, de décrire les notions élémentaires ainsi que quelques outils mathématiques relatifs à l'étude de ces systèmes dynamiques.

5.3.2 Notion de bifurcation

La notion de bifurcation est tout à fait fondamentale dans l'étude des systèmes dynamiques et notamment les systèmes oscillants. Elle apparait lorsqu'une valeur du paramètre dite valeur critique va modifier de façon importante les solutions de l'équation caractérisant le système dynamique [21], autrement dit lorsque l'allure de la réponse obtenue sera drastiquement modifiée. Prenons comme exemple le cas de l'oscillateur entretenu pouvant être décrit par l'équation adimensionnée de Van der Pol :

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} - (\epsilon - \theta^2)\frac{d\theta}{dt} + \theta = 0 \tag{5.11}$$

avec θ l'amplitude des oscillations et ϵ un paramètre sans dimension. La figure 5.14a présente le diagramme dit de *bifurcation* obtenu en considérant l'équation 5.11. Lorsque ϵ est égal à zéro, ce point est considéré comme la valeur critique ϵ_c. Lorsque le paramètre ϵ est inférieur à zéro, *i.e.* inférieur à la valeur critique, le système converge vers une solution stationnaire. Lorsque ϵ est supérieur à la valeur critique, le système évolue vers une solution périodique oscillante. Nous parlons de point de bifurcation entre ces deux types de solutions obtenus.

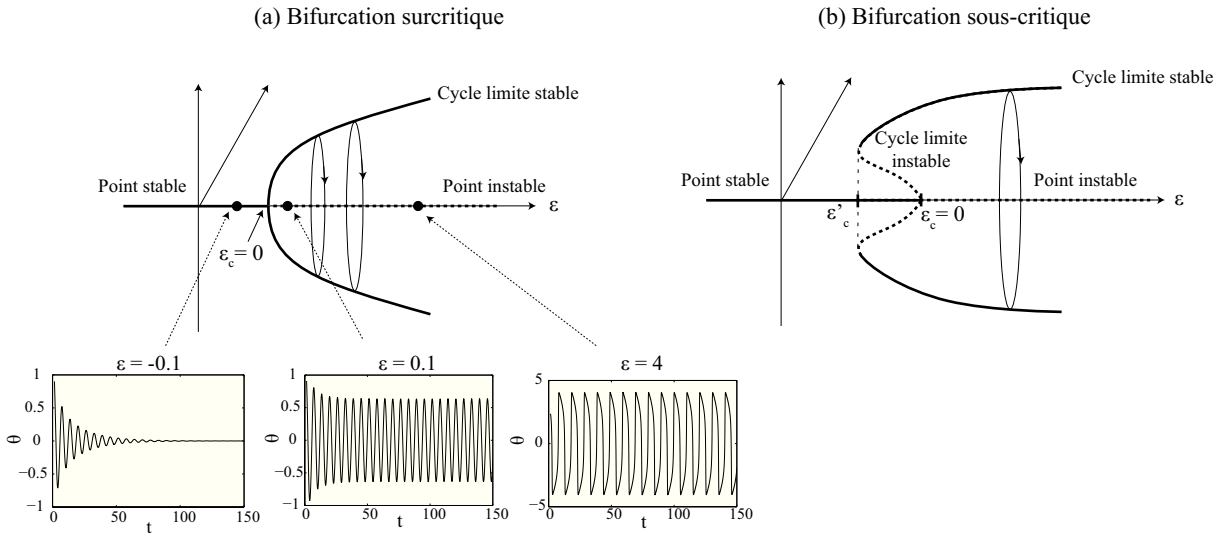


FIGURE 5.14 – (a) Diagramme de bifurcation surcritique correspondant à l'équation de Van der Pol, et allure des solutions analytiques pour trois valeurs de ϵ : -0.1, 0.1 et 4. (b) Diagramme de bifurcation sous-critique

En fait, le schéma décrit précédemment ne représente qu'un seul des cas possibles de bifurcation pouvant être rencontré dans les systèmes non-linéaires. Cette bifurcation est appelée bifurcation de Hopf. De ce cas précis, l'amplitude des oscillations lorsque le paramètre ϵ est légèrement supérieur à zéro varie de façon proportionnelle avec l'écart

$|\epsilon - \epsilon_c|^{1/2}$ tandis que la période des oscillations reste linéaire avec l'augmentation légère de la valeur de ce paramètre.

Nous avons volontairement choisi de représenter celle-ci car elle semble bien adaptée à notre cas d'étude portant sur l'oxydation de l'i-PrOH catalysée par l'oxyde de cérium. En effet, en observant la figure 5.3 de la page 159, la réaction d'oxydation équilibrée à $T = 250$ °C peut être assimilée à une solution stationnaire tandis que le profil thermique obtenu lorsque la température est diminuée à $T = 185$ °C, des oscillations entretenues apparaissent suggérant une évolution du système vers une solution périodique oscillante (cycle limite).

Par ailleurs, de nombreux types de bifurcation autres que celui présenté précédemment peuvent avoir lieu tels que les bifurcations noeud-col, fourche ou encore avec échange de stabilité [21]. Grâce aux nombreux travaux mathématiques effectués, toutes ces bifurcations peuvent être décrites par un nombre restreint d'équations différentielles dépendant d'un seul paramètre se trouvant être le paramètre de contrôle ϵ, nous pouvons ainsi associer à chaque bifurcation une équation plus ou moins complexe appelée forme normale.

Deux types de situations peuvent se produire dans toutes ces bifurcations :

- Une situation dite surcritique, le nouveau mode (cycle limite, point stable , instable, etc...) apparait "continûment", *i.e.* que son amplitude est continue au passage du point de bifurcation (figure 5.14a).
- Une seconde situation dite sous-critique où l'apparition du nouveau mode est discontinue (apparition soudaine). De telles bifurcations sont associées à un cycle d'hystérésis (figure 5.14b). Lorsque ϵ devient positif, une petite perturbation du point stable va permettre la convergence vers un nouveau régime (cycle limite). Ce nouveau régime stable d'amplitude finie persiste lorsque le paramètre de contrôle ϵ est diminué même en-deçà du seuil de bifurcation. En continuant à diminuer ce paramètre, le système retombe vers l'état d'équilibre initial (point fixe). Deux régimes stables peuvent donc coexister pour une gamme de valeurs du paramètre ϵ (présence d'hystérésis).

5.3.3 Le régime chaotique

Dans le cas précédent considérant un oscillateur entretenu, l'évolution du système peut être parfaitement décrite au cours du temps à l'aide de la fréquence et l'amplitude des oscillations. Cependant, il peut apparaitre dans l'étude de ces systèmes des comportements chaotiques où aucune périodicité n'est présente. De façon générale, on peut définir un régime dynamique dit chaotique lorsque son spectre de puissance (calcul de la transformée de Fourier) comporte une partie continue, des bandes larges indépendamment de la présence de quelques raies. Il est ainsi impossible de prédire l'évolution ultérieure d'un tel système dynamique même après avoir étudié parfaitement son évolution au cours d'un temps suffisamment long. Nous pouvons en quelque sorte parler d'une perte de mémoire du système.

Dans l'étude des systèmes catalytiques oscillants, il est néanmoins à noter que cette notion de chaos est parfois détournée de sa définition stricte où ce terme s'est généralisé pour parler de systèmes oscillants complexes. Le terme de systèmes complexes peut, en fait,

quelque fois simplement cacher l'existence d'une périodicité élevée des oscillations, *e.g.* quadruple ou quintuple période, pouvant ainsi être différenciée du comportement chaotique. Cependant, plusieurs groupes de recherches se sont efforcés à utiliser les outils permettant réellement d'étudier le chaos, *e.g.* le calcul des exposants de Lyapunov ou encore de l'entropie de Kolmogorov. Nous pouvons parler dans ces conditions de chaos déterministe. Razon *et al.* [5] présente une description détaillée de ces outils utilisés dans l'étude de l'oxydation du monoxyde de carbone sur le platine.

Les systèmes chaotiques peuvent être étudiés en optant pour une démarche qui consiste à étudier les transitions résultant de la perte de stabilité du système. Un bon moyen de caractériser la route vers le chaos est de reconstruire la succession de transitions, à l'aide d'un paramètre de contrôle facilement modifiable, mettant en évidence des phénomènes clés tels que l'apparition d'une quasi-périodicité, de cascades sous-harmoniques ou encore d'intermittences [21]. La référence [22] montre l'existence d'intermittences pouvant être définies comme un mélange de phases régulières presque périodiques interrompues temporairement par un comportement très irrégulier (turbulence) dans le cas de la réaction NH_3/O_2 sur platine.

5.3.4 Les méthodes d'analyse des régimes oscillants

5.3.4.1 Représentation de l'attracteur

La notion d'attracteur est primordiale dans l'étude de ces systèmes. Nous en avons vu quelques exemples lors de la description du terme de bifurcation (converge vers une solution stationnaire ou périodique oscillante). Un comportement attractif est, en effet, présent permettant de faire évoluer le système vers une solution stable dans le temps. Nous pouvons énumérer brièvement quelques types d'attracteurs pouvant se présenter dans les systèmes non-linéaires :

1. Le premier nommé point fixe caractérise les systèmes atteignant simplement un état stationnaire, cet attracteur est le reflet d'une solution indépendante du temps. La dimension du système dynamique est donc fixée à zéro ($n = 0$).
2. Ensuite, lorsqu'un système atteint un état périodique dans le temps pouvant être caractérisé simplement par son amplitude et sa période, on parle alors de cercle limite($n = 1$).
3. Le tore G est l'attracteur caractérisant les systèmes quasi-périodiques. Toutes les trajectoires s'enroulant sur le tore résultent de la superposition de deux mouvements (dans le cas d'un système bipériodique de fréquences f_1 et f_2 irrationnelles) : un mouvement de révolution le long de la plus grande dimension (*e.g.* correspondant à la fréquence f_1) et une rotation autour du cylindre (relative à la fréquence f_2). L'espace dans lequel peut être représenté ce type de système est à deux dimensions.
4. Enfin, l'attracteur étrange décrit les systèmes chaotiques. Dans ces régimes extrêmement sensibles aux conditions initiales, deux états initialement voisins vont rapidement diverger pour atteindre deux trajectoires complètement différentes. La légère

variation de ces conditions de départ engendre donc une multitude d'états finaux ($n = 2 + \alpha$ avec $0 < \alpha < 1$).

