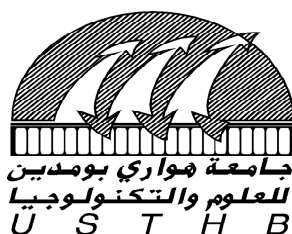


N° d'ordre : 18/2013-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : Chimie

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par : HARMOUCHE Nazym

Sujet

**ETUDE DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES ET REDOX DES
CATALYSEURS A BASE DE DELAFOSSITE, PAR DES
REACTIONS TESTS.**

Soutenu publiquement le : 25/03/2013, devant le jury composé de :

Mr M. TRARI	Professeur	à l'USTHB	Président
Mr A. SAADI	Professeur	à l'USTHB	Directeur de mémoire
Mr A. KHELIFI	Maître de Conférences A	à l'USTHB	Examineur
Mr A. DJAIDJAA	Maître de Conférences A	à l'U. BOUIRA	Examineur
Mme N. HADDAD	Maître de Conférences B	à l'USTHB	Invitée

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été effectués au sein de la faculté de chimie de l'Université des Sciences et des Technologies Houari Boumediene d'Alger (USTHB), dans le laboratoire de Chimie du Gaz Naturel.

Je tiens avant tout à remercier toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Je tiens à adresser tout particulièrement mes profonds remerciements à mes encadrants, Monsieur A. SAADI, Professeur à l'USTHB, et madame N. HADDAD, Maître de conférences B à l'USTHB.

Je suis très honorée que Mr M. TRARI, professeur à l'USTHB, accepte de juger ce travail et de présider ce jury.

Je remercie très respectueusement Mr A. DJAIDJAA, Maître de conférence A à l'Université de Bouira, de s'intéresser à mon travail et d'accepter de participer à ce jury.

Je suis particulièrement reconnaissant à Mr A. KHELIFI, Maître de conférences A à l'USTHB, pour m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.

Je remercie vivement l'ensemble de l'équipe du laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, pour m'avoir accueilli au sein de leur groupe de travail.

Quelques personnes, très spéciales à mes yeux, ont fait de cette période, une expérience unique faisant preuve d'un soutien sans faille, elles se reconnaîtront.

Pour finir, je tiens à remercier mes parents et mon frère qui ont toujours cru en moi et qui m'ont soutenu jusqu'au bout. Merci pour tout.

Merci à tous.

A mes grands parents, en espérant être digne d'eux.

Sommaire

Introduction Générale.....	3
----------------------------	---

Chapitre I : Eléments bibliographiques

I.1- Historique.....	5
I.2- Descriptions structurales & texturales des délafossites.....	5
I.3- La famille des délafossites de cuivre.....	7
I.4- propriétés des délafossites.....	9
I.5- Synthèse des composés $CuAlO_2$	13
I.5.1- Technique de synthèse à l'état solide.....	14
I.5.2- Technique de synthèse à basse température.....	14
I.5.2.1- Méthode hydrothermale (voie sèche)	14
I.5.2.2- Méthode sol-gel (voie humide).....	16

Chapitre II : Méthodes de préparation et de caractérisation des catalyseurs délafossite

II-1- Méthodes de synthèse des délafossites.....	24
II.1.1- Méthode hydrothermale.....	25
II.1.2- Méthode sol-gel.....	27
II.2- Techniques de caractérisation des délafossites.....	29
II.2.1- Mesure de la surface spécifique par la méthode (BET).....	29
II.2.2- Diffractométrie de rayons X (DRX).....	31
II.2.3- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	32
II.2.4- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	33

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques des catalyseurs délafossite

III.1- Détermination des surfaces spécifiques.....	36
III.2- Analyse structurale du solide par diffractométrie de rayons X (DRX).....	39
III.2.1- Catalyseur préparé en mode hydrothermal HD500-3H.....	40
III.2.2- Catalyseur préparé en mode sol-gel SG500-3H.....	41

III.2.3- Effet de la calcination sur la structure et la texture du système CuAlO ₂ Hydrothermal HD500-3H.....	43
III.3- Microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX	45
III.4- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	48

Chapitre IV : Propriétés catalytiques des oxydes délafossite

IV.1- Tests catalytiques et conditions expérimentales.....	52
IV.1.1- Description du montage expérimental & appareillage.....	52
IV.1.2- Conditions du prétraitement.....	54
IV.1.3- Conditions du test catalytique.....	54
IV.1.4- Analyse chromatographique.....	55
IV.1.5- Identification des produits de la réaction.....	56
IV.1.6- Exploitation des données chromatographiques.....	57
IV.2-Réaction d'oxydation de l'isopropanol.....	58
IV.2.1- Introduction.....	59
IV.2.2- Résultats et discussion	61
IV.2.2.1- Mise en régime des matériaux catalytiques.....	61
IV.2.2.2- Effet de la température de réaction.....	67
IV.2.2.3- Effet de la méthode de préparation.....	69
IV.2.2.4- Effet de la température de la calcination.....	69
IV.2.2.5. Effet de la durée de calcination.....	72
IV.2.3- Conclusion.....	73
IV.3- Réaction de réduction du benzaldéhyde.....	74
IV.3.1- Introduction.....	74
IV.3.2- Réduction du benzaldéhyde en absence d'hydrogène.....	75
IV.3.2.1- Résultats et discussion	77
IV.3.2.1.1- Mise en régime des matériaux catalytiques.....	77
IV.2.2.1.2- Effet de la température de la réaction.....	80

IV.2.2.1.3- Effet de la méthode de préparation.....	82
IV.3.3- Réduction du benzaldéhyde en présence d'hydrogène.....	83
IV.3.3.1- Résultats et discussion	83
IV.3.3.1.1- Mise en régime des matériaux catalytiques.....	83
IV.2.3.1.2- Effet de la température de la réaction.....	90
IV.2.3.1.3- Effet de la méthode de préparation.....	92
IV.3.4- Conclusion.....	93
Conclusion Générale.....	98
Annexe.....	

Table des figures

Figure I.1. : Cristaux noirs de la délafossite.....	5
Figure I.2. : Structure cristalline de la délafossite de type ABO_2 ($A^+B^{3+}O_2$), représentant la maille et schématisant la superposition des couches ($-O-M^{1+}-O-M^{3+}-O-$).....	6
Figure I.3 : Structure de type délafossite, I : Polytype 2H, II : Polytype 3R.....	7
Figure I.4 : Représentation schématique de l'arrangement des octaèdres dans les deux polytypes.....	7
Figure I.5 : Maille hexagonale de $CuAlO_2$	8
Figure I.6. : La variation des paramètres de maille en fonction de la valeur des rayons ioniques de B^{3+} pour le composé $Cu^+B^{3+}O_2$	8
Figure II.1 : Bombe de digestion Parr.....	25
Figure II.2 : Etapes de préparation de $CuAlO_2$ par la méthode hydrothermale.....	25
Figure II.3 : Evaporateur rotatif utilisé.	27
Figure II.4 : Etapes de préparation de $CuAlO_2$ par la méthode sol-gel.	28
Figure III.1 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote du système $CuAlO_2$ préparé par les méthodes Hydrothermal et Sol-gel. $T_{calcination} = 500^\circ C$	37
Figure III.2: Distribution des pores déterminée par la méthode BJH de $CuAlO_2$ préparé par la méthode Hydrothermal et la méthode Sol-gel. $T_{calcination} = 500^\circ C$	38
Figure III.3 : Diffractogramme illustrant les pics cristallographiques caractéristiques de la délafossite $CuAlO_2$ HD500-3H. $T_{calcination} = 500^\circ C$	40
Figure III.4 : Diffractogrammes du système $CuAlO_2$ synthétisé via le mode Hydrothermal (HD500-3H) et Sol-gel (SG500-3H). $T_{calcination} = 500^\circ C$	42
Figure III.5 : Diffractogrammes du système $CuAlO_2$ Hydrothermal calciné pendant 3heures dans le domaine de température 400-500°C a/ non calciné ; b/ calciné à 400°C ; c/ calciné à 500°C.....	44
Figure III.6 : Diffractogrammes du système $CuAlO_2$ Hydrothermal calciné à 400°C a/ pendant 3h ; b/ pendant 5h.....	44
Figure III.7 : Images microscopiques de $CuAlO_2$ Hydrothermal HD500-3H: (a) à l'échelle des grains, (b) à l'échelle intermédiaire.....	46
Figure III.8 : Images microscopiques de $CuAlO_2$ Sol-gel SG500-3H (a) à l'échelle des grains, (b) à l'échelle intermédiaire.....	46
Figure III.9: Spectre EDX de la composition chimique de $CuAlO_2$, HD500-3H.....	47

Figure II.10 : Spectre EDX de la composition chimique de CuAlO_2 , SG500-3H.....	47
Figure III.11 : Spectrogrammes IR de CuAlO_2 , mode Hydrothermal et sol-gel.....	49
Figure IV.1. : Schéma illustratif du montage catalytique, fonctionnant en régime dynamique. Les produits sont analysés par un chromatographe en phase gazeuse, muni d'un détecteur à ionisation de flammes (FID) et relié à un intégrateur.....	53
Figure IV.2. Exemple de chromatogramme obtenu lors de la réduction du benzaldéhyde sur le delafossite CuAlO_2	55
Figure IV.3. : Exemple de chromatogramme obtenu lors de l'oxydation de l'isopropanol sur le delafossite CuAlO_2	56
Figure IV.4. : Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction du temps de travail, sur la delafossite HD400-3H.....	62
Figure IV.5. : Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction du temps de travail, sur la delafossite SG400-3H.....	62
Figure IV.6 : Evolution de la sélectivité en produit de réaction en fonction du temps de travail ($T_{\text{réaction}} = 150^\circ\text{C}$).....	64
Figure IV.7 : Evolution de la sélectivité en produit de réaction en fonction du temps de travail ($T_{\text{réaction}} = 200^\circ\text{C}$)	64
Figure IV.8 : Evolution de la sélectivité en produit de réaction en fonction du temps de travail ($T_{\text{réaction}} = 150^\circ\text{C}$).....	65
Figure IV.9 : Evolution de la sélectivité en produit de réaction en fonction du temps de travail ($T_{\text{réaction}} = 200^\circ\text{C}$).	65
Figure IV.10 : Evolution de la conversion en fonction de la température de réaction sur les oxydes delafossite.....	67
Figure IV.11 : Evolution de la sélectivité en fonction de la température de réaction sur l'oxyde SG400-3H.....	68
Figure IV.13 : Effet de la température de la calcination sur l'activité et les sélectivités en acétone et en propène.....	71
Figure IV.14 : Effet de la température de la calcination sur l'activité et les sélectivités en acétone et en propène.....	71
Figure IV.15 : Effet de la durée de calcination sur l'activité et les sélectivités en acétone et en propène.....	72
Figure IV.16 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction du temps de travail sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation.....	78

Figure IV.17 : Evolution des sélectivités en fonction du temps de travail sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation.....	79
Figure IV.18 : Evolution de la conversion et des sélectivités en fonction de la température de réaction sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation.....	81
Figure IV.19 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction du temps de travail sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation.....	84
Figure IV.20 : Evolution de la sélectivité en fonction du temps de travail sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation. $T_{\text{réaction}} = 100^{\circ}\text{C}$	86
Figure IV.21 : Evolution de la sélectivité en fonction du temps de travail sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation. $T_{\text{réaction}} = 150^{\circ}\text{C}$	86
Figure IV.21 : Evolution de la sélectivité en fonction du temps de travail sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation. $T_{\text{réaction}} = 150^{\circ}\text{C}$	87
Figure IV.22 : Evolution de la sélectivité en fonction du temps de travail sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation. $T_{\text{réaction}} = 200^{\circ}\text{C}$	89
Figure IV.24 : Evolution de la conversion et de la sélectivité en fonction de la température de réaction sur les oxydes SG500-3H et HD500-3H respectivement.....	91

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les propriétés électriques des délafossites connues de type ABO_2	11
Tableau I.2 : Données structurales des composés ABO_2 du type délafossite.....	12
Tableau II-1 : Réactifs utilisés, lors des deux méthodes de synthèse.....	24
Tableau II-2 : Solvants utilisés, lors des deux méthodes de synthèse.....	24
Tableau III.1 : Caractéristiques texturales des délafossites $CuAlO_2$ synthétisés en mode hydrothermal et sol-gel.....	39
Tableau III.2 : Les Valeurs de la taille des particules constituant la délafossite $CuAlO_2$, préparée selon les deux modes de synthèse : hydrothermal & sol-gel.....	42
Tableau III.3 : Evolution de la surface spécifique, volume des pores et de la taille des pores en fonction de la température et de la durée de calcination.....	45
Tableau III.4 : Les valeurs de la composition chimique de $CuAlO_2$, HD500-3H.....	47
Tableau III.5 : Les valeurs de la composition chimique de $CuAlO_2$, SG500-3H.....	47
Tableau IV.1 : Facteurs de réponses du Benzaldéhyde et de ses produits	57
Tableau IV.2 : Facteurs de réponses de l'Isopropanol et de ses produits.....	57
Tableau IV.3 : Réactif utilisé lors du test catalytique	61
Tableau IV.4 : Effet de la méthode préparation sur la conversion et les sélectivités en produits.....	69
Tableau IV.5 : Réactif utilisé lors du test catalytique	74
Tableau IV.5 : Effet de la méthode préparation sur la conversion et les sélectivités en produits.....	82
Tableau IV.6 : Effet de la méthode préparation sur la conversion et les sélectivités en produits.....	92

Introduction Générale

La catalyse est un domaine très sollicité dans l'industrie chimique. Elle intervient dans l'accroissement de la capacité de production des unités industrielles en améliorant la vitesse des transformations chimiques et la sélectivité de la réaction vers le (s) produit (s) recherché (s). Des sources d'énergie alternatives ont vu un développement rapide par des procédés catalytiques, notamment hétérogènes. La protection de notre environnement est améliorée par des procédés basés sur la catalyse.