La complexité apparente du système dynamique observé ne permet pas d'identifier les variables permettant de décrire ce système. L'attracteur peut donc être représenté seulement par la composante connue se trouvant être $T(t)$ (variable expérimentale). Takens [23] démontre que le système dynamique peut être représenté dans l'espace par la réalisation d'un simple décalage temporel τ choisi arbitrairement :

$$[T(t), T(t+\tau), ..., T(t+D\tau)], \tag{5.12}$$

où D représente la "dimension de plongement".

Dans la plupart des cas, cette dimension est contrainte par la relation : $D > 2n+1$ avec n la dimension de l'attracteur [21].

La représentation du portrait de phase pour une série de données temporelles représentant des oscillations catalytiques est présentée sur la figure 5.15b. Cette représentation montrant la présence de quatre cycles limites met clairement en évidence le caractère périodique de cette série temporelle avec une période $4t$.

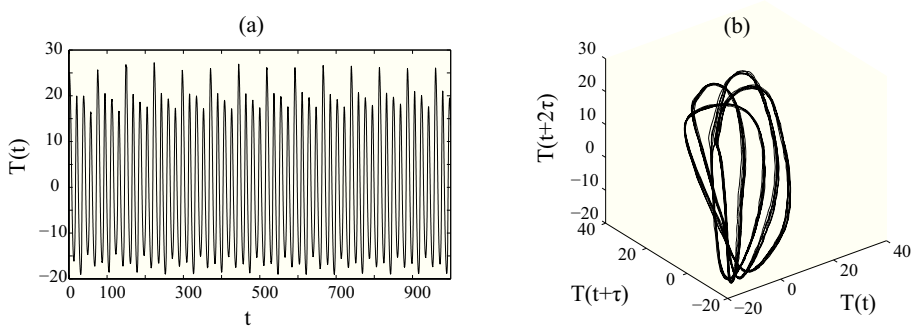


FIGURE 5.15 – (a) Spectre expérimental $T(t)$ d'oscillation catalytique. (b) Attracteur reconstruit par la méthode de Takens.

5.3.4.2 Section ou coupe de Poincaré

Un plan (figure 5.16) est construit de façon à couper la trajectoire du portrait de phase en considérant un sens d'évolution donné. Ce plan de coupe doit être choisi judicieusement afin d'obtenir des sections aisément exploitables. Cette transformation mène au remplacement de l'évolution à temps continu par une application à intervalles de temps discrets. Il s'ensuit que le temps qui s'écoule entre deux points successifs de la section de Poincaré n'est pas constant. De plus, de façon pratique, elle permet d'éliminer une dimension du portrait de phase permettant de clarifier l'interprétation et surtout de réduire considérablement le nombre de données (seulement quelques points sont utilisés).

Ainsi, un cycle limite présentant une seule période coupera la section de Poincaré en un point unique P_0. Dans le cas de systèmes quasi-périodiques, on peut distinguer deux

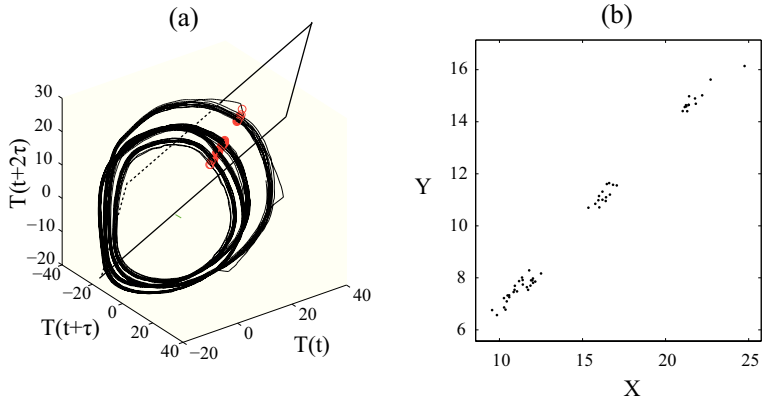


FIGURE 5.16 – (a) Section de Poincaré dans le cas d'oscillations catalytiques, (o) représentent les intersections du portrait de phase avec le plan. (b) Coordonnées X, Y des points coupant la section de Poincaré.

cas : si l'on considère deux fréquences f_1 et f_2 de rapport irrationnel, une courbe fermée est visible sur la section de Poincaré tandis que si ce rapport est rationnel, un ensemble fini de point est observé sur la coupe. Dans le cas de régime apériodique, les propriétés de cet attracteur conduisant à des points fixes instables peuvent se traduire par l'observation de ligne, de segment ou encore d'arc de courbe. La figure 5.17 résume brièvement les types de sections rencontrés pour les différents attracteurs.

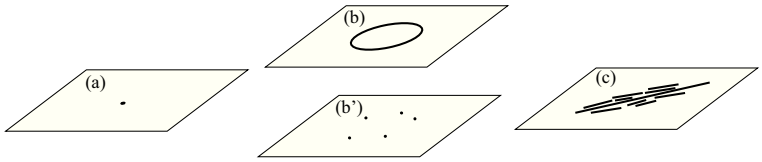


FIGURE 5.17 – Section de Poincaré de la cas d'un régime (a) périodique (b) quasi-périodique à rapport f_1/f_2 irrationnel et (b') rationnel, ou (c) apériodique.

5.3.4.3 Application de premier retour

Cette représentation est une suite logique de la coupe de Poincaré, elle permet de mettre en évidence le caractère déterministe de la série temporelle. La coordonnée X de la section de Poincaré correspondant à la $k+1$-ième intersection est tracée en fonction de la coordonnée X qui la précède (à l'intersection k), en d'autre terme : $X_{k+1} = f(X_k)$. Elle fait aussi appel au tracé de la première bissectrice ($y = x$) permettant de construire efficacement l'enchainement des étapes successives. Le tracé d'une horizontale partant d'un point correspondant à la k-ième intersection est effectué, lorsque cette dernière atteint la première bissectrice, un tracé vertical est réalisé jusqu'au prochain point rencontré.

Cette séquence d'opérations est répétée jusqu'à l'observation d'une séquence répétitive. La figure 5.18a présente l'application de premier retour obtenu à partir de la section de Poincaré décrit sur la figure 5.16 et la construction des itérés met en évidence la succession de quatre zones fixes correspondant à la séquence P_1, P_2, P_3, P_4 (figure 5.18b).

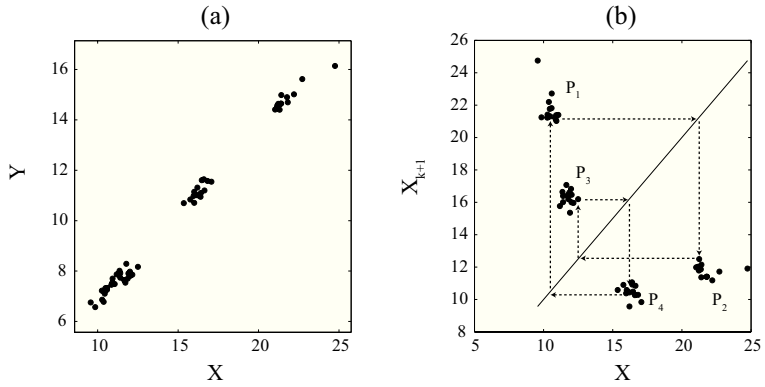


FIGURE 5.18 – (a) plan d'intersection de Poincaré et (b) Application de premier retour.

5.3.5 Approche globale des différents comportements oscillants observés

5.3.5.1 Montée et descente en température

Comme nous l'avons vu précédemment, la température du réacteur joue un rôle important quant à l'évolution des oscillations catalytiques. Cette évolution est étudiée plus précisément en fonction de la température du réacteur, le paramètre ϵ aisément contrôlable expérimentalement. Le passage de l'état stationnaire à la perte de stabilité du système ainsi que son évolution au cours du temps constitue l'objectif principal de cette étude.

Une première expérimentation est effectuée pour observer le comportement du système au cours de la montée et de la descente en température du réacteur sous flux composé d'air et d'i-PrOH (VVH fixée à 30 000 h^{-1}). La réaction d'oxydation de l'i-PrOH catalysée par l'oxyde de cérium à 149 m^2/g chargé à 0.5 % en or est étudiée. Une température de consigne de 170 °C est choisie au commencement de l'expérimentation, la température est progressivement augmentée avec une rampe en température de 1 °C/min jusqu'à atteindre 210 °C. La température est ensuite diminuée de 1 °C/min pour revenir à une température de 170 °C.

La figure 5.19 présente le profil thermique obtenu ainsi que la variation de la température de consigne du réacteur au cours du temps. La moyenne de la température de la surface du catalyseur Au/CeO_2 est tracée au cours du temps. Le basculement sous le mélange réactionnel à 170 °C permet le déclenchement du régime oscillant. Toutefois, il est à noter la non reproductibilité de ce déclenchement au cours des diverses expériences

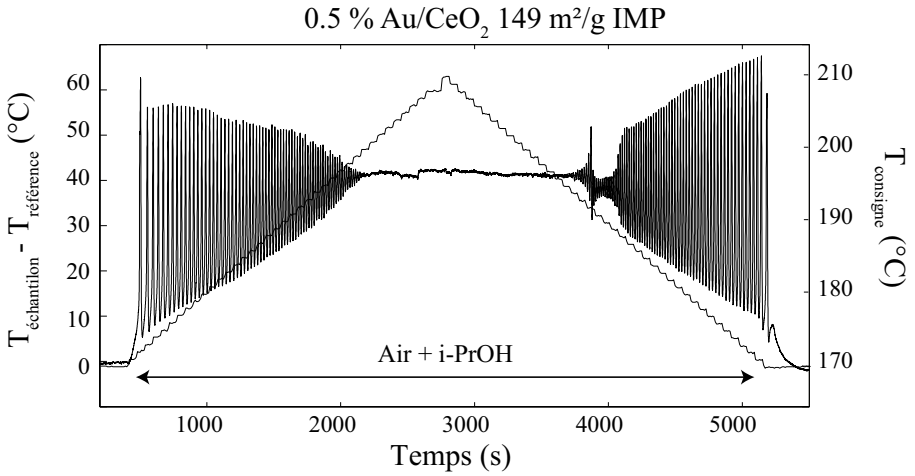


FIGURE 5.19 – Variation de la température de consigne ainsi que le profil thermique obtenu pour le catalyseur $0.5Au/CeO_2$ 149 IMP en fonction du temps.

effectuées dans les mêmes conditions. Cette remarque semble montrer que nous sommes en présence d'un régime sous-critique où la température de consigne permettant de converger vers un système périodique oscillant peut être relativement différente entre les différents essais effectués.

Par ailleurs, lorsque nous observons l'évolution du profil thermique au cours de la montée en température, le système converge vers un état stationnaire débutant à une température de 200 °C. La descente en température du réacteur permet au système d'évoluer de nouveau vers un état périodique oscillant, le redéclenchement de ce phénomène s'effectue à une température de 195 °C, une température proche de celle observée lors de la montée en température. Cette constatation semble montrer cette fois-ci un comportement surcritique, le système convergeant vers une température critique quasiment fixe T_{c1} entre la montée et la descente en température.

Finalement, notons que la température de la surface du catalyseur est quasiment constante entre 200 et 210 °C suggérant que l'équilibre chimique relatif à l'oxydation de l'i-PrOH est atteint pour cette gamme de température.

Cette observation permet, une fois encore, de confirmer la dépendance du processus orchestrant ces oscillations avec la température de consigne en renforçant le rôle clé de la cérine et notamment ses propriétés redox dans l'allure des profils thermiques observés.

Par ailleurs, il peut être observé que le processus oscillant n'est pas complètement réversible, une instabilité des oscillations périodiques semble être présente au cours de la descente en température entre 3500 s (195 °C) et 4000 s (190 °C), non constatée au cours de la montée en température. Par la suite, nous nous focaliserons donc sur l'étude thermique au cours de la descente en température du réacteur pour tenter de décrire l'évolution de ces oscillations en s'appuyant sur les outils mathématiques présentés précédemment (section de Poincaré, représentation de l'attracteur, etc...).

5.3.5.2 Descente en température

La température du réacteur initialement fixée à 212 °C est progressivement diminuée sous flux réactionnel d'Air+i-PrOH par paliers successifs ($t_{\text{palier}} = 500$ s) diminués de 2 °C jusqu'à l'obtention d'une température de consigne de 106 °C ($t_{\text{expérimentation}} = 8$ heures). La VVH est fixée à 30 000 h^{-1}. La configuration de la cellule utilisée est identique à celle présentée dans la figure 5.1 de la page 156, la mesure différentielle de la température détectée par la caméra est enregistrée au cours du temps. Par la suite, seul le catalyseur à base d'oxyde de cérium est étudié. Un scénario quasiment identique est obtenu à chaque essai réalisé, la figure 5.20 présente la route vers la déstabilisation du système catalytique lorsque la température du réacteur est diminuée.

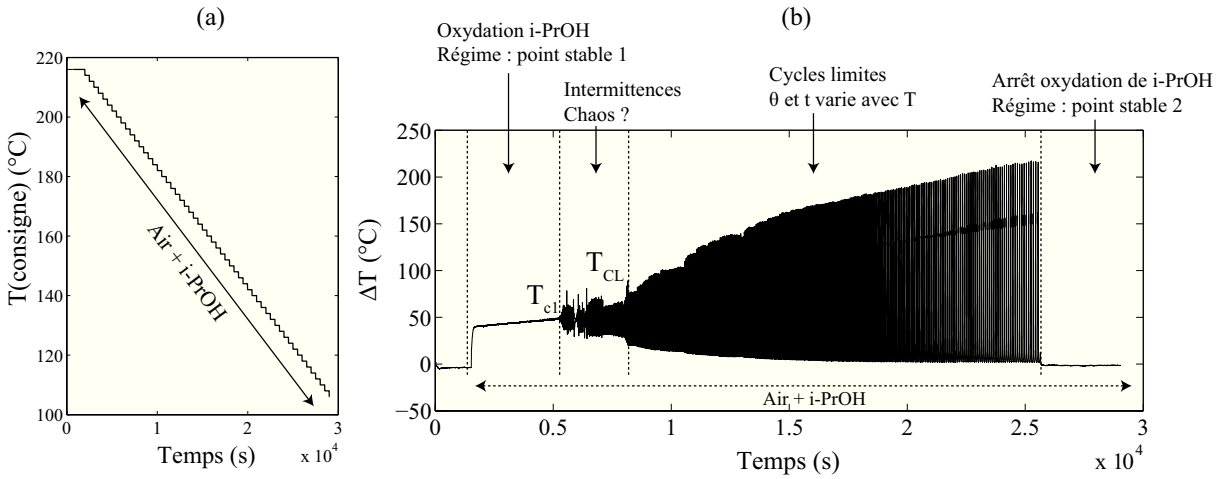


FIGURE 5.20 – (a) Rampe en température programmée. (b) Profil thermique obtenu montrant la perte de stabilité du système catalytique.

Il est possible d'observer que cette perte de stabilité fait apparaitre plusieurs types de régimes : un régime semblant montrer un système complètement désordonné et un régime où des cycles limites périodiques sont présents. De plus, l'amplitude θ et la période t des oscillations semblent dépendre fortement du paramètre de contrôle ϵ correspondant à la température de consigne T dans notre cas. Ces deux paramètres sont tracés en fonction de $|T - T_{\text{CL}}|$ avec T_{CL} correspondant à la température à laquelle le premier cycle limite est observé après le régime désordonné (figure 5.21b). L'amplitude θ des oscillations varie en racine carré plus une constante avec le paramètre de contrôle tandis que la période t évolue linéairement avec ce paramètre. Cette observation est contraire à la définition de la bifurcation de Hopf qui stipule notamment que la période des oscillations est constante au cours de la légère variation du paramètre de contrôle et que ces oscillations sont de type sinusoïdales. Nous ne sommes donc pas en présence d'une bifurcation de Hopf dans ce système dynamique.

De plus, l'aire reliée à la quantité de chaleur dégagée durant un intervalle de temps donné (de 200 s à 500 s) est tracée en fonction de chaque palier en température (figure 5.22). Nous

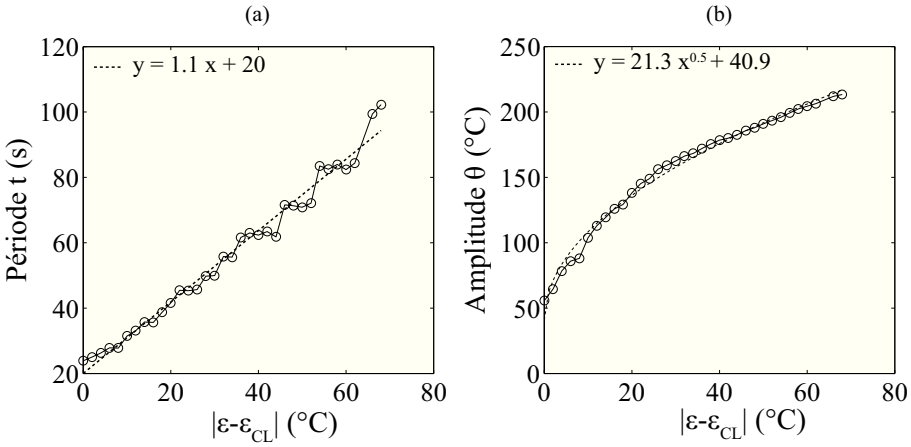


FIGURE 5.21 – (a) Evolution de la période t et (b) de l'amplitude θ des oscillations en fonction de la température de consigne.

observons que cette aire est quasiment constante quelque soit le type de profil thermique observé (stationnaire ou oscillant), cela suggère que ce sont les mêmes transformations chimiques qui interviennent au cours de ces deux types de régimes. Nous pouvons donc penser que l'apparition des domaines transitoires (oscillations) peut alors être un bon moyen de "séparer" les processus chimiques non identifiables dans le cas d'une réponse stationnaire, *e.g.* à $T = 216$ °C. Par ailleurs, la diminution importante du fonctionnement catalytique est clairement observée pour une température de consigne de 120 °C (diminution notable de la quantité de chaleur dégagée au cours de l'intervalle de temps considéré).

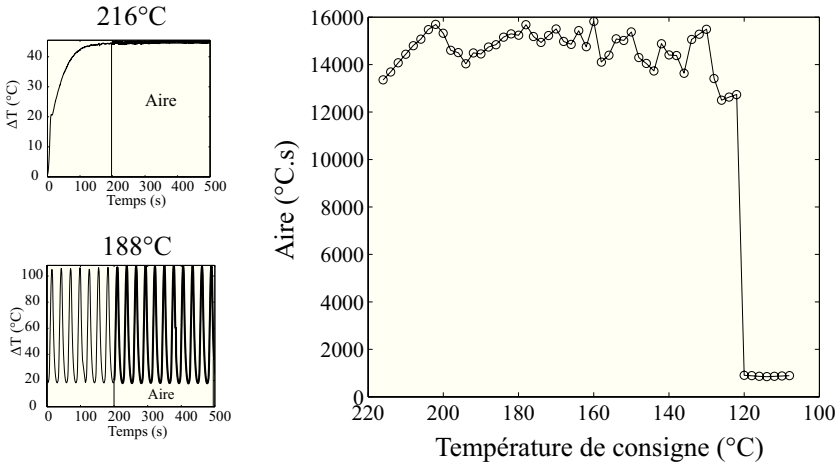


FIGURE 5.22 – Evolution de l'aire reliée à la quantité de chaleur dégagée durant 300 s pour différentes températures de consigne.

Afin d'étudier plus précisément les différentes transitions observées précédemment et

notamment celles semblant montrer une étape désordonnée, le pas δT entre deux paliers successifs ($t_{\text{palier}} = 3000$ s) est réduit à 1 °C allant de 212 °C à 162 °C ($t_{\text{expérimentation}} =$ 42 heures). L'expérimentation est répétée plusieurs fois, un scénario global de perte de stabilité du système catalytique semble se dégager (figure 5.23). Une alternance entre des régimes stationnaires, périodiques, désordonnés ou encore intermittents est constatée.