Les possibilités ouvertes par la catalyse pour améliorer les procédés chimiques sont grandes, particulièrement dans le domaine de l'industrie et de la recherche, elle s'avère être une voie devenue incontournable du savoir, comme du savoir-faire. Ainsi, 90 % des produits chimiques, nécessitent un catalyseur lors d'au moins une étape de leur synthèse (Engrais, carburants, polymères, chimie fine).

Une des grandes perspectives de la catalyse hétérogène est la recherche de catalyseurs multifonctionnels pouvant réaliser, sélectivement, toutes les étapes d'une synthèse complexe. Pour cela, les oxydes bimétalliques, eu égard du fait qu'ils soient souvent plus actifs et/ou plus sélectifs que chacun des métaux pris séparément, sont en mesure d'intervenir dans des réactions chimio-sélectives, notamment l'oxydation et/ou la réduction sélective.

La délafossite de formule CuAlO_2 peut prétendre à cela, d'autant que son domaine d'applications est vaste. Le plus ancien est sans doute la catalyse. Les délafossites se trouvent abondamment dans la nature, leur synthèse présente un grand avantage, elle se fait à partir de réactifs non toxiques. Ces oxydes, sont simples à préparer au laboratoire et relativement peu coûteux.

Des délafossites de formule CuAlO_2 , synthétisées via deux modes de préparation différents (hydrothermal et sol-gel) ont été étudiées comme catalyseurs. Leurs propriétés physico-chimiques ont été déterminées par différentes méthodes d'analyses et leurs propriétés catalytiques ont été obtenues par des tests catalytiques en phase gazeuse sur deux réactions : oxydation d'un alcool (isopropanol) et réduction d'un aldéhyde (benzaldéhyde).

Le présent manuscrit, sera organisé comme suit:

- Le premier chapitre, sera consacré à la présentation d'éléments bibliographiques, portant sur la structure et les propriétés des délafossites et leurs modes de synthèse.
- Le second chapitre, fera l'objet d'une présentation des différentes techniques expérimentales utilisées pour la préparation et la caractérisation des oxydes délafossite.

- Le chapitre trois, s'intéressera aux résultats de leurs caractérisations physico-chimiques d'analyses.
- Le quatrième chapitre, comprendra la présentation des résultats des propriétés catalytiques des oxydes délafossites dans les réactions d'oxydation de l'isopropanol et de réduction du benzaldéhyde.
- Une conclusion générale, résumera les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

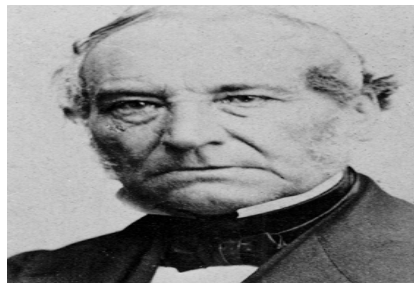
Chapitre I

Eléments Bibliographiques

I.1- HISTORIQUE :

La délafossite est un oxyde métallique naturel présent principalement sous forme de minéral secondaire près de la base de la zone oxydée de gisements de cuivre, plus rarement comme minéral primaire. C'est un minéral secondaire associé à d'autres minéraux d'oxyde de fer et de cuivre (cuprite).

La délafossite est le nom attribué à cette espèce minérale par Charles Friedel en 1873 en l'honneur de Gabriel Delafosse (1796-1878), minéralogiste, cristallographe et universitaire français.



Gabriel Delafosse (1796-1878),

Les différents travaux scientifiques entrepris par la suite, ont montré que le type délafossite correspond à des oxydes métalliques de formules générales ABO_2 ($A^+B^{3+}O_2$) et plus rarement ABO_3 ($A^{2+}B^{4+}O_3$), présentant la structure délafossite de l'espèce minérale mère $CuFeO_2$. Les délafossites constituent une vaste famille, dont on dénombre actuellement une trentaine de compositions différentes.



Figure I.1 : Cristaux noirs de la délafossite.

I.2- DESCRIPTIONS STRUCTURALES & TEXTURALES DES DELAFOSSITES :

Les oxydes de formule générale ($A^+B^{3+}O_2$) où A est un élément monovalent qui adopte généralement une coordinence linéaire ($A = Cu, Ag, Au, Pd$ ou Pt), cristallisent dans la structure délafossite.

Shannon R.D. [1] et Prewitt C.T. [2] ont synthétisé la série contenant les ions Cu^+ , Ag^+ , Pd^+ et Pt^+ dans le site de A^+ . La particularité de cette structure, est que le rayon ionique de l'élément trivalent B, peut varier dans d'énormes proportions allant de celui de l'aluminium ($r_{Al^{3+}} = 0,53\text{Å}$), à celui du lanthane ($r_{La^{3+}} = 1,03\text{Å}$) entraînant une augmentation du volume de maille de plus de 80%.

Ce large éventail donna lieu à de nombreux travaux [3,4] portant sur de nouveaux composés de type délafossite $\text{CuB}^{3+}\text{O}_2$ ($\text{B} = \text{Y, La, Nd, Sm, Eu et Pr}$) et également de la substitution de l'ion B^{3+} par le couple ($\text{B}^{2+}/\text{B}^{4+}$) [5].

La délafossite type ABO_2 cristallise dans le système trigonal, la structure cristalline est donc rhomboédrique (R) ou hexagonale (H), elle est constituée de doubles plans d'empilement compact d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les ions B^{3+} . La cohésion de la structure est assurée par des groupements linéaires (O-A-O) parallèle, dans deux plans consécutifs pour former des groupements AO_2^{3-} . La structure est donc constituée d'une double coordination linéaire à l'oxygène, formée par le métal monovalent (M^{1+}) nommé cation plan, formant ainsi un haltère. Les cations trivalents (M^{3+}) sont en octaèdres partagés (déformés) formant des feuillets, comme le montre la Figure I.2.

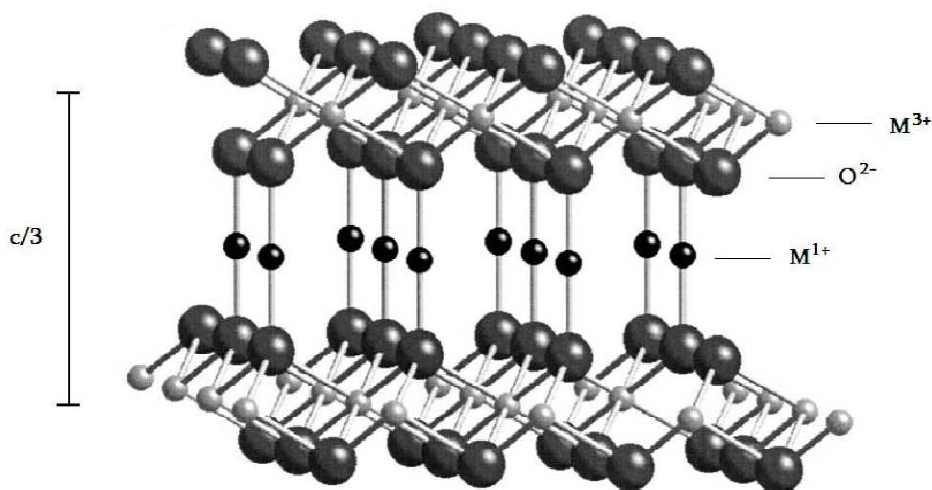


Figure I.2 : Structure cristalline de la délafossite de type ABO_2 ($\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$), représentant la maille et schématisant la superposition des couches ($-\text{O}-\text{M}^{1+}-\text{O}-\text{M}^{3+}-\text{O}-$) [6].

M^{1+} = Cation monovalent, généralement: Cu^+ , Ag^+ ou Au^+ .

M^{3+} = Cation trivalent tel que : Al^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Ni^{3+} , Ti^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} et Y^{3+} .

O^{2-} = Oxygène ionique.

Un tel arrangement atomique, peut aisément donner naissance à des polytypes variés, selon les diverses séquences d'empilement compact qui peuvent être envisagées pour les plans d'oxygène (Fig. I.3 et I.4). Si l'on considère les trois types de plan d'oxygène possibles, O_1 , O_2 et O_3 , nous pouvons donc observer les séquences suivantes [7] :

... $\text{O}_1\text{AO}_1-\text{M}-\text{O}_2\text{AO}_2-\text{M}-\text{O}_3\text{AO}_3-\text{M}-\text{O}_1\text{AO}_1$... Empilement ABC (Polytype 3R).
 Et ... $\text{O}_1\text{AO}_1-\text{M}-\text{O}_2\text{AO}_2-\text{M}-\text{O}_1\text{AO}_1$... Empilement AB (Polytype 2H).

Ces empilements correspondent respectivement aux groupes d'espace **R-3m**, relatif au réseau rhomboédrique et **P6₃/mmc** inhérent à celui hexagonal.

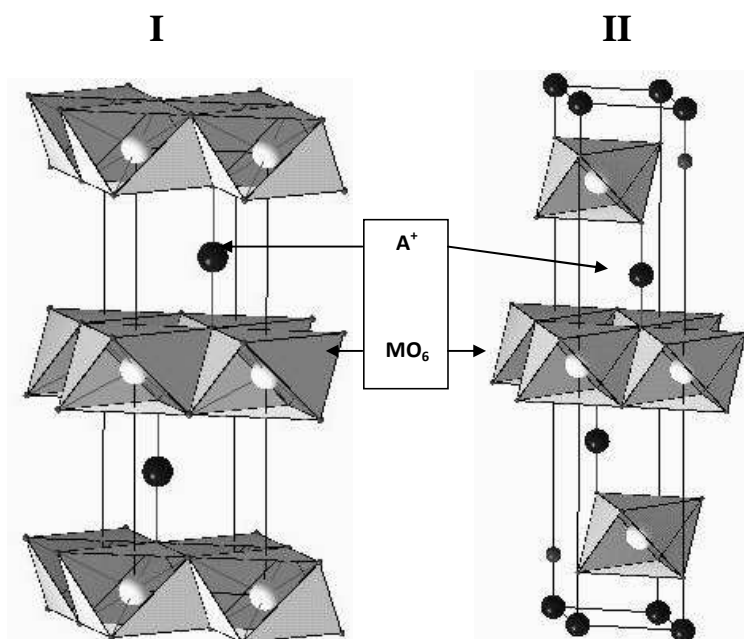


Figure I.3 : Structure de type délafossite, I : Polytype 2H, II : Polytype 3R.

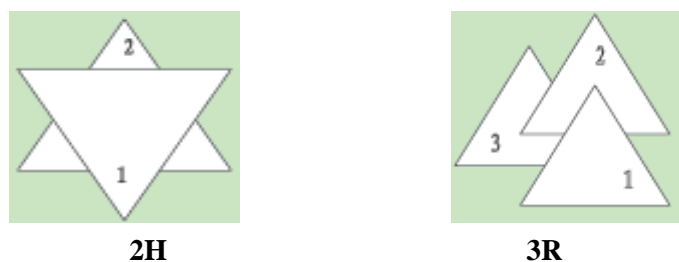


Figure I.4 : Représentation schématique de l'arrangement des octaèdres dans les deux polytypes.

I.3- LA FAMILLE DES DELAFOSSITES DE CUIVRE :

Dans les oxydes de type délafossite $A^+B^{3+}O_2$, où le site « A » est occupé par l'ion Cu^+ , il existe une grande variété d'éléments dans un intervalle de rayons ioniques de B^{3+} allant des petits cations compris entre 0,54 et 0,67 Å, aux grands cations de lanthanides de l'ordre de 0,95-1,16 Å.

Sur la délafossite $CuAlO_2$, la structure peut être définie comme un arrangement linéaire d'haltères (O-Cu-O), qui localement s'apparente à celui de la cuprite (Cu_2O). Chaque ion Cu^+ possède six proches voisins Cu^+ dans un plan parallèle à celui des plans d'oxygènes. D'autre part, la délafossite ne se présente pas en réseau tridimensionnel d'haltères ; ceux-ci sont empilés en série (le long de l'axe c) en alternance avec les couches octaédriques (Al_3O_6), ce qui réduit la réticulation de Cu de 3 dimensions dans Cu_2O à 2 dimensions. Par conséquent les seules interactions possibles pour Cu, sont perpendiculaires à l'axe c dans $CuAlO_2$ [6].

Les paramètres de maille de CuAlO_2 sont : $a = 2,8580 \text{ \AA}$ et $c = 16,9580 \text{ \AA}$ [8]. La Figure I.5 illustre parfaitement la structure de CuAlO_2 , et met en valeur la maille hexagonale unitaire avec trois points du réseau dans chaque unité de volume.

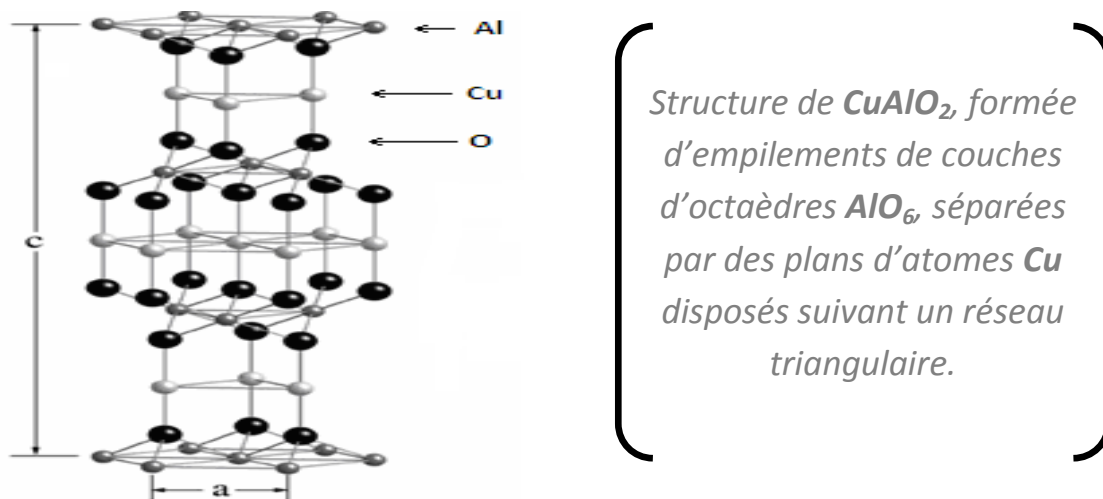


Figure I.5 : Maille hexagonale de CuAlO_2 [9].