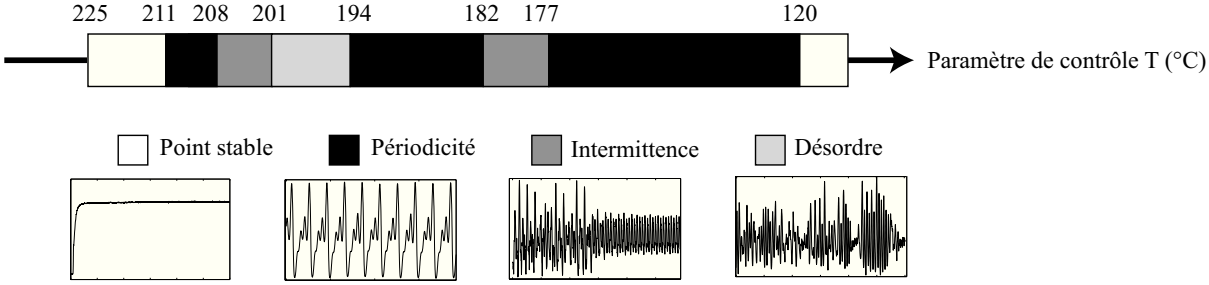


FIGURE 5.23 – Scénario global de la perte de stabilité du système catalytique en fonction de la température du réacteur.

L'étude des différents régimes est réalisée séparément pour améliorer la clarté des résultats. Le premier d'entre eux concerne le régime stationnaire où un équilibre du système catalytique est observé. Ce type de régime est obtenu pour une température de consigne du réacteur supérieure à 212 °C. Un équilibre chimique est atteint lors de l'oxydation de l'i-PrOH catalysée par l'oxyde de cérium (figure 5.24). Ensuite, une perte de stabilité du système est constatée à $T = 211$ °C évoluant vers un cycle limite au cours du temps. Nous pouvons noter par ailleurs que cette transition n'est pas toujours observée au même instant, il faut parfois attendre près de 1000 à 2000 s pour atteindre cet état asymptotique. La température critique correspondant au point de bifurcation n'a donc pas pu être clairement identifiée. La diminution du δT, écart de température entre deux paliers, pourrait probablement permettre de déterminer précisément cette valeur. Cependant, un certain nombre de problèmes expérimentaux vont apparaitre et notamment la durée des expériences où l'échelle de temps sera fortement augmentée (passage de quelques dizaines d'heures et plusieurs jours) augmentant ainsi le risque d'une modification du système catalytique par une éventuelle perturbation extérieure.

Un second régime stationnaire (point fixe) est retrouvé lorsque la température du réacteur est descendue à une température de consigne de 120 °C, la température de la surface du catalyseur est fortement abaissée témoignant de la perte d'activité du catalyseur dans l'oxydation de l'i-PrOH.

Concernant l'allure des oscillations périodiques rencontrées. Nous pouvons distinguer trois cas de figure :

1. Dans le premier cas, après la perte de stabilité du système catalytique à haute température ($T = 209$ °C), le système évolue rapidement vers un régime périodique montrant une fréquence fondamentale f_0 avec la présence de fréquences $f_0/2$ (figure 5.25). Le signal brut, la représentation de l'attracteur construit par la méthode

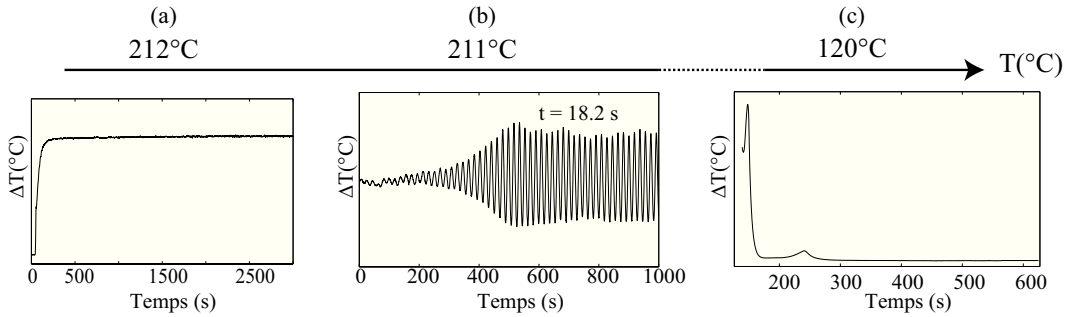


FIGURE 5.24 – Profils thermiques montrant la présence (a,c) d'un régime stationnaire et (b) perte de ce régime au cours du temps au profit d'un second régime (cycle limite)

de Takens et enfin la transformée de Fourier pour les différentes zones où le régime périodique est observé sont représentés sur la figure 5.25.

2. Dans la région entre 194 °C et 182 °C, le régime périodique est, de nouveau, rétabli montrant une évolution très caractéristique en fonction de la température. En effet, le système passe progressivement d'un régime dynamique d'une fréquence fondamentale f_0 (0.04 Hz ou $t = 25$ s) avec la présence de fréquence $f_0/3$ puis $f_0/5$ et enfin $f_0/7$ au fur et à mesure que la température de consigne est abaissée. Autrement dit, la période d'une oscillation complète devient extrêmement grande jusqu'à atteindre 175 s pour une température de 183 °C ($f_0/7$). Pour des raisons de clarté, seuls les spectres montrant les fréquences $f_0/3$ et $f_0/7$ sont présentés dans la figure 5.25. La représentation de l'attracteur (méthode de Takens) permet d'observer clairement l'augmentation de cette périodicité entre 193 °C et 183 °C
3. Enfin, la dernière région où le système périodique est nettement présent correspond à la zone située avant le retour au régime stationnaire ($T < 120$ °C), il persiste pendant une cinquantaine de degrés (de 177 °C à 120 °C) au cours de la diminution de la température de consigne du réacteur. L'évolution de l'amplitude et de la période de ces oscillations étant complètement dépendante de cette température de consigne comme nous avons pu le voir précédemment.

Les deux autres types de régimes observés sont les régimes intermittents et les régimes désordonnés, ils sont présentés dans la figure 5.26. Les intermittences se caractérisent par l'alternance de systèmes périodiques et désordonnés ("bouffée" de turbulence). La représentation de Takens et la transformation de Fourier permettent d'observer les caractéristiques principales de ces régimes. Le spectre de puissance des régimes désordonnés ne monte aucune fréquence fondamentale, la représentation de l'attracteur ne permet pas non plus d'observer la présence claire d'une périodicité dans ce système dynamique. Par ailleurs, les régimes intermittents et désordonnés semblent se produire entre des zones où le régime périodique est présent comme en témoigne le schéma résumant le scénario global (figure 5.23).

En résumé, les différents évènements catalytiques caractérisés thermiquement et ceci

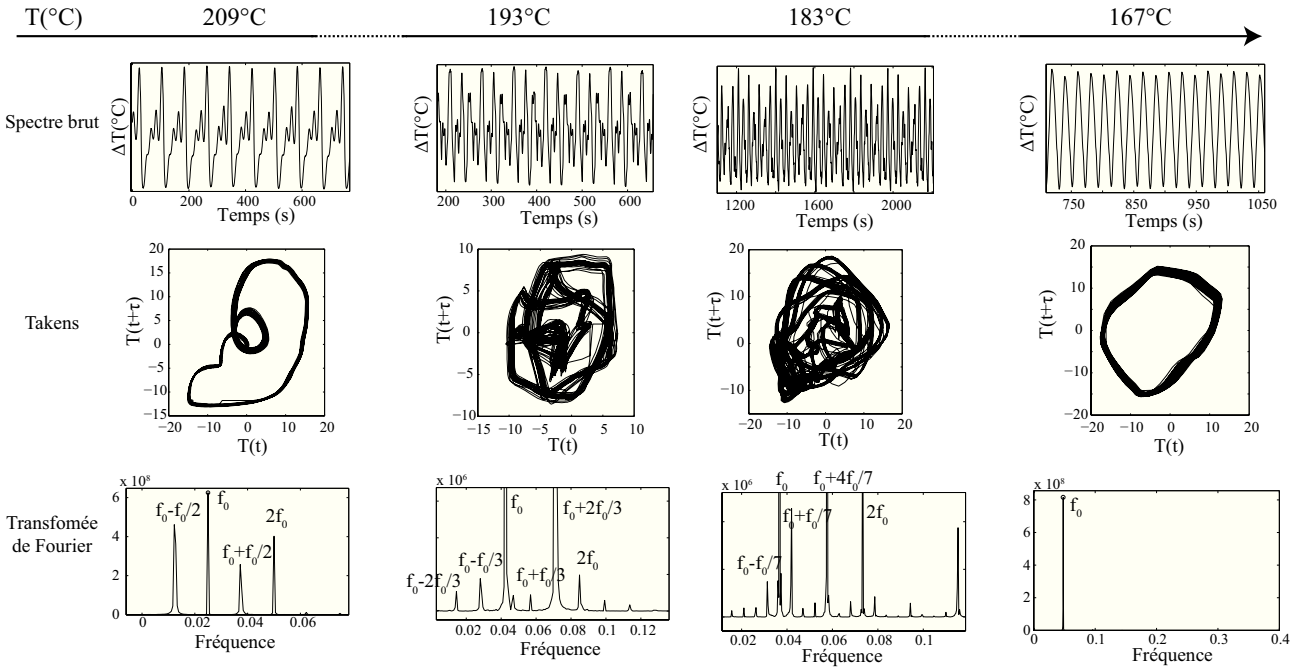


FIGURE 5.25 – Analyse des systèmes oscillants montrant des régimes périodiques pour les trois zones de températures d'intérêt.

pour différentes températures de consigne (paramètre de contrôle ϵ permettent la suggestion d'un diagramme de bifurcation (figure 5.27).

En augmentant la température de consigne du réacteur, le profil thermique fait apparaitre une bifurcation sous-critique. Le système catalytique évolue soudainement d'un régime stationnaire à une régime périodique oscillant dont la température critique est différente entre la montée et la descente en température. Par conséquent, deux valeurs critiques T_{c2} et $T_{c2}^{'}$ semblent être présentes dans ce système, la valeur critique obtenue lors de la descente en température du réacteur $T_{c2}^{'}$ étant nettement abaissée par rapport à celle obtenue au cours de la montée T_{c2}.

Une diminution de la période des oscillations variant linéairement avec la température de consigne est ensuite constatée jusqu'à atteindre une zone de transition. Cette zone montre des oscillations par intermittence, désordonnées mais aussi périodiques (t, $3t$, $5t$ et $7t$).

Finalement, le système catalytique retrouve un second état périodique qui convergent rapidement vers un état stationnaire dont la température critique se trouve être T_{c1}, une bifurcation vraisemblablement surcritique.

Par ailleurs, les différentes transitions observées lors de la variation du paramètre de contrôle ne permettent pas d'entrevoir une "route" claire vers un chaos déterministe malgré l'effort important réalisé en diminuant le δT entre chaque palier et en augmentant la durée des paliers.

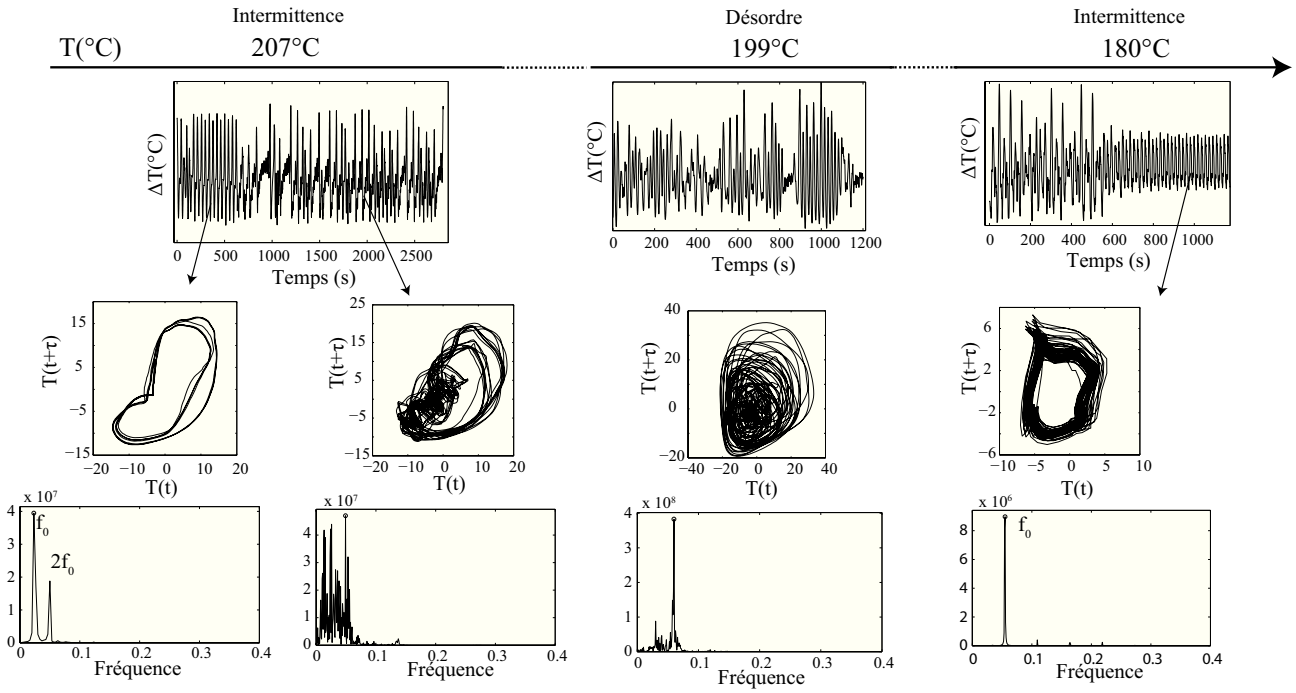


FIGURE 5.26 – Analyse des systèmes oscillants montrant des régimes intermittents et désordonnés.

Citons par exemple le cas de l'oxydation du monoxyde de carbone sur une surface monocristalline de Pt(110) publiée par Eiswirth et ses collaborateurs [24]. Il ont mis clairement en évidence la présence d'un chaos déterministe de basse dimensionnalité en étudiant l'évolution de la tension de sortie (se trouvant être corrélée avec l'activité catalytique) au cours de la variation de la pression de monoxyde de carbone. En effet, dans leur cas, la variation de ce paramètre de contrôle a permis d'observer le passage d'un régime périodique simple avec ensuite des séquences avec doublement de périodes jusqu'à arriver à des systèmes apériodiques. Ce scénario dit de Feigenbaum [25] est une preuve irréfutable de la présence d'un chaos déterministe.

De plus, malgré l'effort important réalisé concernant l'analyse des profils thermiques à l'aide des outils mathématiques présentés précédemment (sections de Poincaré, application de premier retour, etc...), aucun résultat pouvant suggérer la présence de phénomènes chaotiques est observé. Toutes ces remarques semblent montrer que la mesure de la température moyenne de la surface du catalyseur n'est pas suffisante pour décrire complètement le système catalytique oscillant et que d'autres phénomènes non pris en compte dans la mesure de la température moyenne de la surface peuvent avoir une importance considérable. C'est pourquoi, une étude spatio-temporelle de ce système oscillant est effectuée, le réacteur ouvert combiné à la caméra thermique permettant, en effet, d'enregistrer aisément les images thermiques de la surface du catalyseur au cours du temps.

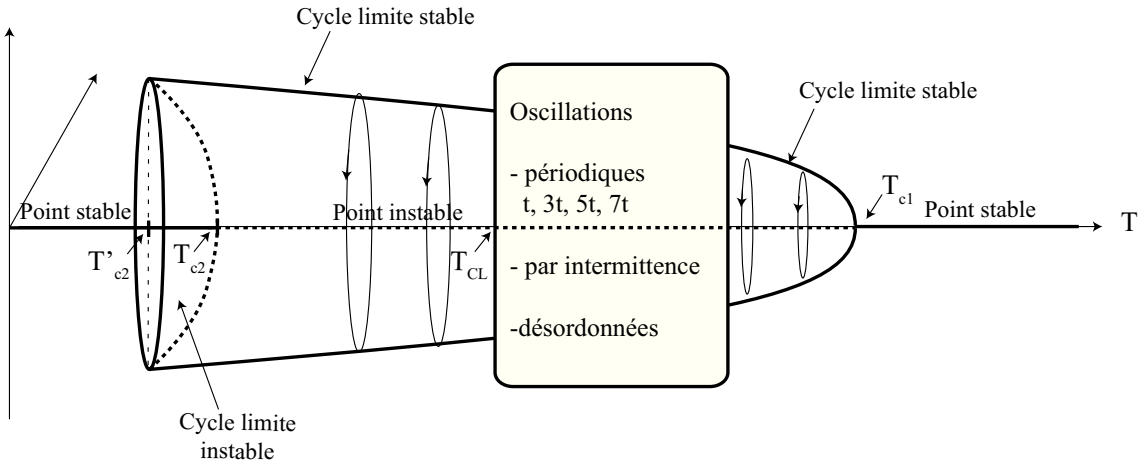


FIGURE 5.27 – Diagramme de bifurcation proposé dans le cas de l'oxydation de l'i-PrOH en présence de O_2 catalysée par CeO_2.

5.3.6 Etude spatio-temporelle

Tous les comportements oscillants présentés auparavant sont obtenus après avoir effectué une moyenne du flux de chaleur provenant de toute la surface du catalyseur. Par ailleurs, l'étude de la propagation de la chaleur à la surface du catalyseur en régime oscillant peut être d'un intérêt principal pour étudier l'origine des oscillations. Kaul [26] et ses collaborateurs ont notamment utilisé la spectroscopie IR à transformée de Fourier avec intégration de différents thermocouples à la surface du catalyseur pour étudier la dépendance de la température avec les espèces adsorbées mais aussi de suivre de façon très globale les propagations de température sur la surface du matériau. De plus, Qin *et al.* [27, 8] sont parmi les premiers groupes à utiliser la thermographie infrarouge pour la caractérisation de l'oxydation du monoxyde de carbone sur catalyseur supporté Pt/SiO_2 ou encore Rh/SiO_2, ils ont notamment largement étudié le contrôle des oscillations catalytiques en utilisant une alimentation périodique de gaz.

Dans notre cas, après avoir précisément caractérisé le type de régime oscillant observé, nous tenterons de mieux comprendre l'origine de ces oscillations en analysant les images thermiques prises au cours du temps et ceci pour différents paliers en température. La caméra thermique *Cedip Jade III* est utilisée pour cette étude, elle possède une matrice de détecteur à photodiodes refroidi en In-Sb (antimoniure d'indium) et à plan focal de 320 x 240 pixels. Cinq images thermiques sont collectées en une seconde, la température du réacteur est montée progressivement jusqu'à déclenchement de la réaction d'oxydation puis diminuée de 1 °C toutes les 4000 secondes.

Les valeurs de chaque pixel pour différentes lignes situées à intervalles réguliers le long du diamètre du puits (D = 10 mm) sont recueillies. Ces valeurs sont déterminées pour chaque image permettant la reconstruction de l'évolution du signal thermique dans le diamètre du puits en fonction du temps. La figure 5.28 présente les diagrammes spatio-

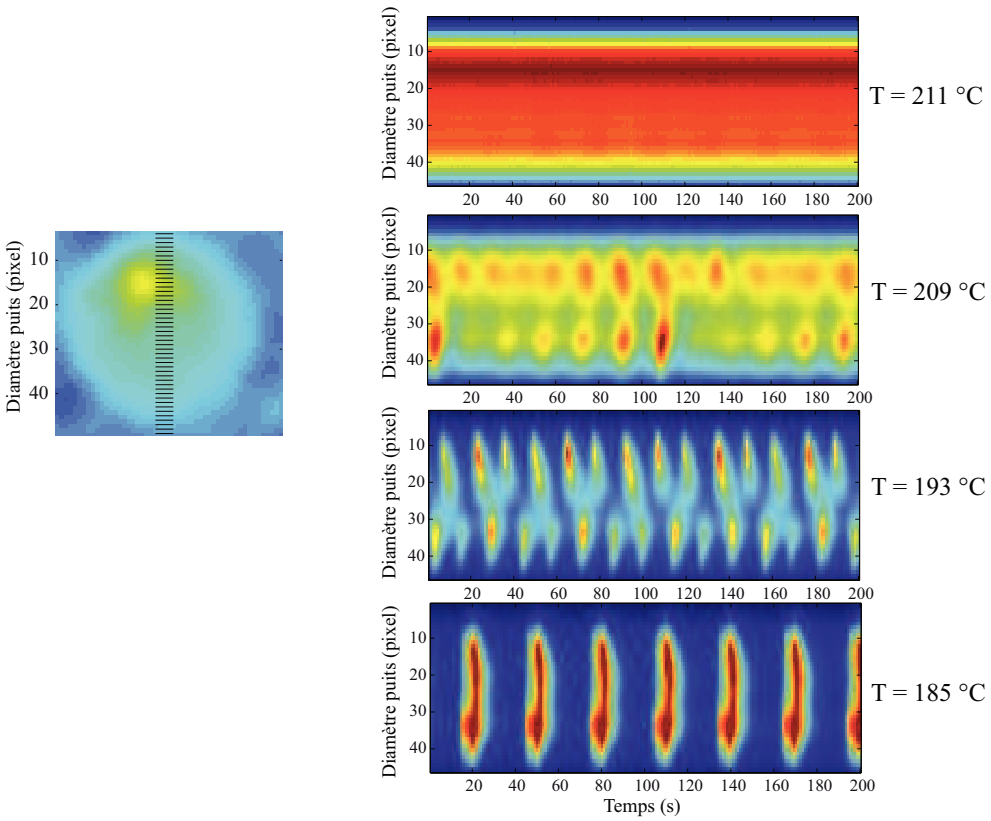


FIGURE 5.28 – Analyse spatio-temporelle des oscillations pour quatre températures de consigne : 211, 209, 193 et 185 °C.