Il fut établi d'après des travaux récents, que dans cette famille de composés, la valeur du paramètre « a » augmente lorsque la taille du cation B^{3+} croît, alors que le paramètre « c » reste quasiment inchangé (Fig I.6). La valeur minimale de « a » ($\sim 2,8 \text{ \AA}$) observée pour l'aluminium, correspond à l'état où les atomes d'oxygène des plans compacts sont en contact [7].

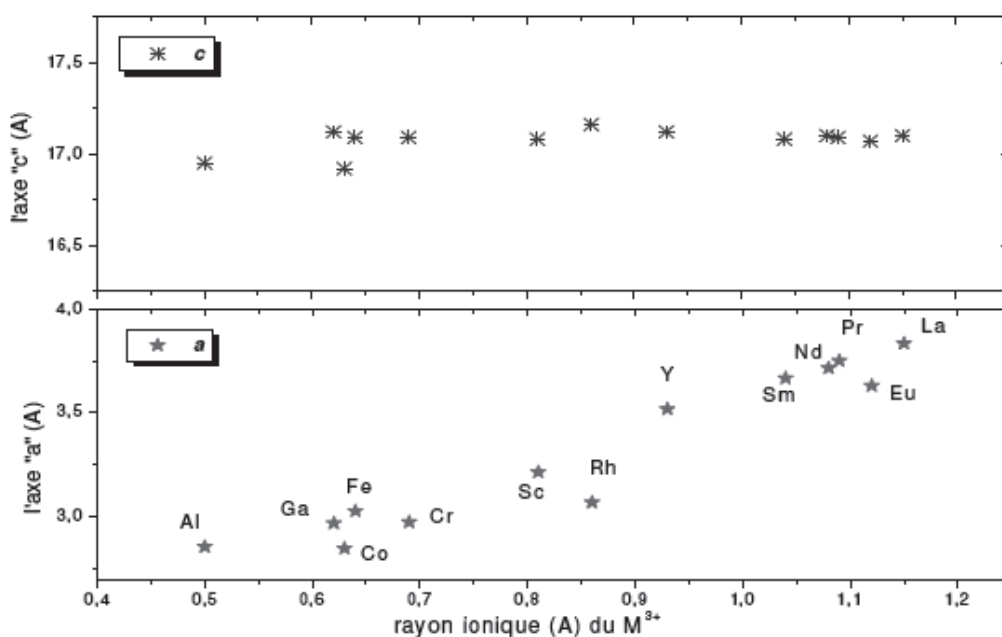


Figure I.6 : La variation des paramètres de maille en fonction de la valeur des rayons ioniques de B^{3+} pour le composé $\text{Cu}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$ [7].

I.4- PROPRIETES DES DELAFOSSITES :

Les délafossites constituent une famille de matériaux qui demeure néanmoins peu étudiée, malgré l'intérêt fondamental et pratique qu'elles peuvent présenter. Elles sont actuellement utilisées comme catalyseurs, à l'image de CuCrO_2 , qui est utilisé dans la synthèse du méthanol [10], l'oxyde CuFeO_2 dans la conversion de gaz toxiques émanant de moteurs à combustion interne [11]. Utilisée comme promoteur de catalyseur automobile, la délafossite CuLnO_2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$) possède une capacité de stockage d'oxygène et une stabilité notable sous atmosphère oxydante et réductrice [12].

Toujours en catalyse, l'oxyde LiCrO_2 a été testé comme catalyseur pour la suie de la combustion diesel dans des conditions de contact en vrac. Ce dernier s'avère très actif de par sa grande capacité à être réduit. Les espèces d'oxygène sont considérées comme à l'origine du processus d'oxydation des suies. Les catalyseurs testés offrent une réduction 30% plus importante et une régénération remarquable [13]. L'oxyde AgNiO_2 quant à lui, est utilisé comme matériaux d'électrodes dans les batteries « Zn-Air » [14].

D'autres auteurs ont évoqué l'utilisation possible de CuAlO_2 et autres délafossites comme conducteurs ioniques transparents [15]. Rares sont les travaux menés sur leur propriété photo-électrochimique, pourtant la photo-catalyse a également été appliquée à différentes délafossites. Des travaux montrent l'étendue du domaine d'application de ces oxydes, considérés comme semi-conducteurs de type p et peu coûteux, présentant une bonne stabilité électromagnétique [16]. Dans ce domaine, il a été établi que la photo-activité est fortement dépendante de la méthode de synthèse [17].

Aussi, des oxydes métalliques de type délafossite, synthétisés chimiquement, ont été appliqués à la purification des milieux aquatiques à travers des études de dégradation de la photo-électrochimie des polluants inorganiques [18]. Ces matériaux sont considérés comme prometteurs pour la conversion de l'énergie solaire [19].

Les principales propriétés physiques des délafossites concernent plus les propriétés optiques et électriques. Leur comportement électrique varie du type métallique observé pour $\text{A} = \text{Pt}$ et Pd [20], au caractère isolant obtenu pour $\text{A} = \text{Cu}$ et Ag , de sorte que d'éventuelles transitions métal-non métal soient possibles. Dans ce contexte, Hagenmuller et al. [21] ont établi que le composé AgNiO_2 était de type métallique, mais que l'augmentation de la quantité de cobalt dans la solution solide $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{AgO}_2$ [22] induit une transition métal-semiconducteur. Il a été montré que les délafossites à base de cuivre présentaient une conductivité de type p, en absence de tout dopage intentionnel.

La stœchiométrie peut considérablement influencer la conductivité électrique, à travers la formation de défauts, tels que les lacunes de cuivre et les défauts anti-site [23]. Les joints de grains aussi, jouent un rôle crucial dans la conductivité électrique, en raison de la polycristallinité des matériaux considérés [24].

Ces structures ont des liaisons A-A et B-B extrêmement courtes, qui sont de l'ordre du paramètre de maille, ce qui en fait une particularité chimique intéressante. Dans AgCoO_2 par exemple, la distance Ag-Ag est de 2,875 Å [1], ce qui est comparable à l'argent métallique où elle est de 2,889 Å. Malgré des liaisons métal-métal courtes, ces composés restent isolants.

Seshadri et al [25] ont utilisé les calculs de structures électroniques, pour analyser l'influence des liaisons métal-métal dans le comportement métallique de quelques délafossites ($\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$ où $\text{A} = \text{Ag}, \text{Pt}, \text{Pd}$ et $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$). Parmi les aspects les plus intéressants de la structure électroniques de ces composés, on note la contribution des atomes « A » et « B » aux états électroniques près du niveau de Fermi, ainsi que la nature fortement dispersive de la bande de l'orbitale d^{10} de l'atome A. Les auteurs suggèrent que cette dernière particularité est importante pour la stabilisation de l'état métallique.

Ainsi, les délafossites ayant des cations A^+ de configuration d^{10} , tels que Cu et Ag, ont une bande de valence pleine, donc une exposition qui leur donne un caractère semi-conducteur. En revanche, CuAlO_2 dopé (défaut/trou dopé) peut être supraconducteur à travers la température critique supraconductrice, en raison de la forte interaction électron-photon [26]. Elle contient aussi un minimum de résistivité électrique à température ambiante, elle est de 1 Ωcm pour CuAlO_2 [27]. Cette résistivité se réduit après substitution sur le site cuivrique. Il y va de même pour l'énergie d'activation (E_a), ce qui contribue à diminuer le niveau accepteur [28].

Le calcul des bandes d'énergie et les données spectroscopiques de CuAlO_2 , révèlent une transition indirecte aux alentours de 1,8 eV et une transition directe de l'ordre de 3,5 eV (tableau I.1) [29]. A partir de ces résultats, il a été démontré que le rapport stœchiométrique Cu/Al a un effet significatif sur la conductivité [30].

Diaz Martinez [8] a rapporté les énergies correspondantes aux longueurs d'ondes optiques et a montré que ces dernières avaient un coefficient d'absorption très faible, ce qui profère à ces matériaux des propriétés optiques importantes. Une autre étude a montré que CuAlO_2 une capacité d'absorption comprise entre 250 et 300 nm (domaine de la lumière UV) [31], une transmittance optique qui varie entre 30 et 70% (domaine du visible), avec une transparence moyenne de 66% [32] et également une bande interdite optique de 3.30 eV et sa conductivité électrique de l'ordre de 6.8 mS/cm [33].

Les délafossites sont peu magnétiques, il leur faut néanmoins un chauffage ou bien un dopage au fer [34], pour qu'ils présentent potentiellement des propriétés ferromagnétiques intéressantes [35].

Le comportement magnétique de cette famille d'oxyde, est complexe et très particulier. La grande flexibilité de la charpente formée par les groupements BO₂, peut accueillir de nombreux cations, ce qui permet de modifier les propriétés électriques en fonction de la composition chimique de l'élément A [36]. La stabilité de la phase délafossite, dépend de plusieurs facteurs, notamment le rayon des cations, l'électronégativité et la thermodynamique.

De manière générale, le caractère bidimensionnel des structures type délafossite, offre plusieurs possibilités d'études physico-chimiques.

Tableau I.1 : Les propriétés électriques des délafossites connues de type ABO₂ [29].

Composition	Form	σ (S/cm)	Type	μ (cm ² /V s)
AgCoO ₂	Crystal	6.7×10^{-5}		
AgCoO ₂	Film	0.2	<i>p</i>	
AgCrO ₂	Bulk	1.4×10^{-6}		
AgFeO ₂	Crystal	3.3×10^{-8}		
AgGaO ₂	Crystal	2×10^{-8}		
AgGaO ₂	Bulk	2.5×10^{-7}		
AgInO ₂	Crystal	1×10^{-4}		
AgInO ₂	Film	1×10^{-5}		
AgNiO ₂	Bulk	100		
CuAlO ₂	Crystal	6.3×10^{-4}	<i>p</i>	
CuAlO ₂	Bulk	0.36	<i>p</i>	0.1–0.4
CuAlO ₂	Film	0.015–2	<i>p</i>	0.13–10
CuCoO ₂	Crystal	5×10^{-6}		
CuCrO ₂	Bulk	3.5×10^{-5}		
CuCrO ₂	Film	1		0.1
CuEuO ₂	Bulk	0.06		
CuFeO ₂	Crystal	2	<i>n</i>	
CuFeO ₂	Bulk	0.65	<i>p</i>	0.27
CuFeO ₂	Bulk	1.9×10^{-5}	<i>n</i>	1×10^{-6}
CuGaO ₂	Bulk	5.6×10^{-3}	<i>p</i>	0.1
CuGaO ₂	Film	$5.6–6.3 \times 10^{-3}$	<i>p</i>	0.23
CuInO ₂				
CuLaO ₂	Bulk	6×10^{-3}		
CuNdO ₂	Bulk	1.8		
CuPrO ₂	Bulk	0.1		
CuScO ₂	Film	1.2×10^{-4}		
CuSmO ₂	Bulk	0.18		
CuYO ₂	Bulk	0.025		
PdCoO ₂	Crystal	475	Metal	
PtCoO ₂	Crystal	1000	Metal	

Tableau I.2 : Données structurales des composés ABO_2 du type délafossite.

Composition	Space group	a (Å)	c (Å)
AgAlO ₂	$R\bar{3}m$	2.8729	18.336
AgCoO ₂	$R\bar{3}m$	2.890	18.27
AgCrO ₂	$R\bar{3}m$	2.9843	18.511
AgFeO ₂	$R\bar{3}m$	3.0391	18.59
AgGaO ₂	$R\bar{3}m$	2.9889	18.534
AgInO ₂	$R\bar{3}m$	3.2772	18.881
AgNiO ₂	$R\bar{3}m$	2.936	18.35
AgRhO ₂	$R\bar{3}m$	3.0684	18.579
AgScO ₂	$R\bar{3}m$	3.2112	18.538
AgTlO ₂	$R\bar{3}m$	3.568	18.818
CuAlO ₂	$R\bar{3}m$	2.8571	16.94
CuAlO ₂	$P6_3/mmc$	2.863	11.314
CuCoO ₂	$R\bar{3}m$	2.8488	16.92
CuCrO ₂	$R\bar{3}m$	2.975	17.096
CuEuO ₂	$R\bar{3}m$	3.63	17.08
CuFeO ₂	$R\bar{3}m$	3.0351	17.166
CuGaO ₂	$R\bar{3}m$	2.975	17.154
CuInO ₂	$R\bar{3}m$	3.2922	17.338
CuLaO ₂	$R\bar{3}m$	3.83	17.10
CuNdO ₂	$R\bar{3}m$	3.71	17.09
CuPrO ₂	$R\bar{3}m$	3.75	17.05
CuRhO ₂	$R\bar{3}m$	3.074	17.094
CuScO ₂	$R\bar{3}m$	3.2204	17.0999
CuScO ₂	$P6_3/mmc$	3.223	11.413
CuSmO ₂	$R\bar{3}m$	3.65	17.03
CuYO ₂	$R\bar{3}m$	3.533	17.136
CuYO ₂	$P6_3/mmc$	3.531	11.418
PdCoO ₂	$R\bar{3}m$	2.83	17.43
PdCrO ₂	$R\bar{3}m$	2.9239	18.087
PdRhO ₂	$R\bar{3}m$	3.0209	18.083
PtCoO ₂	$R\bar{3}m$	2.83	17.84

Les tableaux ci-dessous regroupent quelques données sur les délafossites, indiquant certaines de leurs propriétés fondamentales [37] :

PROPRIETES CHIMIQUES						
Formule générale	ABO ₂					
Formule chimique empirique	CuFeO ₂					
Eléments essentiels	A = Cu ¹⁺ , Ag ¹⁺ ; B = Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Al ³⁺					
Associations	Cuprite, cuivre, ténorite, malachite, hématite, kaolinite					
Elément	Symbole	% Masse	Atome	% Atome	Masse atomique (u.a.)	Masse totale (u.a.)
Oxygène	O	21,14	2	50,00	15.9994300	31.9988600
Fer	Fe	36,89	1	25,00	55.8452000	55.8452000
Cuivre	Cu	41,97	1	25,00	63.5463000	63.5463000

PROPRIETES PHYQUES	
Lustre	Métallique
Diaphanéité (Transparence)	Opaque
Couleur	Noir, blanc brun dans la lumière réfléchie
Dureté (Mohs)	5,5 (Lame de couteau)
Ténacité	Fragile
Luminescence	Non-fluorescent
Magnétisme	Peu magnétique — Magnétique après chauffage
Densité mesurée	5,41
Densité calculée	5,52
Classe de Strunz	04.AB.15 (Oxydes)
Classe de Dana	07.01.01.01 (Oxydes multiples)

PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES	
Système cristallin	Trigonal
Réseaux cristallins	Rhomboédrique & Hexagonal
Classe (HM)	R-3m, P6 ₃ /mmc
Paramètres de maille	a = 3.04 Å, c = 17.12 Å
Ratio	a/c = 1/5,632
Volume d'unité cellulaire	V= 137,02 Å ³ (calculé à partir de la cellule unité)
Nombre de motifs par maille	Z= 3

I.5- SYNTHESE DES COMPOSES CuAlO₂ :

La délafossite CuAlO₂, présente un avantage non négligeable par rapport à d'autres oxydes mixtes, elle peut être synthétisée à partir d'oxydes facilement disponibles et non toxiques. Comme il peut cristalliser dans deux types de structures (rhomboédrique 3R et hexagonale 2H), la principale difficulté de la synthèse est de réussir à isoler ces deux phases très proches du point de vue thermodynamique.