temporels obtenus pour différentes températures de consigne. A 211 °C, lors du régime stationnaire, toute la surface du catalyseur contribue à la réaction d'oxydation, une zone plus chaude est néanmoins à noter sans montrer d'évolution particulière au cours du temps. Lorsque la température du réacteur est maintenue à une température plus faible ($T = 209$ °C), une hétérogénéité en température est observée à la surface du catalyseur avec l'apparition de deux points chauds communiquant entre eux offrant ainsi une présence permanente de points de fonctionnement catalytique au cours du temps. De plus, des ondes de propagation rapide de la chaleur sont constatées témoignant d'une communication entre chaque particule d'oxyde de cérium. Ensuite, lorsque la température est de nouveau abaissée ($T = 193$ °C), le système évolue très rapidement vers un fonctionnement périodique où une hétérogénéité en température très prononcée en surface apparait, l'évolution au cours du temps commence à montrer des instants sans aucune activité en surface pouvant être interprétés comme un brusque refroidissement de la surface. Finalement, à une température de consigne de 185 °C, un point chaud à la surface du catalyseur est constaté avant qu'une inflammation brève et complète de la surface se produise. C'est durant cette phase que les oscillations catalytiques présentent des amplitudes et des périodes élevées.

De plus, la figure 5.29 présentant les images thermiques associées à la réponse thermique globale obtenue et ceci pour deux températures de consigne différentes, montre clairement la dépendance de la réponse thermique avec la zone exothermique à la surface du catalyseur. Par conséquent, nous pouvons dire que la surface du catalyseur semble en fait constituée de différents groupes actifs (les particules d'oxyde de cérium) communiquant entre eux et dont leur mobilité est régie par la température du réacteur. Nous pouvons ici parler de "communications" thermiques où les propagations de chaleur à la surface peuvent être assimilées à des ondes devenant de plus en plus "discrètes" au fur et à mesure que la température de consigne diminue.

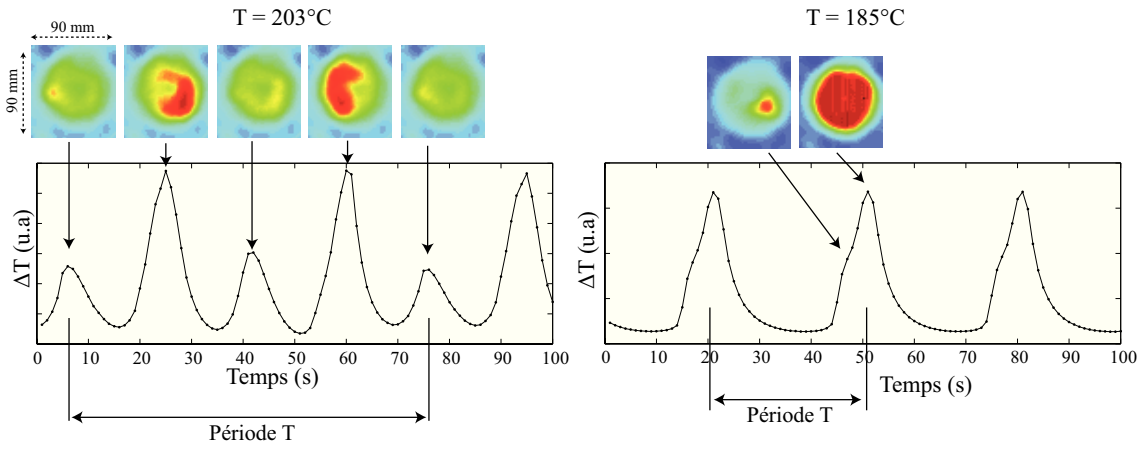


FIGURE 5.29 – Profil thermique avec images thermiques associées aux différents pics de température observés pour $T = 185$ °C et $T = 203$ °C.

Les phénomènes spatio-temporels sont nettement présents dans notre étude en réacteur ouvert ce qui confirme l'impossibilité d'utiliser convenablement la théorie des systèmes dynamiques (pas de prise en compte du phénomène spatio-temporel). Par conséquent, une étude locale est effectuée en étudiant le profil thermique obtenu pour différentes zones de la surface du catalyseur. Elle sera comparée à l'étude globale du profil thermique.

5.3.7 Etude locale de la surface du catalyseur

Un palier en température ayant montré au cours de l'étude globale un état désordonné (spectre de puissance de la TF mal défini) est choisi pour cette étude, les outils mathématiques (section de Poincaré, représentation de l'attracteur et application de premier retour) sont de nouveau utilisés. L'objectif de cette étude désormais locale est de détecter la présence de chaos déterministe de basse dimensionnalité dans le système catalytique dynamique.

La figure 5.30 présente les profils thermiques obtenus en considérant soit toute la surface du catalyseur (approche globale) ou soit une portion de cette surface (zone représentée par un carré sur l'image thermique). La représentation de l'attracteur ainsi que l'application de

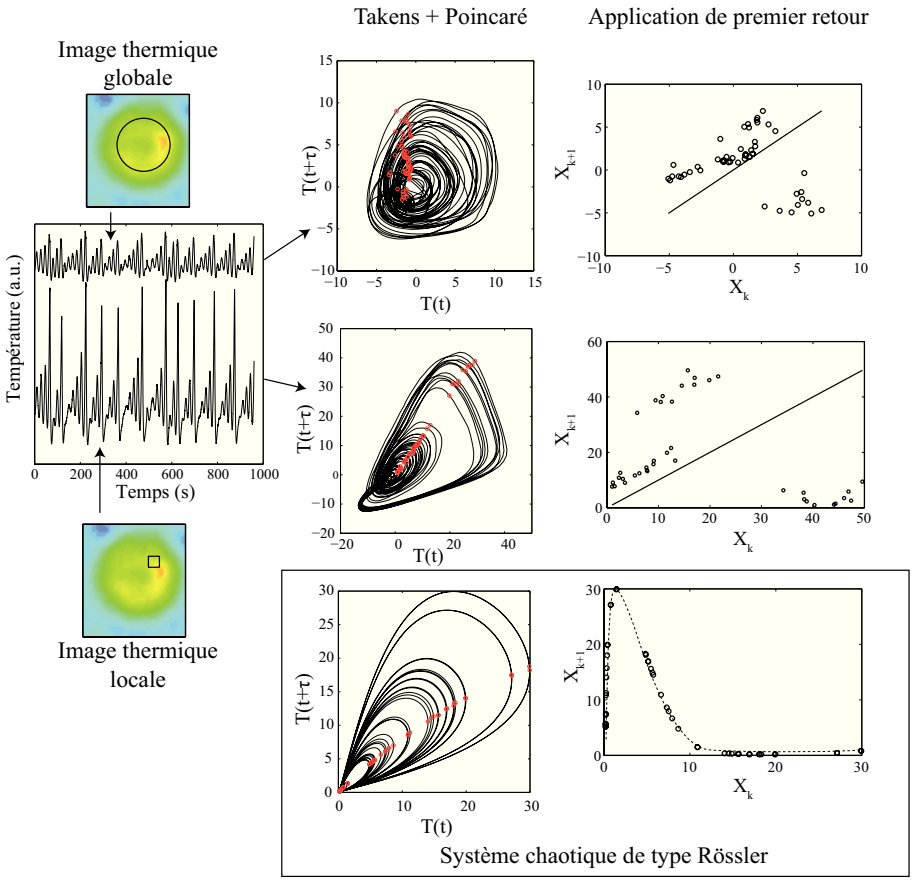


FIGURE 5.30 – Etude locale et globale de la surface du catalyseur au cours de la réaction d'oxydation et comparaison avec le système chaotique de type Rössler

premier retour après la réalisation de la coupe de Poincaré (cercles rouges) sont représentées pour les deux cas. Ces résultats sont comparés à un système chaotique déterministe dit de "Rössler" [21].

Tout d'abord, nous observons que le fait de considérer qu'une portion de la surface du catalyseur semble "simplifier" la représentation de l'attracteur et semble très proche de celle caractéristique du système chaotique de type Rössler. En revanche, lorsque l'application de premier retour est effectuée sur les deux profils expérimentaux, aucune courbe continue est identifiée contrairement au système chaotique.

Par conséquent, la considération d'une petite portion de la surface du catalyseur semble permettre d'envisager la présence d'un chaos déterministe lorsque la représentation de l'attracteur est réalisée puis comparée au système Rössler. Toutefois, les cartes de premier retour entre ces deux derniers sont relativement différentes (pas de courbe continue dans le cas du profil local expérimental), ceci suggère que le système catalytique étudié ne peut pas être assimilé à du chaos déterministe de basse dimensionnalité dans notre cas. Par la suite, il serait intéressant de diminuer la taille du réacteur catalytique pour s'affranchir au

maximum des effets spatio-temporels et ainsi exploiter au mieux la théorie des systèmes dynamiques.

5.4 Conclusions et discussions

La modification de certains paramètres expérimentaux ainsi que la combinaison de différentes techniques analytiques ont permis d'aboutir à l'identification et à la suggestion des principaux acteurs à l'origine de ces oscillations. Le tableau 5.3 résume les faits marquants après l'étude paramétrique réalisée. La présence d'O_2, de cérine et d'isopropanol est indispensable pour observer ces phénomènes oscillants, les propriétés redox de la cérine jouent un grand rôle dans ce processus. Elles semblent orchestrer l'allure des oscillations grâce à la mobilité des oxygènes plus ou moins prononcée en fonction de la température de consigne.