Il faut savoir qu'antérieurement, des échantillons synthétisés présentaient des défauts d'empilement dus à la coexistence de ces deux phases [7]. Les premiers travaux de Shannon [1], décrivent un certain nombre de méthodes de synthèse, aussi bien pour les délafossites métalliques (Pt, Pd) que pour ceux qui sont semi-conducteurs (Cu, Ag).

L'instabilité des groupes VIII_B et I_B, en oxydes métalliques dans la structure délafossite, induit quelques grands défis à la transformation. Cela est particulièrement vrai, étant donné le difficile contrôle de la stœchiométrie, nécessaire aux mesures reproductibles de la conductivité et de la mobilité de ce type de matériau.

Sous des pressions élevées, la plupart des composés délafossites, peuvent être obtenus par des réactions à l'état solide. Il existe diverses conditions de synthèse, qui conduisent à des matériaux de qualités structurales aussi différentes que variées, d'où l'importance de bien contrôler les conditions de réaction. Les oxydes de type délafossite, sont généralement synthétisés par les méthodes classiques de dépôt, qu'elles soient par voie sèche (à l'état solide) ou par voie humide.

I.5.1- Technique de synthèse à l'état solide :

Cette technique se fait à des températures (entre 1000 et 1200° C) et des pressions élevées. Elle permet surtout de synthétiser des poudres et des céramiques, qui ont un haut degré de cristallinité. Il s'agit surtout du dépôt de couches minces par laser pulsé (ablation laser), dépôt de vapeurs chimiques et de la pulvérisation cathodique RF. A noter que cette technique, n'est pas très pratique pour la synthèse des délafossites à base de Ag, Pd et Pt, mais qu'elle a réussi à synthétiser avec succès des délafossites à base de cuivre.

I.5.2- Technique de synthèse à basse température :

Les faibles températures de décomposition des oxydes métalliques, en particulier dans le cas des métaux nobles (Pt, Pd, Ag,...), posent un obstacle à la formation de phases oxydes fortement cristallines contenant ces métaux. Afin de surmonter cet obstacle, divers systèmes fermés et d'autres techniques de synthèse à basse température, ont été employées. Parmi ces techniques on peut citer : la métathèse, la haute pression, l'hydrothermale, la sol-gel, l'échange cationique, les réactions sous flux d'oxydation (décomposition) et bien d'autres réactions en solution.

I.5.2.1- Méthode hydrothermale (voie sèche)

La méthode hydrothermale est utilisée depuis une trentaine d'années environ pour déposer des matériaux très divers. Le principe de cette méthode consiste à introduire les réactifs et un solvant dans une bombe de digestion. La bombe est ensuite chauffée pour augmenter la pression dans l'enceinte. Plusieurs travaux [39-41] ont exposé ce type de procédé, pour la formation de solides cristallisés à base de structure tridimensionnelle, offrant des porosités exceptionnelles avec une surface spécifique dépassant 3000 m².g⁻¹ [42]. Par rapport aux méthodes classiques de dépôt (sol-gel, pulvérisation, ablation laser...etc.), la méthode hydrothermale présente, potentiellement, plusieurs avantages [42] :

- La faible température de dépôt.
- Un taux de dépôt relativement élevé.
- La possibilité d'effectuer un dépôt sur un substrat non plan, quelque soit sa géométrie.

La préparation hydrothermale est un procédé qui permet la cristallisation de matériaux, directement à partir d'une solution aqueuse qui peut être l'eau. Ce type de procédé, est un mode de préparation moins coûteux et plus écologique liés à l'absence de solvants organiques (qui ne sont éventuellement utilisés, que pour des opérations de lavages en vue de leur activation).

Le terme « *hydrothermal* » fait référence à un protocole de réaction hétérogène en présence d'eau, dans des conditions de pressions et de températures élevées, qui permettent la dissolution et la cristallisation de matériaux ; lesquels sont relativement insolubles à température et pression ambiantes [43]. Les réactions en conditions hydrothermales, sont réalisées à partir de systèmes chimiques hétérogènes, qui ont lieu dans l'eau sous une pression supérieure à 10^5 Pa et une température supérieure à 100°C [44].

Le précurseur inorganique métallique peut se présenter sous la forme de métal M, d'un sel de métal $M^{2,3+}$ ou d'un complexe de coordination comprenant l'ion métallique $M^{2,3+}$. Le précurseur inorganique métallique, doit être de préférence sous forme de métal M ou d'un sel de métal $M^{2,3+}$. Lorsqu'il s'agit de sel de métal, le contre-ion peut être un ion inorganique choisi dans le groupe comprenant [42] :

le sulfate (SO_4^{2-}), le nitrate (NO_3^-), le nitrite (NO_2^-), le sulfite (SO_3^{2-}), le bisulfite (HSO_3^-), le phosphate (PO_4^{3-}), le phosphite (PO_3^{2-}), le chlorure (Cl^-), le perchlorate (ClO_4^-), le bromure (Br^-), l'iodure (I^-), le carbonate (CO_3^{2-}), le bicarbonate (HCO_3^-). Le contre-ion peut également être un ion organique, choisi dans le groupe comprenant : les acétates (CH_3COO^-), les formiates (HCOO^-), les oxalates (HOOC-COO^-) et les éthoxydes ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$).

L'organisation spatiale cristalline des solides, est à la base des caractéristiques et des propriétés particulières de ces matériaux. Elle régit notamment la taille des pores, qui a une influence sur la surface spécifique des matériaux et sur les caractéristiques d'adsorption. Elle régit également la densité des matériaux, celle-ci étant relativement faible, en plus de la proportion de métal dans ces matériaux, la stabilité des matériaux, la rigidité et la flexibilité des structures, etc.

En outre, la taille des pores peut être ajustée par le choix de ligands L appropriés. Le précurseur organique du ligand L, peut être par exemple sous forme d'acide ou d'ester. L'ester peut être par exemple un alkyle ester, dans lequel le radical alkyle peut être un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, ou octyle [42].

Le précurseur inorganique métallique et le précurseur organique du ligand L, peuvent être mélangés dans un rapport molaire compris entre 1 et 5. Le pH sera ajusté, en fonction de la composition exacte du mélange et de la dynamique de la réaction. Le pH du mélange peut être ajusté par ajout d'un acide ou d'une base. Les acides ajoutés sont avantageusement ceux qui n'ont ni influence sur la structure, ni sur leur procédé de préparation. A titre d'exemple, on peut citer les acides minéraux choisis dans le groupe comprenant : HCl, H₂SO₄ et en particulier HNO₃. Lorsque le pH est ajusté par ajout d'une base minérale, cette dernière peut être préférentiellement un hydroxyde alcalin, choisi dans le groupe comprenant : LiOH, NaOH et KOH [42].

Le procédé de préparation se fait à une température supérieure à 130°C. Généralement, elle varie entre 140°C et 220°C et la durée de chauffage peut varier d'une heures à plusieurs jours [42].

En définitive, le procédé hydrothermal se présente comme une méthode permettant d'obtenir des minéraux cristallisés. La manière la plus répandue consiste à faire précipiter, au moyen d'une base (NaOH, NH₄OH,...etc.), une solution de sel(s) métallique(s), suivi de filtration, séchage et calcination, pour obtenir le(s) oxyde(s) correspondant(s). Il existe une autre méthode plus élégante, qui consiste à hydrolyser un alcoolate métallique.

1.1.5.2- Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel, permet de fabriquer un polymère inorganique par des réactions chimiques simples, et à une température proche de la température ambiante (de 20°C à 150°C).

La synthèse est effectuée à partir de précurseurs d'alkoxydes, c'est des *alcoolates* de formule M(OR)_n, où M est un métal et R un groupement organique *alkyle* (C_nH_{2n+1}) [45]. Un des intérêts de ce procédé, est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides soit solides, dans ce cas ils sont, pour la plupart, solubles dans des solvants usuels. Il est donc possible de préparer des mélanges homogènes de monomères (précurseurs) ou d'oligomères [46].

Les réactions chimiques simples, à la base du procédé, sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse des groupements *alkoxy* intervient tout d'abord, puis la condensation des produits hydrolysés, conduit à la gélification du système [4]. Cette réaction est catalysée en milieu basique et en milieu acide.

La compétition entre hydrolyse et condensation, conditionne l'équilibre entre le grossissement de particules denses et leur collage ; elle détermine ainsi, à l'échelle du nanomètre, la géométrie des structures formées. Cette compétition, est contrôlable chimiquement par le pH et la salinité des solutions, lesquels modifient la vitesse des réactions et la charge superficielle des particules formées.

En milieu acide (pH > 1), l'hydrolyse est rapide devant la condensation, ce qui libère l'ensemble des monomères pour la formation rapide de petites particules (unités polyédriques de quelques dizaines d'atomes), dont la taille ne dépasse pas un nanomètre. Ces particules s'agrègent ensuite, pour former des amas polymériques ramifiés de faible densité. Ces amas restent en suspension sans précipiter, c'est le **sol**.

Les amas occupent progressivement une fraction volumique de plus en plus importante, jusqu'à une valeur proche de l'unité. La viscosité du milieu devient alors importante, et le liquide finit par se figer : c'est la **gélification (gel)**.

Macroscopiquement, cet assemblage s'achève par l'apparition d'une rigidité et d'une élasticité de type solide, provenant du gel. Solide et transparent, le gel obtenu est donc constitué d'un réseau polymérique emprisonnant le solvant, et éventuellement des amas encore en solution. Ce réseau présente une porosité, dont la distribution s'échelonne de la taille des particules à celle des amas. Au-delà de la gélification, les réactions chimiques se poursuivent et modifient la distribution en taille des pores du gel.

En milieu neutre ou modérément basique, la condensation des espèces est plus rapide que l'hydrolyse, le polymère est alors progressivement alimenté en monomères. L'étape de formation des unités élémentaires est une agrégation monomère-amas, dont la cinétique est limitée par la chimie. Ce mécanisme conduit à la formation de particules denses. Celles-ci, de taille pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres sont chargées négativement. Les répulsions électrostatiques qui en résultent, empêchent une nouvelle agrégation entre particules qui restent en suspension dans le solvant. L'ensemble «particules-solvant», constitue le **sol**.

Par addition de sels ioniques ou par basculement du pH (vers un pH acide), il est possible d'écranter ces interactions coulombiennes et de permettre la déstabilisation du sol. L'agréation entre particules, conduit alors à la **gélification** comme pour le système acide. Finalement, en milieu très basique ($\text{pH} > 11$), la dépolymérisation l'emporte [48,49].

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Dans le cas d'un séchage hypercritique, des solides ultralégers, appelés **aérogels**, sont obtenus [45,50,51]. Cette technique de séchage, qui opère dans des conditions de température et de pression où la tension superficielle du solvant est nulle (conditions critiques), permet l'expulsion du solvant sans dégradation de la structure ramifiée de la phase solide. Ce type de séchage conduit par conséquent à des matériaux très poreux.

Les aérogels se caractérisent par un très grand pouvoir d'isolation thermique : un aérogel est *cent fois moins conducteur de chaleur* qu'un verre classique, et surtout *cinq fois moins* que l'air. Le pouvoir d'isolation thermique, associé à la transparence dans le visible et à l'opacité dans l'infrarouge, fait des aérogels de formidables boucliers thermiques. Les champs d'applications sont très vastes : ils vont du double vitrage à leur utilisation dans les fusées spatiales.

Ces matériaux extrêmement poreux (jusqu'à 99 %), intéressent également la physique nucléaire pour le piégeage des particules, et l'industrie de la catalyse pour l'élaboration de supports. Le fort pouvoir d'isolation thermique proviendrait, au moins en partie, de l'existence dans un réseau fractal de modes de vibrations atomiques localisées (fractons), qui ne permettraient pas la propagation de la chaleur à grande distance.

Pour un séchage traditionnel des gels, en étuve ou à l'air libre, à une température proche de la température ambiante, l'élimination des solvants est beaucoup plus délicate. En effet, les forces capillaires, lorsque l'interface liquide-vapeur progresse à l'intérieur des pores du gel, créent des contraintes telles, que la structure peut s'effondrer entraînant ainsi la fissuration des monolithes, voire la transformation du gel en poudre. L'étape de séchage doit donc être conduite très lentement (augmentation progressive de la température et atmosphère confinée), de manière à ce que le réseau s'accommode peu à peu des contraintes induites par les forces capillaires. Le séchage du gel, se traduit par une densification au fur et à mesure que l'évaporation se fait et que la condensation se poursuit. Il en résulte des matériaux très faiblement poreux voire denses, appelées **xérogels** [45,50].

La souplesse du procédé sol-gel, permet de mettre le matériau final sous diverses formes, parmi lesquelles les monolithes [52] (matériaux massifs de quelques mm³ à quelques dizaines de cm³) et les films minces ou couches minces (de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres d'épaisseur). Ils sont préparés à partir du sol. Dans ce cas, l'évaporation du solvant est très rapide et le passage par l'état de gel n'est souvent que conceptuel.

Les deux types de procédés utilisés pour former les couches minces sont le trempage (ou "*dip-coating*") [51] et la centrifugation (ou "*spin coating*") [53]. Lors du dépôt sur un substrat par chacune de ces techniques, l'évaporation du solvant est un élément important. En effet, juste après le dépôt et avant le traitement thermique, une grande partie du solvant s'est évaporée. L'étape de séchage des couches minces est en général beaucoup plus courte que pour les matériaux massifs.

La méthode sol-gel, conduit à basse température, à l'élaboration de solides amorphes transparents et denses, dans lesquels des espèces moléculaires organiques peuvent être introduites. La richesse des précurseurs sol-gel, permet le développement de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques, dont les propriétés optiques peuvent être contrôlées à volonté. En effet, suivant la nature des alkoxydes utilisés, il est aisé de maîtriser les interactions entre le réseau polymérique de la matrice sol-gel, et le système moléculaire en fonction du domaine d'application du matériau. Les systèmes présentés ici sont des exemples de réalisations. D'autres effets sont en cours d'étude, notamment dans le domaine des nanocomposites, renfermant des nanoparticules inorganiques [50,54,55].

Références bibliographiques :

- [1] Shannon R.D., Rogers D. B. et Prewitt C. T., *Inorg. Chem.*, 713 (1971) 10.
- [2] Prewitt C. T., Shannon R. D. et Rogers D. B., *Inorg. Chem.*, 719 (1971) 10.
- [3] Walstedt R. E., Cava R. J., Bell R. F., Krajewski J. J. et Peck W. F., *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 12369.
- [4] Mattheiss L. F., *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 18300.
- [5] Isawa K., Yaegashi Y., Ogota S., Nagano M. et Sudo S., *Phys. Rev. B*, 57 (1998) 7950.
- [6] Nagarajan R., Duan N., Jayaraj M.K., Li J., Vanaja K.A., Yokochi A., Draeseke A. , Tateb J. et Sleight A.W., *Inter. J. Inorg. Mater.*, 3 (2001) 265.

- [7] Gârlea V.O., Thèse, université Joseph Fourier-Grenoble I et université Babes Bolyai Cluj-Napoca, (2001) 35.
- [8] Diaz Martinez R.M., Thèse, université Puerto Rico Mayaguez campus, (2009) 20.
- [9] Nie X., Hei S.W. et Zhang S.B., *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2002) 6.
- [10] Monnier J. R., Hanrahan M. J. et Apai G., *J. Catal.*, 92 (1985) 119.
- [11] Carreiro L., *Mater. Res. Bull.*, 20 (1985) 619.
- [12] Kato S., Sato H., Ogasawara M., Wakabayashi T., Nakahara Y. et Nakata S., *Solid State Sci.*, 14 (2012) 177.
- [13] Bensaïd S. et Russo N., *Catal. Today*, 176 (2011) 417.
- [14] Ray O. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 8276 (1997) 745.
- [15] Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H. et Kurita M., *Nature*, 389 (1997) 939.
- [16] Ketir W., Bouguelia A. et Trari M., *Desalination*, 244 (2009) 144.
- [17] Saadi S., Bouguelia A. et Trari M., *J. Sol. Energy*, 80 (2006) 272.
- [18] Brahimi R., Bessekhoud Y., Bouguelia A. et Trari M., *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 186 (2007) 242.
- [19] Younsi M., Aider A., Bouguelia A. et Trari M., *J. Sol. Energy*, 78 (2005) 574.
- [20] Rogers D. B., Shannon R. D., Prewitt C. T. et Gillson J. L., *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 723.
- [21] Wichainchai A., Dordon P., Doumerc J. P. et Hagemuller J., *Solid State Chem.*, 74 (1988) 126.
- [22] Shin Y., Doumerc J. P., Dordon P. et Hagemuller J., *Solid State Chem.*, 107 (1993) 194.
- [23] Scanlon D.O. et Watson G.W., *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 3655.
- [24] Li D., Fang X., Deng Z., Zhou S., Tao R., Dong W., Wang T., Zhao Y., Meng G. et Zhu X., *J. Phy. D: Applied Physics*, 40 (2007) 4910.
- [25] Seshadri R., Felser C., Thieme K. et Tremel W., *Chem. Mater.*, 10 (1998) 2189.
- [26] Nakanishi A. et Katayama-Yoshida H., *Solid State Com.*, 152 (2012) 24.
- [27] Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H., Kurita M., Yanagi H. et Hosono H., *Nature*, 389 (1997) 939.
- [28] Ruttanapun C., Prachamon W. et Wichainchai A., *Current Appl. Phy.*, 12 (2012) 166.
- [29] Marquardt M.A., Ashmore N.A. et Cann D.P., "Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure", Materials Science and Engineering Department, Iowa State University, 2220 Hoover Hall Ames, IA 50011, USA, 153 (2006).
- [30] Yanagi H., Inoue S.I., Ueda K., Kawazoe H., Hosono H. et Hamada N., *J. Appl. Phys.*, 88 (2000) 4159.

- [31] Ueda K., Hase T., Yanagi H., Kawazoe H., Hosono H., Ohta H., Orita M. et Hirano M., *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 1790.
- [32] Chen H.Y., Yang W.J. et Chang K.P., *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012) 8775.
- [33] Chen H.Y. et Tsai M.W., *Thin Solid Films*, 519 (2011) 5966.
- [34] Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Cibert J. et Ferrand D., *Science*, 287 (2000) 1019.
- [35] Poienar M., Hardy V., Kundys B., Singh K., Maignan A., Damay F. et Martin C., *J. Solid State Chem.*, 185 (2012) 56.
- [36] Kumar S., Marinel S., Miclau M. et Martin C., *Materials Letters*, 70 (2012) 40.
- [37] Kohler B.U. et Jansen M., *Zeitschrift fur Kristallographie*, 165 (1983) 313.
- [38] Mineral Data Publishing, version 1, C (2001-2005).
- [39] Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H.K., Eddaoudi M. et Kim J., *Nature*, 423 (2003) 705.
- [40] Kitagawa S., Kitaura R. et Noro S.L., *Angew. Chem. Int.*, 43, (2004) 2334.
- [41] Férey G., *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 191.
- [42] Loiseau T., Férey G., Volkringer C., Taulelle F. et Haouas M., "Procédé de préparation hydrothermale de carboxylates d'aluminium poreux cristallisés de type métal-organique framework", Centre national de la recherche scientifique (CNRS), Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, France (2010).
- [43] Byrappa K. et Yoshimura M., *Handbook of Hydrothermal Technology*, William Andrew publishing, Noyés Publications Norwich, New York, USA (2001).
- [44] Rabenau A., *Angew. Chem. Int.*, 24 (1985) 40, 1026.
- [45] Collignon F., cahier technologique sol-gel, Centre de ressources technologiques en chimie, Wallonie, Belgique, 9 (2008).
- [46] Sallard S., Thèse, Ecole Normale Supérieure de Cachan, (2004).
- [47] Hay, John N., Porter, David, Raval et Hema M., *J. Mater. Chem.*, 8-10 (2000) 1811.
- [48] Xu L., Chen K., Zhu J., Chen H., Huang H., Xu J. et Huang X., *Superlattices and Microstructures*, 29 (2001) 67.
- [49] Wind O., Gingele F. et Woggon U., *J. Lum.*, 72-74 (1997) 300.
- [50] Brinker C.J. et Scherer G.W., *Drying Academic Press*, 8 (1990) 453.
- [51] Brunner G., Baumgärtel H., Franck E.U. et Grünbein W., "Gas extraction, An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes", Eds. Steinkopff Darmstadt, Springer, New York (1994).

- [52] Boilot J.P., Canva M., Sanchez C., Lebeau B., Chaput F., Lévy Y. et Zyss J., “Applications des matériaux hybrides dans le domaine de l’optique, Matériaux hybrides”, série Arago, Observatoire français des techniques avancées (Masson), 17 (1996) 181.
- [53] Brinker C.J., Hurd A.J., Frye G.C., Shunkand P.R., et Ashley C.S., J. Ceram. Soc. Japan, 99 (1991) 862.
- [54] Klein L.C., “Sol-gel optics, processing and applications”, Kluwer Academic Publishers, Boston (1993).
- [55] Chaput F., Boilot J.P., Devreux F., Canva M., Brun A. et Georges P., “Des gels pour l’optique”, Pour la Science, 46 (1993) 53.

Chapitre II

Méthodes de préparation et de caractérisation des catalyseurs délafossite

II-1- METHODES DE SYNTHÈSE DES DELAFOSSITES

Le mode de préparation d'un catalyseur peut influencer sur son activité et sur l'orientation du mécanisme auquel il est sujet. Les performances des délafossites synthétisées sont fortement liées aux conditions de leurs préparations, parmi lesquelles : la pureté, la nature des réactifs et la minutie de leurs additions, les concentrations des solutions mises en jeu ainsi que leurs pH, et surtout la température de la réaction qui donne la phase finale désirée.

L'obtention de catalyseurs possédant une grande résistance mécanique et une meilleure dispersion de la phase active, nécessite une bonne préparation et des conditions opératoires bien définies.

Pour notre travail, et afin de préparer nos catalyseurs de structure délafossite, nous nous sommes intéressés à deux méthodes de synthèse : méthode hydrothermale et méthode sol-gel. Tous les réactifs et les solvants utilisés lors de cette étape de préparation sont résumés dans les tableaux II-1 et II-2.

Tableau II-1 : Réactifs utilisés, lors des deux méthodes de synthèse.

Nom du produit	Formule chimique	Origine	Pureté (%)	Masse (g)
Nitrate d'aluminium	Al(NO ₃) ₃ , 9H ₂ O	FICHER SCIENTIFIC LABOSI	99,50	1,124 g (hydrothermale)
				0,562 g (sol-gel)
Nitrate de cuivre	Cu(NO ₃) ₂ , 3H ₂ O	MERCK	99,50	0,364 g
Cuprite	Cu ₂ O	FLUKA	99,50	0,214 g

Tableau II-2 : Solvants utilisés, lors des deux méthodes de synthèse.

Nom du produit	Formule chimique	Origine	Pureté (%)	Volume (ml)
Hydroxyde de sodium	NaOH	BIOCHEM Chemopharma	98,00	3,6
Ethylène glycol	C ₂ H ₆ O ₂	PROLABO	99,7	60

II.1.1- Méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale est utilisée depuis trente ans environ pour déposer des matériaux très divers. C'est une méthode permettant d'obtenir des minéraux cristallisés. Elle présente beaucoup d'avantages par rapport à d'autres méthodes, ce qui lui vaut le grand intérêt qu'on lui donne pour la suite de notre travail.

Dans le présent travail, une quantité de nitrate d'aluminium est dissoute dans un volume approprié d'eau dé-ionisée, afin d'homogénéiser la solution. L'ensemble est soumis à une agitation magnétique moyenne pendant un quart d'heure, au bout duquel est ajouté un volume précis d'hydroxyde de sodium à la concentration de 2,5 M. Une solution de couleur blanche nacrée, de texture visqueuse et homogène est formée, à laquelle est ajoutée une quantité bien définie de cuprite (Cu_2O), formant ainsi une paroi laiteuse à la surface, telle une membrane. Le mélange obtenu subit une agitation de trois quarts d'heure jusqu'à ce le produit final devient homogène. A la fin de cette étape, le pH est mesuré à 20°C et la valeur obtenue est de l'ordre de 8,3. Cette mesure est satisfaisante, eu égard de la présence d'hydroxyde de sodium parmi les réactifs. La solution obtenue est transvasée dans une poche téflon (soumise à un prétraitement préalable) d'un réacteur autoclave de type : « Parr Instrument- 4749 GENERAL PURPOSE BOMB », d'une capacité de 23 mL (Fig. II.1).



Figure II.1 : Bombe de digestion Parr.

Une fois la solution dans le réacteur, l'ensemble est plongé dans un bain de sable chauffé à 200°C pendant 65 heures. Suite à cela, le réacteur est retiré du bain et refroidit à l'air ambiant. Un produit dense de couleur rouge est récupéré, filtré puis lavé plusieurs fois à l'alcool (éthanol absolu) et à l'eau dé-ionisée successivement, sur un dispositif de filtration sous vide à l'aide d'une pompe. Le solide obtenu est séché à l'étuve à 80°C pendant une nuit. Il en résulte un solide compact, et dense que l'on broie pour en faire une poudre.

Plusieurs solides synthétisés ont été calcinés à différentes températures en variant la durée de calcination. Cette étape est effectuée sous air à 400°C et 500°C pendant 3 heures et 5 heures, à une vitesse de montée de l'ordre de 5°C/min. Pour la suite de notre travail, une notation des oxydes délafossite est adoptée afin de les différencier :

- Solide hydrothermal non calciné : HD
- Solide hydrothermal calciné à 400°C pendant 3 heures : HD400-3H
- Solide hydrothermal calciné à 400°C pendant 5 heures : HD400-5H
- Solide hydrothermal calciné à 500°C pendant 3 heures : HD500-3H

Cette étape est importante, de par le fait qu'elle élimine les nitrates restants dans la maille et assure la formation de la phase délafossite. Les différentes étapes de cette synthèse sont schématisées par la figure II.2.