TABLE 5.3 – Résumé des faits marquants pour chaque paramètre étudié.

Paramètre ou expérience	**Faits marquants**
Nature du gaz	- Présence O_2 indispensable pour oscillations
Nature support	- CeO_2 indispensable : pas d'oscillations avec cérines dopées
Influence de l'or	- Fréquence $\nearrow$ quand cérine chargée en or - augmentation de 0.1 % à 0.5 % en or : régime stationnaire plus rapidement atteint
Température	- Réversibilité du phénomène oscillant - Fréquence $\nearrow$ quand $T \nearrow$ - Présence des régimes périodiques, intermittents et désordonnés
SM + TIR	- Oscillations en CO_2 - Décalage entre N_2 et O_2 : oxygènes pour oxyder la cérine
Raman + TIR	- Structure fluorine fortement perturbée - Propriétés redox indispensables pour oscillations
Caméra couleur + TIR	- Changement couleur cérine : propriétés redox - Phénomène endothermique : $O_2^- \longrightarrow O^{2-}$

Nous pouvons ainsi proposer une hypothèse de mécanisme décrivant le profil thermique périodique obtenu en reprenant les différentes transformations chimiques semblant être à l'origine de ce phénomène (figure 5.31). La surface de la cérine se chargerait progressivement en i-PrOH chimisorbée tout en transformant les molécules d'oxygènes provenant du flux gazeux en ions superoxydes O_2^-. Ensuite, une inflammation rapide de la surface se produirait conduisant à la réduction partielle de la cérine et à l'oxydation des molécules

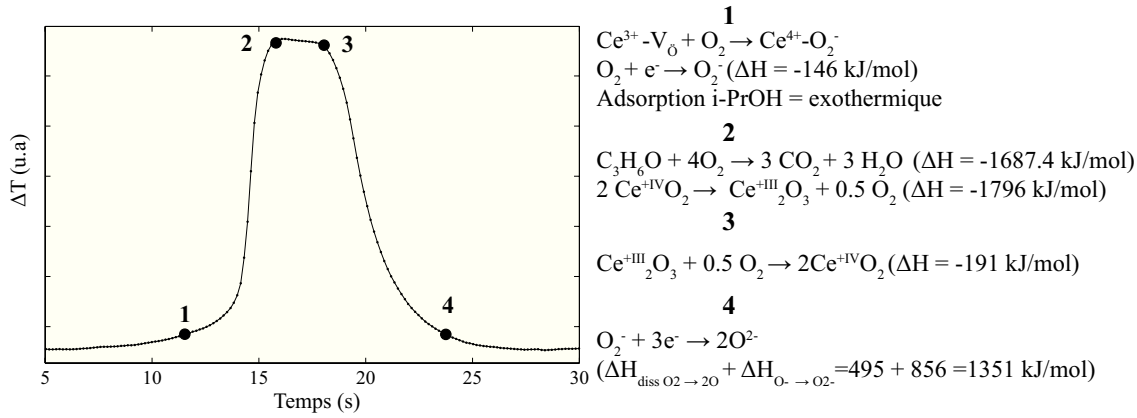


FIGURE 5.31 – Hypothèse de mécanisme décrivant une oscillation pour le couple O_2/i-PrOH catalysé par CeO_2.

organiques en CO_2. La transformation chimique serait ensuite ralentie pour permettre la ré-oxydation de la cérine avant que les espèces superoxydes présentes à la surface soient transformées en anions O^{2-}.

Concernant l'analyse des systèmes oscillants, l'utilisation des outils de transformations reliés aux phénomènes oscillants ont permis de mettre en évidence et de décrire précisément les différents comportements observés, *i.e.* les systèmes périodiques (t, $3t$, $5t$, $7t$), désordonnés ou encore intermittents. De plus, l'étude spatio-temporelle a révélé que le système comporte de nombreux oscillateurs individuels conduisant à une complexité du processus catalytique oscillant. En revanche, l'approche locale réalisée après la mise en évidence d'une dépendance spatio-temporelle du système n'a pas permis d'identifier clairement la présence de chaos déterministe de basse dimensionnalité. L'étude de système catalytique oscillant dans un réacteur de taille réduite pourrait être intéressante pour s'affranchir efficacement des effets spatio-temporels rencontrés. De plus, il serait intéressant d'étudier les effets thermiques dans l'épaisseur du lit catalytique et non plus à la surface pour tenter d'y expliquer les phénomènes détectés à la surface.

Il reste, toutefois, quelques questions sans réponses :

- Quelle est la nature des espèces chimisorbées au cours de ces oscillations ?

  Une technique spectroscopique telle que l'infrarouge à réflexion diffuse *in situ* pourrait être d'un grand intérêt pour identifier les espèces adsorbées.

- Quels sont les phénomènes expliquant la durée de ces oscillations ?

  La période des oscillations de l'ordre de la dizaine de secondes semble révéler que les phénomènes de diffusion sont importants dans notre système. En effet, le temps de séjour des molécules d'i-PrOH sur la surface du catalyseur CeO_2 est d'environ 120

ms. La chimisorption de ces molécules est un phénomène exothermique, une diffusion thermique à la surface du catalyseur est par conséquent probablement présente. Nous pouvons donc envisager un possible lien entre le temps de diffusion thermique et la libération des oxygènes structuraux de l'oxyde de cérium qui nous l'avons vu précédemment est d'une importance primordiale dans l'observation de ce comportement oscillant. En effet, nous pouvons en quelque sorte parler d'"accumulation" de chaleur à la surface du matériau (à l'échelle de la seconde) pouvant permettre d'améliorer la réductibilité de l'oxyde de cérium (forte dépendance avec la température).
Pour pouvoir confirmer cette hypothèse, la détermination de la diffusivité thermique du matériau par calibration thermique du système pourrait être envisagée. De plus, une étude locale des espèces chimisorbées, *e.g.* par spectroscopie FTIR *in situ*, tout en détectant la température locale du matériau (*e.g.* par thermographie infrarouge ou thermocouple) pourrait permettre d'étudier l'influence de la quantité d'espèces chimisorbées sur la température locale du catalyseur.

Cette étude permet d'ajouter à la liste déjà conséquente un nouveau cas montrant un comportement catalytique oscillant sans toutefois pouvoir le décrire entièrement. La compréhension complète de ces systèmes pourrait, dans l'avenir, passer par le développement de nouveaux outils de caractérisation *in situ* et par la réalisation de modèles théoriques plus complexes pouvant décrire ce type de système.

Bibliographie

[1] A. M. Zhabotinskii. Periodic liquid phase oxidations. *Dokl. Akad. Nauk SSR*, 157 :362–365, 1964.

[2] R. T. Plichta and R. A. Schmitz. Oscillations in the oxidation of carbon-monoxide on a platinum foil. *Chemical Engineering Communications*, 3(4-5) :387–398, 1979.

[3] J. E. Turner, B. C. Sales, and M. B. Maple. Oscillatory oxidation of co over pd and ir catalysts. *Surface Science*, 109(3) :591–604, 1981.

[4] R. Soto Soto and L. Vicente. Oscillations on co oxidation in a pd zeolite catalyst : Effect of diffusion and poisoning of reactive sites. *Industrial Engineering Chemistry Research*, pages null–null.

[5] Luis F. Razon, Shean-Ming Chang, and Roger A. Schmitz. Chaos during the oxidation of carbon monoxide on platinum–experiments and analysis. *Chemical Engineering Science*, 41(6) :1561–1576, 1986.

[6] F. Schuth, B. E. Henry, and L. D. Schmidt. Oscillatory reactions in heterogeneous catalysis. In *Advances in Catalysis, Vol 39*, volume 39 of *Advances in Catalysis*, pages 51–127. 1993.

[7] J. M. Tatibouet, S. Meret, K. Malka, J. Saussey, J. C. Lavalley, and M. Che. Oscillatory behavior during methanol oxidation on mo-ca-o/sio2catalyst. *Journal of Catalysis*, 161(2) :873–879, 1996.

[8] Feng Qin and Eduardo E. Wolf. Infrared thermography studies of unsteady-state processes during co oxidation on supported catalysts. *Chemical Engineering Science*, 49(24, Part 1) :4263–4267, 1994.

[9] S. Ladas, R. Imbihl, and G. Ertl. Kinetic oscillations and facetting during the catalytic co oxidation on pt(110). *Surface Science*, 198(1-2) :42–68, 1988.

[10] H. Werner, D. Herein, G. Schulz, U. Wild, and R. Schlogl. Reaction pathways in methanol oxidation : kinetic oscillations in the copper/oxygen system. *Catalysis Letters*, 49(1-2) :109–119, 1997.

[11] Vladimir P. Zhdanov. Monte carlo simulations of oscillations, chaos and pattern formation in heterogeneous catalytic reactions. *Surface Science Reports*, 45(7-8) :231–326, 2002.

[12] G. Eigenberger. Kinetic instabilities in heterogeneously catalyzed reactions .2. oscillatory instabilities with langmuir-type kinetics. *Chemical Engineering Science*, 33(9) :1263–1268, 1978.

[13] V. D. Belyaev, M. M. Slin'ko, V. I. Timoshenko, and M. G. Slin'ko. Onset of oscillation in hydrogen oxidation on nickel. *Kinet. Katal.*, 14(3) :810–811, 1973.

[14] V. D. Belyaev, M. M. Slinko, and M. G. Slinko. Self-oscillations in the catalytic rate of heterogeneous hydrogen oxidation on nickel and platinum. *Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis*, 2 :758–767, 1976.

[15] E. Wicke, P. Kummann, W. Keil, and J. Schiefler. Unstable and oscillatory behavior in heterogeneous catalysis. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 84(4) :315–323, 1980.

[16] P. Svensson, P. J. Plath, and N. I. Jaeger. *Proceedings, VIth International Symposium on Heterogeneous Catalysis, Sofia, 1987*, page 13, 2005.

[17] J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J. J. M. Orfao, and J. L. Figueiredo. Oscillations in the oxidation of mibk over a pt/hfau catalyst : role of coke combustion. *Catalysis Communications*, 4(12) :651–656, 2003.

[18] Keramida.Vg and W. B. White. Raman-spectra of oxides with fluorite structure. *Journal of Chemical Physics*, 59(3) :1561–1562, 1973. J. Chem. Phys. ISI Document Delivery No. : Q5456 Times Cited : 83 Cited Reference Count : 13 AMER INST PHYSICS WOODBURY.