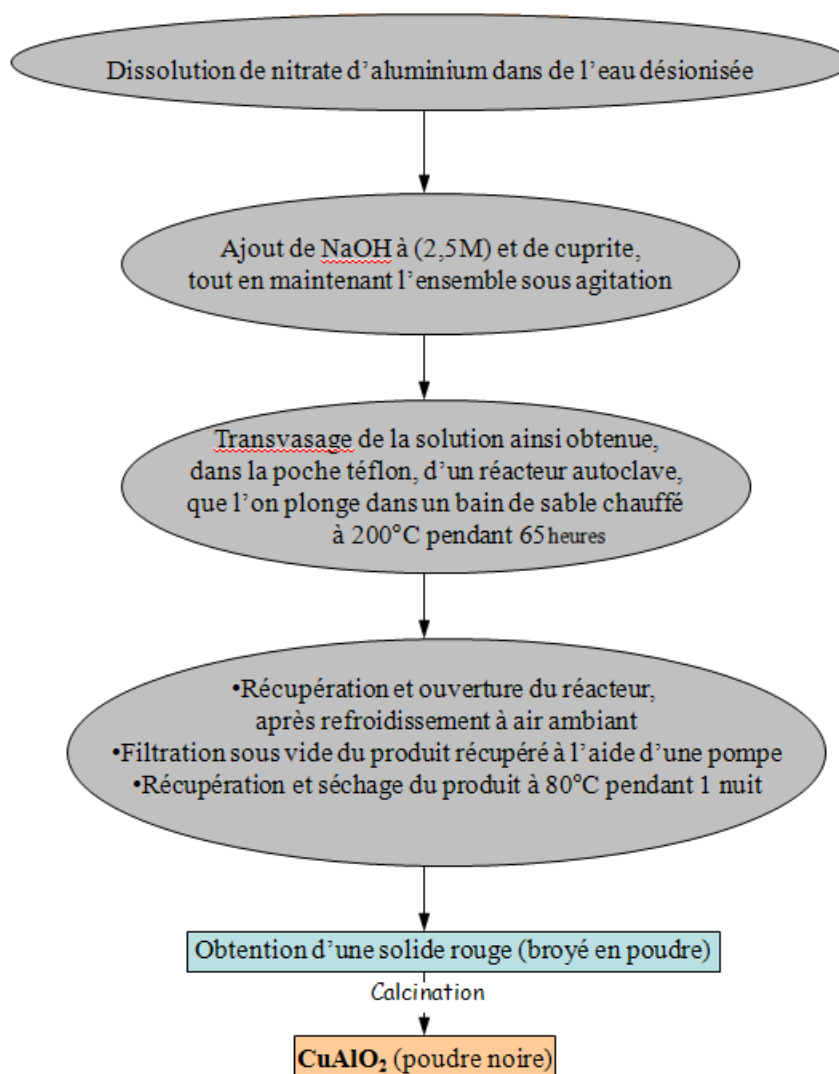


Figure II.2 : Etapes de préparation de CuAlO_2 par la méthode hydrothermale.

II.1.2- Méthode sol-gel

Cette technique consiste à obtenir des précurseurs organiques, permettant après calcination d'obtenir des oxydes. Dans cette méthode, on réalise le mélange au niveau atomique pour la formation d'un solide, dont les éléments métalliques se présentent dans une stœchiométrie correcte. Selon le mode de séchage, la technique sol-gel peut donner : des poudres, des matériaux denses, des xérogels, des fibres ou des couches minces.

Notre préparation a porté sur un mélange stœchiométrique de nitrate d'aluminium et de nitrate de cuivre, dans des proportions précises, dans un volume approprié d'éthylène glycol en guise de solvant. La solution homogène de couleur bleue est soumise à une agitation magnétique régulière pendant 2 heures.

Pour une meilleure agrégation des différentes phases en présence, et afin d'éviter de dégrader la solution, une agitation lente et douce à une certaine température s'imposait, si l'on voulait obtenir un gel par la suite. La solution fut donc placée dans un évaporateur rotatif de type « LABOROTA 4000- HEIDOLPH » pendant 6 heures à 70°C (Fig. II.3). L'évaporateur rotatif, est muni d'un bain contenant le mélange : eau distillée + Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$) à 0,12%, pour parer à d'éventuelles attaques corrosives, et d'un bras articulé comprenant un réfrigérant, grâce à qui la réaction se fait sous reflux, très important pour accompagner le bon déroulement de la réaction, satisfaisant ainsi les bonnes conditions d'obtention du gel.



Figure II.3 : Evaporateur rotatif utilisé.

Au fur et à mesure du chauffage dans l'évaporateur rotatif, il se forme un produit gélifiant et à la fin de la manipulation, une solution visqueuse, gélatineuse de couleur bleue est récupérée puis mise à sécher à l'étuve pendant 72 heures à 120°C. Au terme des 72 heures, on obtient un solide poudreux que l'on broie au mortier.

Une calcination est assurée à 400°C et 500°C pendant 3 heures et à une vitesse de 5°C/min. Elle est nécessaire pour l'élimination des nitrates encore présents et aussi pour former la phase délafossite. Deux oxydes sont préparés avec cette méthode :

- Solide sol-gel calciné à 400°C pendant 3 heures : SG400-3H
- Solide sol-gel calciné à 500°C pendant 3 heures : SG500-3H

Les différentes étapes de cette synthèse sont schématisées par la figure II.4.

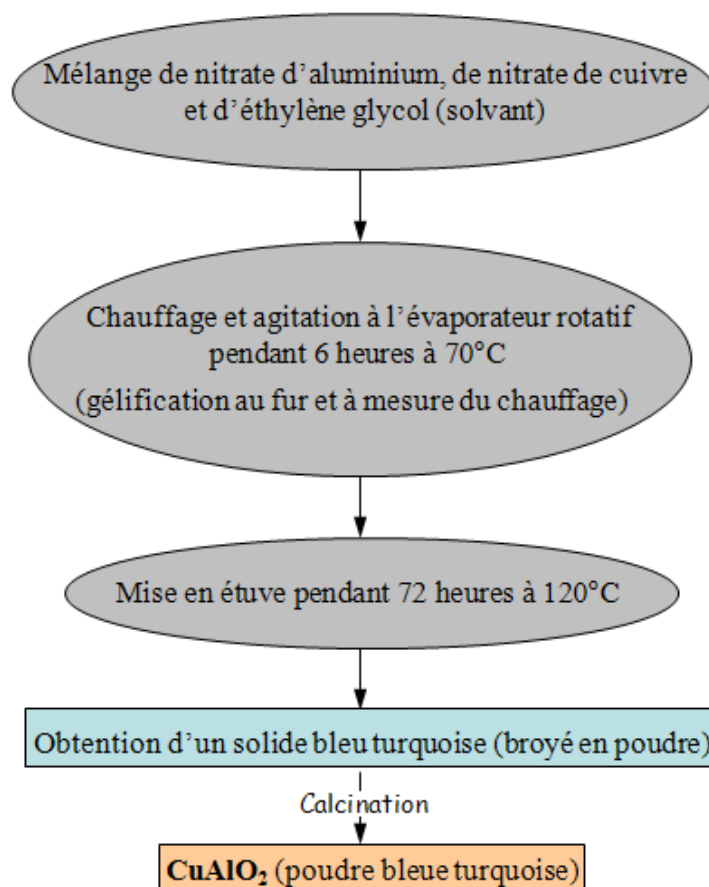


Figure II.4 : Etapes de préparation de CuAlO_2 par la méthode sol-gel.

II.2- TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES DELAFOSSITES

De nombreuses techniques de caractérisation permettant la connaissance de la morphologie, des propriétés de surface et du cœur des solides catalytiques, ont été développées afin d'expliquer les changements d'activités et des sélectivités des catalyseurs. Dans le présent travail, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques physico-chimiques d'analyses, parmi lesquelles : la détermination des isothermes d'adsorption-désorption par la méthode BJH, la mesure de la surface spécifique et la porosité par la méthode (BET), la détermination de la structure par la diffraction des rayons X (DRX), la détermination de la morphologie des oxydes par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse par EDX, et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).

II.2.1- Mesure de la surface spécifique par la méthode (BET)

La surface spécifique représente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains. La surface d'une poudre peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption de l'azote. Après un dégazage destiné à éliminer les molécules déjà adsorbées à la surface du catalyseur, un flux gazeux constitué d'azote, est envoyé à $P >$ à la pression atmosphérique. Les molécules d'azote adsorbées, sont donc continuellement échangées avec celles de la phase gazeuse. A l'équilibre, l'équation de Brunauer-Emmet-Teller [1] est vérifiée :

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

Avec :

P = pression d'équilibre d'adsorption (mmHg).

V = volume adsorbé en (cm^3) à une pression P et une température T (K).

P_0 = pression de vapeur du gaz à la température T .

V_m = volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monocouche.

C = constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

En portant $P/ V (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 (P/P_0 doit être compris entre 0,05 et 0,35), on obtient une droite où la connaissance de la pente et de l'ordonné à l'origine permet de calculer V_m . La valeur de V_m est directement proportionnelle à la surface spécifique S_{BET} [2] :

$$S_{BET} = \sigma \cdot (V_m \cdot N / V_M)$$

Avec :

S = surface spécifique (m^2/g).

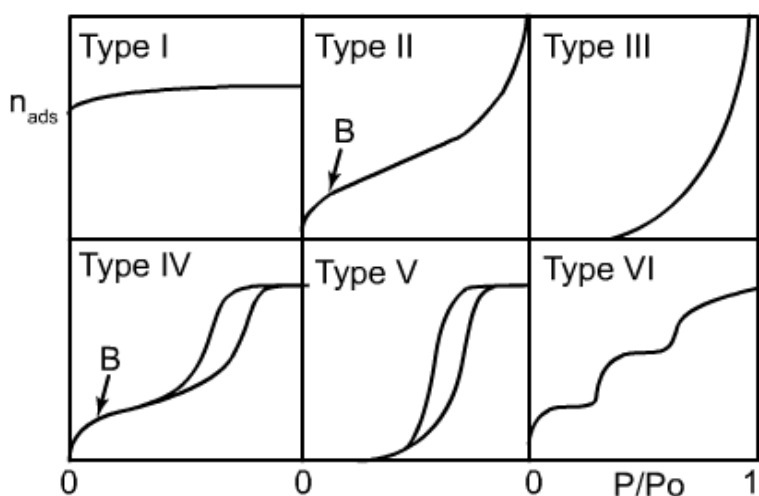
V_m = volume de la monocouche par gramme de solide.

V_M = volume molaire de l'adsorbant.

N = nombre d'Avogadro.

σ = surface occupée par une molécule d'adsorbant ($\sigma = 16,2 \times 10^{-20} m^2$ pour N_2 à 77 K).

L'isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat, contenu dans une atmosphère donnée et connue, à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. L'isotherme d'adsorption est ainsi le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat. On admet généralement la classification suivante [3] :



Type I :

Présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation $P/P_0=1$. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Il peut y avoir de fortes interactions en jeu (chimisorption). C'est une adsorption essentiellement monomoléculaire.

Type II :

Ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche) et une montée continue de la quantité adsorbée, est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis à vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où un point B est identifiable, il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche.

Type III :

Il dérive du type II, ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante C de la théorie B.E.T. reste inférieure à 2.

Type IV :

Il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores. Ce type d'isotherme présente différents types d'hystérésis : le type H1 (type IVa) où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, le type H2 (type IVb) où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption. Le type IVc, peu fréquent, ne présente pas d'hystérésis et est complètement réversible ; il serait dû à des pores cylindriques monodispersés.

Type V :

Il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

Type VI :

Ce type d'isotherme en « marches » est très rare, il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

II.2.2- Diffractométrie de rayons X (DRX)

C'est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion, dite élastique. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme [4].

Suivant l'angle d'incidence des faisceaux de rayon X et la nature cristallographique du solide étudié, les rayons diffractés viennent ensuite interférer de manière constructive ou destructive. Les interférences constructives sont caractérisées par des pics d'intensités de rayon X qui suivent la loi de Bragg [5]:

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

Avec :

d_{hkl} = distance inter-réticulaire (c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques).

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

n = ordre de réflexion (nombre entier).

λ = longueur d'onde des rayons X.

La connaissance des angles de Bragg (θ), ainsi que l'intensité des pics, permettent alors d'obtenir une série de valeurs d {h, k, l}, qui constitue la signature d'un solide cristallisé.

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur des pics. Il est possible de calculer le diamètre moyen apparent des cristallites, moyennant l'application de la loi de Debye-Scherrer [6]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Avec :

D = diamètre apparent des cristallites (en Å)

K = coefficient de forme, il est de l'ordre de 1 (souvent 0,9)

λ = longueur d'onde du rayonnement utilisé (en Å)

β = largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (2θ en radians)

θ = angle de diffraction de la raie étudiée.

En pratique, cette détermination n'est pas facile du fait de l'erreur commise sur la valeur de β . En effet, l'élargissement des raies résulte également de l'appareillage. A des angles θ petits, l'élargissement instrumental est faible. Il est préférable donc de déterminer (D) sur des raies intenses dans la région de faibles θ [5].

II.2.3- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie à la science des matériaux. C'est une technique microscopique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon, en utilisant le principe des

interactions électrons-matière. S'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne [7], la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces dernières sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

La projection d'une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) sur l'échantillon à analyser est à la base du principe du MEB. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon, génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce dernier dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact (qui détermine le rendement en électrons secondaires) et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée [8].

II.2.4- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le domaine infrarouge utilisé en analyse organique et inorganique, est compris entre 4000 cm^{-1} et 660 cm^{-1} (correspondant aux longueurs d'onde comprises entre 2,5 et 15 μm). L'énergie apportée par les photons à ces longueurs d'ondes, modifie les énergies de vibrations et de rotation. L'énergie électrique reste inchangée. Pour qu'il y ait une absorption IR, il doit y avoir une variation du moment dipolaire de la molécule. Ceci est induit par les transitions associées aux modes de vibration.

L'infrarouge apporte des informations sur la structure fonctionnelle des molécules. On rencontre 2 types de vibration :

- vibration de valence ou d'élongation (stretching),
- vibration de déformation (bending)

Les vibrations de valence sont celles qui demandent le plus d'énergie (partie gauche du spectre). Le spectre IR propre au composé analysé, est obtenu par la mesure de la quantité d'énergie absorbée en fonction de la fréquence [9]. En raison de la facilité de sa mise en œuvre, et de la richesse des informations qu'elle fournit, la spectroscopie infrarouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse. Elle permet de caractériser ou d'identifier les fonctions d'un produit catalytique et de vérifier sa pureté, par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger.

Références bibliographiques :

- [1] S. Brunauer, P.H. Emet et E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [2] M. Pinta, Spectrométrie d'adsorption atomique, Tome 1 (1971).
- [3] L. Sun, F. Meunier, G. Baron, Adsorption : procédés et applications, Techniques de l'Ingénieur J2, (2005) 731.
- [4] R. Van Grieken et A. Markowicz (Eds.), Handbook of X-ray Spectrometry, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, (2002).
- [5] A. Guinier, Théorie et techniques de la Radiocristallographie, Dunod. (1956) 462.
- [6] B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Prentice Hall, 3^e éd., (2001) 664.
- [7] F. Brisset (ed), Microscopie électronique à balayage et Microanalyses, EDP Sciences, (2008).
- [8] J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, C.E. Lyman, D.C. Joy, E. Lifshin, L.C. Sawyer et J.R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer Verlag, (1992) 21.
- [9] K.I. Hadji-ivanov, Catal. Rev. Sci. Eng., 42 (2000) 71.

Chapitre III

Propriétés physico- chimiques des catalyseurs délafoosite

L'élaboration d'un catalyseur adéquat pour une application industrielle, repose sur la bonne connaissance de ses propriétés physico-chimiques. Il est important de maîtriser sa préparation et de déterminer ses caractéristiques structurales et texturales.

Nos systèmes catalytiques élaborés CuAlO_2 préparés par les deux méthodes hydrothermale et sol-gel ont été caractérisés par :

- ◆ La détermination de leur surface spécifique par la méthode BET
- ◆ La diffraction des rayons X (DRX)
- ◆ La spectroscopie à transformée de Fourier FT-IR
- ◆ La microscopie électronique à balayage (MEB) associée à une microanalyse par des rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

III.1- Détermination des surfaces spécifiques

Plusieurs techniques expérimentales permettent de déterminer la quantité de gaz adsorbée (exprimée en volume), en fonction de la pression de vapeur à l'équilibre, ce qui permet de déterminer les surfaces spécifiques des solides. La plus connue des méthodes et celle recommandée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [6], est la méthode proposée par Brunauer, Emmett et Teller [7] connue sous le nom de modèle « B.E.T. ».

Dans le présent travail, nous avons utilisé la méthode du point unique pour la détermination des aires spécifiques des échantillons considérés, ainsi que leurs volumes poreux. L'analyse étant effectuée sur un appareil de type : « Micromeritics ASAP 2020 V3.04 H ». Les surfaces sont mesurées sous flux d'azote, suite à une adsorption à la température de l'azote liquide (-196°C) et à une pression relative de ($P/P_0 = 0.2$).

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ainsi que la distribution des pores déterminée par la méthode BJH du solide CuAlO_2 préparé en mode sol-gel (SG500-3H) et hydrothermal (HD500-3H) sont illustrées respectivement sur les figures III.1 et III.2.

Suivant la classification IUPAC [1], on remarque que l'isotherme d'adsorption d'azote obtenue pour le système HD500-3H (hydrothermale) est de type IV (Fig. III.1), elle est caractéristique d'un solide mésoporeux. Toutefois, pour le système préparé par le mode sol-gel SG500-3H, l'isotherme obtenue est de type II. Ceci est une indication d'une forte présence de mésopores mais aussi de macropores.

En effet, l'examen des résultats regroupés dans la figure III.1 révèle une seule étape de condensation capillaire du matériau hydrothermale. La boucle hystérésis commence à une pression partielle P/P_0 d'environ 0,45 indiquant la présence de mésopores uniformes [5,6]. Celle-ci se prolonge à des pressions partielles plus élevées ($P/P_0 > 0,85$). En revanche pour le système préparé en mode sol-gel, l'isotherme d'adsorption d'azote présente probablement deux étapes de condensations capillaires. En effet, la première boucle d'hystérésis commence à P/P_0 de l'ordre de 0,6-0,7, indiquant la présence de mésopores uniformes. La deuxième boucle d'hystérésis commençant à $P/P_0 \sim 0,90-0,95$ est due à une macroporosité de texture inter-particulaire [2-6].

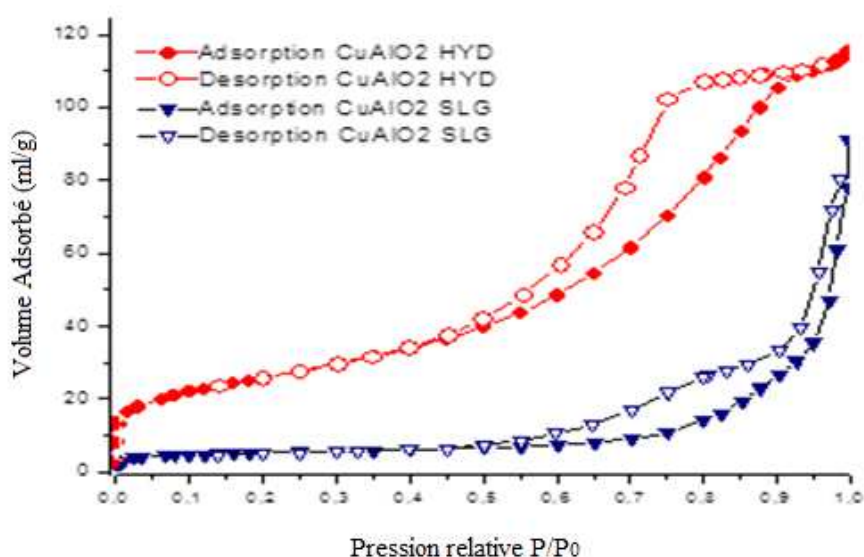


Figure III.1 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote du système CuAlO_2 préparé par les méthodes Hydrothermal et Sol-gel. $T_{\text{calcination}} = 500^\circ\text{C}$

Sur les deux oxydes étudiés, les isothermes de désorption d'azote regroupés dans la figure III.1 révèlent qu'elles se referment sur les isothermes d'adsorption à $P/P_0 = 0,5$ et $0,45$ pour SG500-3H et HD500-3H respectivement. D'après les classifications IUPAC [1], la boucle d'hystérésis obtenue sur l'oxyde HD500-3H est de type H_2 alors que sur SG500-3H est de type H_3 .

La distribution des pores déterminée par la méthode BJH confirme cette différence de texture observée dans les deux oxydes HD500-3H et SG500-3H. En effet, la distribution des pores du système hydrothermal est homogène, elle est représentée par un pic fin et uniforme qui témoigne que le diamètre de la quasi-totalité des pores de ce matériau est d'environ $50-70\text{\AA}$.

Dans le cas du système préparé en mode sol-gel, la distribution des pores est représentée par deux pics. Un pic fin et intense indiquant que la majorité des pores ont un diamètre d'environ 100Å° et un autre pic moins intense que le premier mais plus large témoignant la présence des macropores dont le diamètre dépasse 500Å°. De plus, l'élargissement du pic correspondant à la présence des mésopores comparativement au pic obtenu sur l'oxyde HD500-3H est probablement lié à l'existence de ces macropores (Fig.III.2).

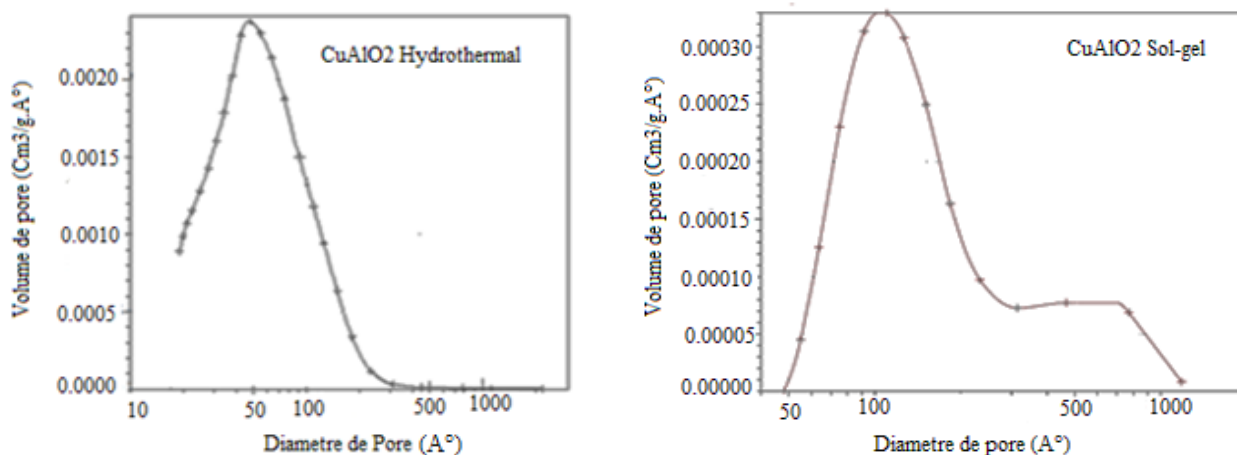


Figure III.2 : Distribution des pores déterminée par la méthode BJH de CuAlO₂ préparé par la méthode Hydrothermal et la méthode Sol-gel. $T_{calcination} = 500^{\circ}C$

Par ailleurs, la différence des types d'hystérésis (H2 et H3) observée dans les deux systèmes est due à la différence des formes des pores. En effet, dans le cas du système HD500-3H la courbe de désorption est très lente à son début (type H2), cela peut être dû à des pores en forme de bouteille et/ou à des pores de formes différentes interconnectés [2,3]. La désorption y est alors retardée jusqu'à ce que l'évaporation puisse se produire dans l'entrée étroite du pore ou aux interconnexions.

Pour les deux oxydes, les branches des deux isothermes ne sont plus parallèles : sur l'adsorption, on a probablement le phénomène de condensation capillaire dans les pores les plus larges et sur la désorption, on a probablement le phénomène de condensation capillaire dans les pores les plus étroits [2,3].

Les résultats regroupés dans le tableau III-1, font apparaître une nette différence entre la surface spécifique de l'oxyde préparé en mode hydrothermal et celui préparé en mode sol-gel. En effet, la surface spécifique de l'oxyde HD500-3H (132 m²/g) est d'environ 83% plus importante que celle de l'oxyde SG500-3H (22 m²/g). Ce résultat est prévisible et peut être

expliqué par le fait que CuAlO_2 obtenu par le mode sol-gel, soit moins cristallisé et renferme des pores de diamètres beaucoup plus important. En effet, Les résultats rassemblés dans le tableau III.1 révèlent que le diamètre moyen des pores dans l'oxyde SG500-3H est deux fois plus grand que celui obtenu dans l'oxyde HD500-3H. Ceci est dû à l'augmentation du diamètre des pores par la présence des macropores dans la structure délafossite du système préparé par la méthode sol-gel.

L'augmentation du diamètre des pores conduit nécessairement à la diminution du volume poreux. Les résultats obtenus montrent que le volume poreux de la délafossite préparée en mode hydrothermal est d'environ 33% plus important que celui du catalyseur préparé via la méthode sol-gel. Ce résultat va dans le même sens que les valeurs des surfaces spécifiques.

Tableau III.1 : *Caractéristiques texturales des délafossites CuAlO_2 synthétisées en mode hydrothermal et sol-gel.*

Catalyseurs	Surface B.E.T. (m^2/g)	Volume total poreux (cm^3/g)	Diamètre des pores (Å)
CuAlO_2 préparé en mode hydrothermal HD500-3H	132	0,20950	71
CuAlO_2 préparé en mode sol-gel SG500-3H	22	0,13880	144

III.2- Analyse structurale du solide par diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristallographique, la taille des particules et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide. Elle apporte des informations sur la structure interne du solide. La méthode des poudres a été utilisée dans ce travail, pour identifier et confirmer l'obtention de la phase délafossite, et de la séparer des différentes autres phases susceptibles de constituer nos solides.

L'analyse des catalyseurs calcinés à été réalisée sur un diffractomètre de poudre, de type « PHILIPS X'Pert SW ». Son principe consiste à envoyer une radiation d'anode de cuivre (K_α), d'une longueur d'onde ($\lambda = 1,5406\text{Å}$), sur les atomes de l'échantillon qui deviennent des sources de rayonnements diffractés. L'intensité des raies et l'angle de diffraction (2θ) sont directement enregistrés.

L'identification des phases cristallines présentes dans l'échantillon est réalisée à l'aide de fiches A.S.T.M. (American Society for Testing and Material), par comparaison avec les informations obtenues dans les diffractogrammes.

III.2.1- Catalyseur préparé en mode hydrothermal HD500-3H

L'analyse du spectre de diffraction montre une bonne cristallisation du catalyseur préparé en mode hydrothermal et les pics spécifiques à la structure délafossite sont obtenus. Cette caractéristique est confirmée par l'existence de deux pics intenses et symétriques, indexés comme étant les plans réticulaires: (101) et (012), aux angles de Bragg $2\theta = 36,7^\circ$ et $37,8^\circ$, auxquels se rapportent les distances inter-réticulaire : $d_{101} = 2,44740 \text{ \AA}$ et $d_{012} = 2,37500 \text{ \AA}$, respectivement. D'autres pics moins intenses, généralement asymétriques, viennent confirmer la structure, il s'agit des pics identifiés et indexés des plans réticulaires : (006), (015), (009), (107), (018), (110), (0012), (113), (116) et (205).