[19] G. C. Allen, M. B. Wood, and J. M. Dyke. Spectroscopic properties of some mixed-valence transitional metal chalcogenides. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 35(7) :2311–2318, 1973.

[20] E. Wuilloud, B. Delley, W. D. Schneider, and Y. Baer. Spectroscopic evidence for localized and extended f-symmetry states in ceo2. *Physical Review Letters*, 53(2) :202–205, 1984.

[21] P. Berge Y Pomeau and C. Vidal. L'ordre dans le chaos. vers une approche deterministe de la turbulence. *Hermann, Editeurs des Sciences et des Arts*, 1988.

[22] M. Sheintuch and J. Schmidt. Bifurcations to periodic and aperiodic solutions during ammonia oxidation on a platinum wire. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(12) :3404–3411, 1988.

[23] F. Takens. On the numerical determination of the dimension of an attractor. *Dynamical Systems and Turbulence*, 898 :367–381, 1981.

[24] M. Eiswirth, K. Krischer, and G. Ertl. Transition to chaos in an oscillating surface reaction. *Surface Science*, 202(3) :565–591, 1988.

[25] M. J. Feigenbaum. The transition to aperiodic behavior in turbulent systems. *Communications in Mathematical Physics*, 77(1) :65–86, 1980.

[26] David J. Kaul and Eduardo E. Wolf. Transient ftir studies of multiplicities, oscillations, and reaction non-uniformities during co and ethylene oxidation on supported pt and pd catalysts. *Chemical Engineering Science*, 41(4) :1101–1107, 1986.

[27] F. Qin and E. E. Wolf. Vibrational control of chaotic self-sustained oscillations during co oxidation on a rh—sio2 catalyst. *Chemical Engineering Science*, 50(1) :117–126, 1995.

Conclusions et perspectives

La première partie de ce manuscrit consacrée à l'expérimentation haut débit (EHD) a permis le développement d'un outil de caractérisation basé sur la thermographie infrarouge. Différents protocoles de préparations classiques de catalyseurs ont été adaptés sur une plateforme robotique en s'appuyant sur la création de plans d'expériences pour permettre l'analyse des paramètres les plus influents.

La reproductibilité et la précision de l'outil de caractérisation ont été testés et validés pour son utilisation dans la première étape du processus HD (criblage primaire) lors de l'étude de cas portant sur l'oxydation de l'i-PrOH.

Le classement des catalyseurs est effectué par détection de leur température d'ignition par un basculement séquentiel rapide du flux réactif sur chacun des puits. La température de la surface du puits est mesurée au cours du temps à l'aide d'une caméra thermique.

Durant le criblage secondaire, un effort important a été effectué pour permettre d'augmenter la quantité d'information recueillie en une seule expérimentation. C'est pourquoi des techniques analytiques telles que la spectrométrie de masse ou encore la spectroscopie Raman sont combinées avec la thermographie infrarouge. Elles ont notamment permis d'étudier les performances du catalyseur en cours de réaction. Le catalyseur à base d'oxyde de cérium à grande surface spécifique (quantité importante de défauts en surface), chargé en or par déposition-précipitation ou adsorption anionique et faisant intervenir une étape de lavage à l'ammoniaque a montré de bonnes performances catalytiques vis-à-vis de l'oxydation de l'i-PrOH.

Le couplage de la spectrométrie de masse avec la thermographie infrarouge a permis de corréler de façon qualitative les profils thermiques avec les courants d'ions relatifs aux produits de la réaction.

Quant à l'utilisation de la spectroscopie Raman, la caractérisation de la force d'interaction Au-CeO_2 a pu être effectuée par détection du déplacement du nombre d'ondes de la raie caractéristique du réseau fluorine de CeO_2 ainsi que l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic. De plus, l'accessibilité en oxygène de l'oxyde de cérium est caractérisée par mesure de l'intensité de la raie phonon au cours de l'injection du mélange réactionnel dépourvu d'oxygène. La disparition de cette raie témoigne d'une forte faculté du matériau à libérer des oxygènes tandis qu'un matériau dont l'intensité de la raie phonon n'est que faiblement perturbée lors du passage du flux réactionnel peut révéler une accessibilité pauvre en oxygène.

La caractérisation par microscopie électronique à transmission haute résolution du cata-

lyseur Au/CeO_2 a permis d'observer l'orientation préférentielle des particules d'oxydes de cérium suivant les plans (001) et (011), les plans les plus favorables à l'oxydation (oxygènes accessibles).

La thermographie infrarouge utilisée pour caractériser les propriétés physico-chimiques des matériaux s'est avérée très intéressante pour l'estimation de la surface spécifique, de la taille des grains, de la basicité ou encore de la réductibilité des matériaux et tout ceci avec le même dispositif expérimental.

La surface spécifique a été caractérisée sur deux oxydes : CeO_2 et SiO_2, une très bonne corrélation entre l'aire du pic thermique d'adsorption et la surface spécifique mesurée par BET a été constatée. Ensuite, cette caractérisation a été testée sur des catalyseurs à base d'oxyde de cérium chargé en or afin d'évaluer l'influence de la quantité de métal déposée sur la valeur de la surface spécifique.

La modification de la molécule sonde d'i-PrOH par une molécule plus spécifique de type CO_2 a présenté un intérêt majeur dans la caractérisation de la basicité des matériaux par simple mesure de l'aire du pic d'adsorption rapportée à la surface spécifique du matériau (estimation de l'interaction gaz/solide). La prochaine étape serait de caractériser l'acidité des matériaux par l'utilisation de molécules de type ammoniac NH_3 ou pyridine autorisant à sonder les sites acides présents à la surface du matériau. Un travail approfondi dans l'exploitation des profils thermiques a été effectué pour tenter d'expliquer au mieux les phénomènes observés. Une étape ultérieure serait d'identifier et d'estimer les pertes thermiques du réacteur pour pouvoir en extraire des valeurs quantitatives d'adsorption. Ceci ne sera possible que par la détermination de la diffusivité thermique et d'une calibration thermique optimale (sans modification importante de la configuration du réacteur).

La dépendance du profil thermique avec la taille des grains se montrant être un paramètre très influent dans la mesure de la surface spécifique a été retournée à son avantage pour caractériser cette propriété. Une étude de cas portant sur l'estimation du taux de fines a notamment été présentée. Par la réalisation de palier de puissance injecté par effet joule, cette estimation qualitative a pu être effectuée.

En réalisant une rampe en température sous flux d'i-PrOH dépourvu en oxygène, le profil thermique recueilli et traité a permis de caractériser la réductibilité de différents oxydes tels que l'oxyde de cérium et l'alumine chargés ou non en métal. L'enchainement de rampes en température a notamment permis de constater la modification structurale du catalyseur PdO/Al_2O_3 par l'observation d'un déplacement vers de plus hautes températures reliées au commencement de l'oxydation catalytique. La mesure de l'évolution de la température de la surface au cours du temps lors de rampes en température permet d'envisager de nombreuses possibilités de caractérisation. La modification de la molécule sonde telle que H_2 ou CO pourrait permettre de compléter les expériences déjà effectuées pour caractériser la réductibilité des matériaux. De plus, nous pouvons envisager de caractériser les forces d'interaction d'une molécule spécifique avec la surface du solide. En observant la variation de la température de la surface au cours d'une rampe en température, ceci pourrait permettre de détecter rapidement la température à laquelle la désorption s'effectue. Ce dispositif de caractérisation semble tout à fait adapté aux problématiques environnementales actuelles

de notre société telles que la captation du CO_2 sur des surfaces solides.

De plus, l'automatisation complète du dispositif offre des perspectives très intéressantes dans l'étude approfondie des matériaux. En effet, nous pouvons imaginer d'étudier, en une seule expérience, la variation de la surface spécifique ou encore de la réductibilité du matériau après la réalisation de cycles catalytiques.

Finalement, la détection de la température de la surface du catalyseur au cours de la réaction d'oxydation de l'i-PrOH a permis de mettre en évidence un système catalytique oscillant. Le couplage O_2/i-PrOH catalysé par l'oxyde de cérium a, en effet, montré une déstabilisation de l'équilibre thermique (apparition d'oscillations) dans une gamme de température comprise entre 210 et 120 °C. Grâce à la réalisation d'une étude paramétrique, de couplages analytiques ou encore de l'utilisation d'outils mathématiques pour la description des profils thermiques obtenus, il été montré que les propriétés oxydo-réductrices de l'oxyde de cérium jouent un rôle important dans le phénomène oscillant observé. La connaissance des espèces intermédiaires en surface, *e.g.* par spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse, sera nécessaire pour tenter de proposer un mécanisme plus détaillé de ces oscillations afin de comprendre précisément l'origine de ces dernières.

Après avoir étudié la faisabilité des outils HD développés et commencé à caractériser quelques familles de matériaux, les perspectives de cette étude semblent relativement larges.

Concernant l'étude sur l'oxydation des COVs à basse température, il conviendra d'élargir la gamme de molécules modèles à étudier afin de tenter d'en extraire le(s) matériau(x) montrant une activité catalytique convenable pour toutes les familles de COVs. Pour l'étude approfondie de la réactivité catalytique, la combinaison de divers outils analytiques semble être une solution tout à fait appropriée. Le couplage de techniques surfaciques telles que la spectroscopie FTIR avec la thermographie infrarouge et ceci pendant la réaction catalytique sera d'un intérêt très particulier pour l'identification des intermédiaires et la compréhension du processus catalytique.

Concernant les couplages analytiques, le couplage thermographie infrarouge/spectroscopie Raman en haut débit par une approche séquentielle peut être tout à fait envisageable grâce à la configuration du bloc réacteur développé et ainsi permettre d'améliorer l'étape HD relative au criblage secondaire.

La caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux par thermographie infrarouge offre de nombreuses possibilités dans ce domaine. La modification de la molécule spécifique sera très intéressante à étudier pour pouvoir compléter les résultats obtenus. Nous pensons notamment à la réalisation d'adsorption de molécules telles que l'ammoniac et la pyridine (pour les propriétés acides des matériaux), le monoxyde de carbone et l'hydrogène (pour la réductibilité des matériaux).

Enfin, l'automatisation complète du dispositif permet d'envisager des études de vieillissement approfondies des catalyseurs soit par l'injection de polluants ou soit par la réalisation de nombreux cycles catalytiques.