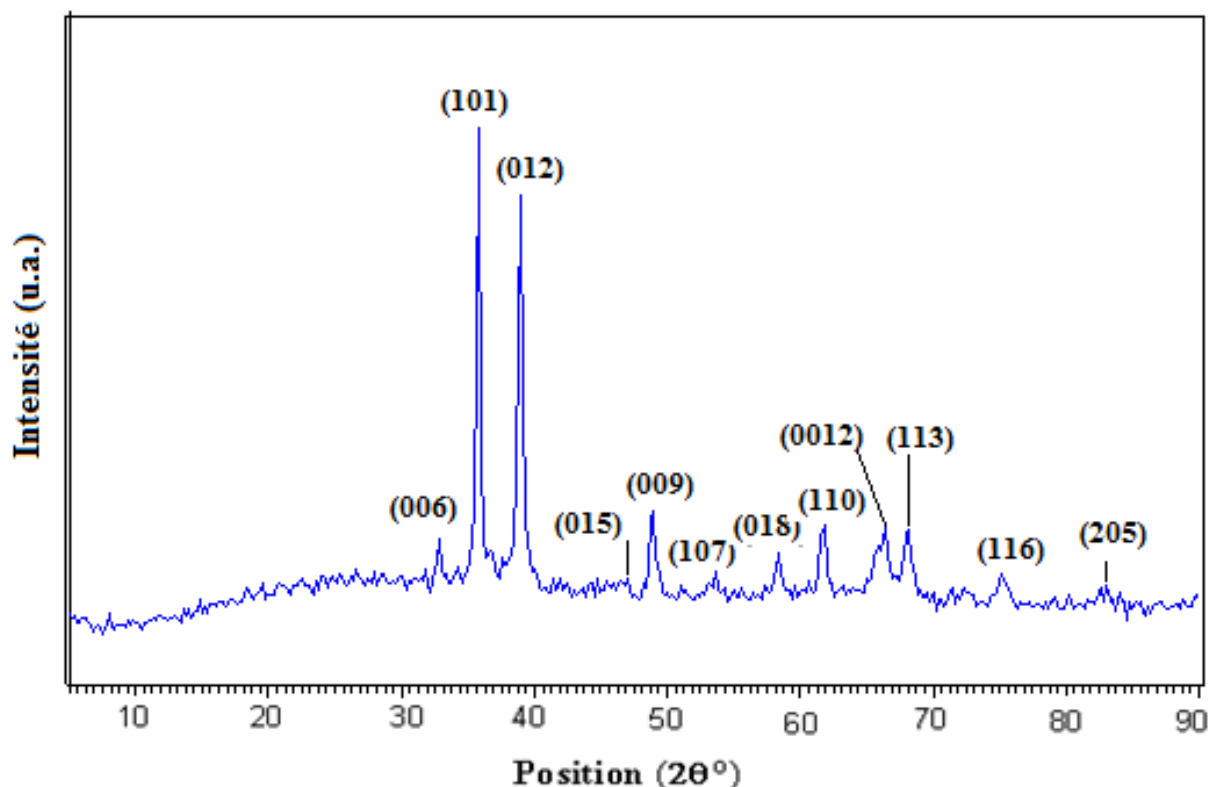


Figure III.3 : Diffractogramme illustrant les pics cristallographiques caractéristiques de la délafossite CuAlO_2 HD500-3H. $T_{\text{calcination}} = 500^\circ\text{C}$

Il fut établi, d'après les fiches A.S.T.M. [7], que la délafossite préparée en mode hydrothermal (HD500-3H), correspond au système cristallin dit « rhomboédrique ». Les conclusions sont établies suite aux interprétations des résultats expérimentaux selon les fiches A.S.T.M. :

- Système cristallin : **Rhomboédrique.**
- Groupe spatial : **R-3m.**
- Densité calculée : **5,07.**
- Densité théorique : **5,41.**
- Paramètres de maille : **$a = 2,8580 \text{ \AA}$, $c = 16,9580 \text{ \AA}$**

III.2.2- Catalyseur préparé en mode sol-gel SG500-3H

L'analyse du spectre de diffraction montre que le catalyseur préparé en mode sol-gel (SG500-3H) est moyennement amorphe, nécessitant donc une température de calcination autre que celle déjà réalisée. Ce résultat révèle que sur l'oxyde SG500-3H, la calcination faite à 500°C pendant 3 heures n'a pas suffi pour obtenir une bonne cristallisation. Néanmoins, l'indexation des pics a pu être établie, en s'appuyant sur des fiches A.S.T.M.

Toutefois, la figure III.4 montre que les pics spécifiques à la structure délafossite sont obtenus. Cette caractérisation est confirmée par l'existence des deux pics les plus intenses, indexés comme étant les plans réticulaires : (100) et (102), aux angles de Bragg $2\theta = 36,3^\circ$ et $39,7^\circ$, auxquels se rapportent les distances inter-réticulaire : $d_{101} = 2,47510 \text{ \AA}$ et $d_{012} = 2,27089 \text{ \AA}$, respectivement. D'autres pics moins intenses, viennent confirmer la structure, il s'agit des pics identifiés et indexés : (104), (105), (106) et (008).

Contrairement à la délafossite préparée en mode hydrothermal (HD500-3H), celle préparée via le protocole sol-gel correspond au système cristallin « hexagonal ». Ceci est établi d'après les fiches A.S.T.M. [8]. Les conclusions sont établies suite aux interprétations des résultats expérimentaux selon les fiches A.S.T.M. :

- Système cristallin : **Hexagonal.**
- Groupe spatial : **$P6_3/mmc$.**
- Densité calculée : **5,07.**
- Densité théorique : **5,41.**
- Paramètres de maille : **$a = 2,8580 \text{ \AA}$, $c = 16,9580 \text{ \AA}$**

Les indices de Miller, les distances inter-réticulaires, les angles de diffraction, ainsi que les intensités relatives des pics caractéristiques de la phase délafossite préparée par les deux méthodes sont regroupés en annexe.

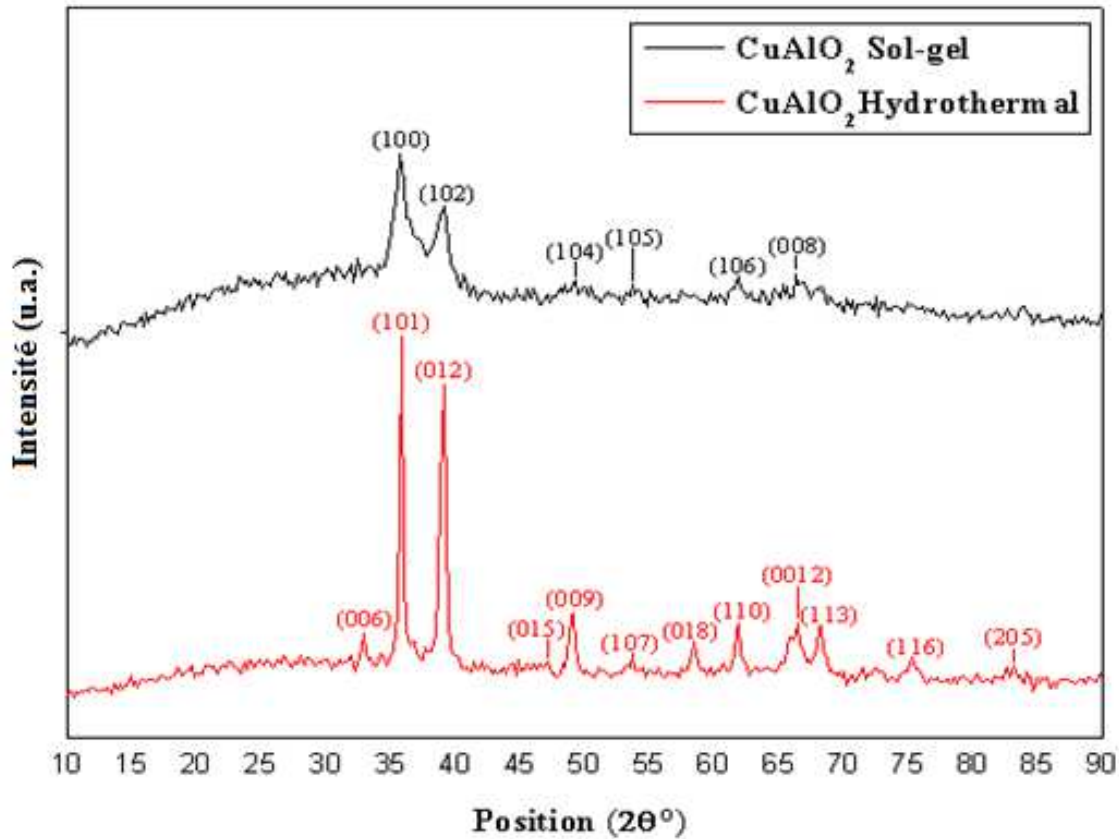


Figure III.4 : Diffractogrammes du système CuAlO_2 synthétisé via le mode Hydrothermal (HD500-3H) et Sol-gel (SG500-3H). $T_{\text{calcination}} = 500^\circ\text{C}$

La taille des particules peut être déterminée à partir de la largeur à mi hauteur du pic le plus intense. En pratique, cette détermination n’est pas facile, du fait de l’erreur commise sur la valeur de β et l’élargissement des raies, qui dépendent de l’appareillage. Pour des angles (θ) petits, l’élargissement instrumental est faible. Il est donc préférable de déterminer la taille des particules à partir des raies les plus intenses (moins larges et plus significatives), dans la région des faibles (θ), moyennant l’application de la loi de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Tableau III.2 : Les Valeurs de la taille des particules constituant la délafossite CuAlO_2 , préparée selon les deux modes de synthèse : hydrothermal & sol-gel.

Délafofossite	Mode de préparation	Taille des particules (nanomètre)
CuAlO_2	hydrothermal	25-26
CuAlO_2	sol-gel	10-11

Les résultats regroupés dans le tableau III.2, font ressortir la formation de nanoparticules quelque soit le mode de préparation avec des tailles qui ne dépassent pas 30Å°. Elles sont de l'ordre de 10Å et 25Å sur les oxydes SG500-3H et HD500-3H respectivement. Ce résultat explique la présence de la faible surface spécifique et le volume poreux dans l'oxyde SG500-3H.

III.2.3- Effet de la calcination sur la structure et la texture du système CuAlO₂ Hydrothermal HD500-3H.

Pour une bonne calcination, la température et le temps de recuit sont intimement liés. Associer une bonne température à une durée de calcination, implique un travail analytique rigoureux pour obtenir le produit désiré, tant sur le plan structural que sur le plan réactionnel. Pour ce faire, une étude comparative a été réalisée en présence du système CuAlO₂ Hydrothermal, en faisant varier la température de calcination entre 400-500°C et le temps de recuit entre 3h et 5h. Ceci à une vitesse de calcination identique de 5°C/min pour l'ensemble des cas.

Notre étude comparative est basée sur l'évolution structurale et texturale du système CuAlO₂ préparé par le mode hydrothermal en fonction de la température et de la durée de calcination. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III.5, III.6 et le tableau III.3.

L'ensemble des résultats obtenus montrent que :

- L'obtention de la structure délafossite pure est observée en présence du système calciné à 500°C pendant 3 heures noté HD500-3H (Fig. III.5 C).
- Le diffractogramme du système noté HD400-3H calciné à 400°C pendant la même durée (3heures) met en évidence, en plus des raies de la délafossite, deux raies supplémentaires situées à $2\theta \sim 37,25$ et $42,25$. Elles sont caractéristiques de la phase cuprite Cu₂O (Fig.III.5 B). L'intensité de ces deux raies diminue en augmentant le temps de recuit de 3heures (HD400-3H) à 5heures (HD400-5H) (Fig. III.6).
- Le système calciné à 500°C pendant 3h (HD500-3H), présente une meilleure surface spécifique comparée au système calciné à 400°C pendant 5h (HD400-5H). L'augmentation de la durée du recuit entraîne un effet de frittage du système qui pourrait être responsable de cette chute de la surface spécifique.

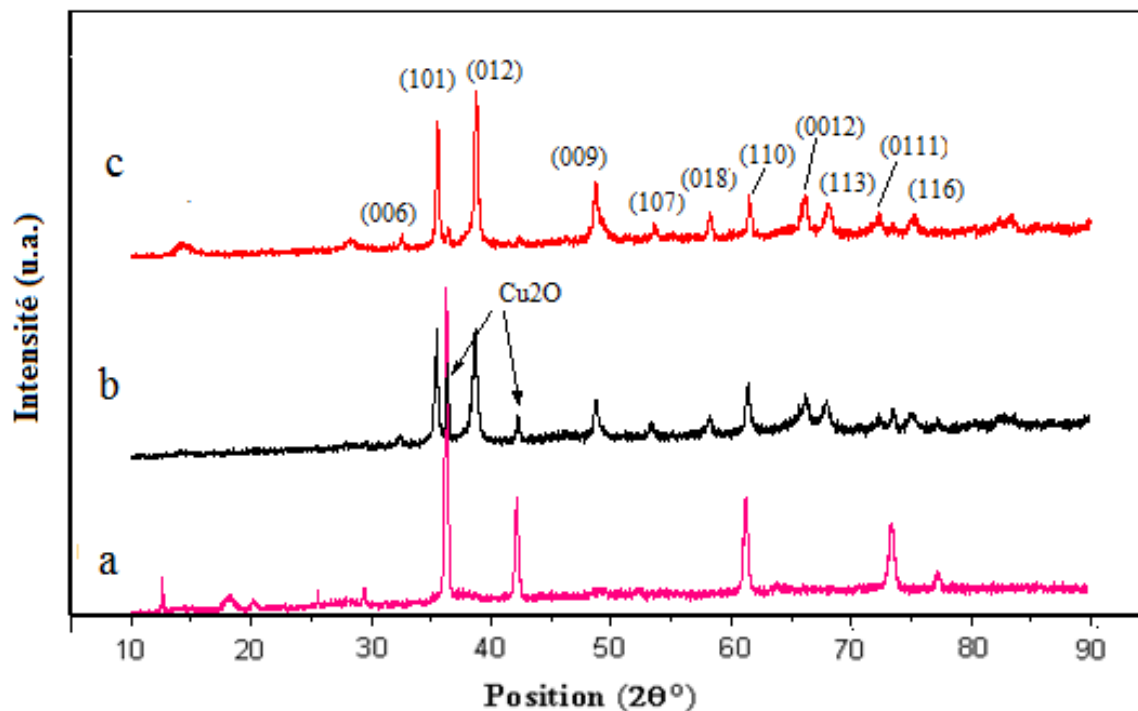


Figure III.5 : Diffractogrammes du système CuAlO_2 Hydrothermal calciné pendant 3heures dans le domaine de température $400\text{-}500^\circ\text{C}$
 a/ non calciné ; b/ calciné à 400°C ; c/ calciné à 500°C

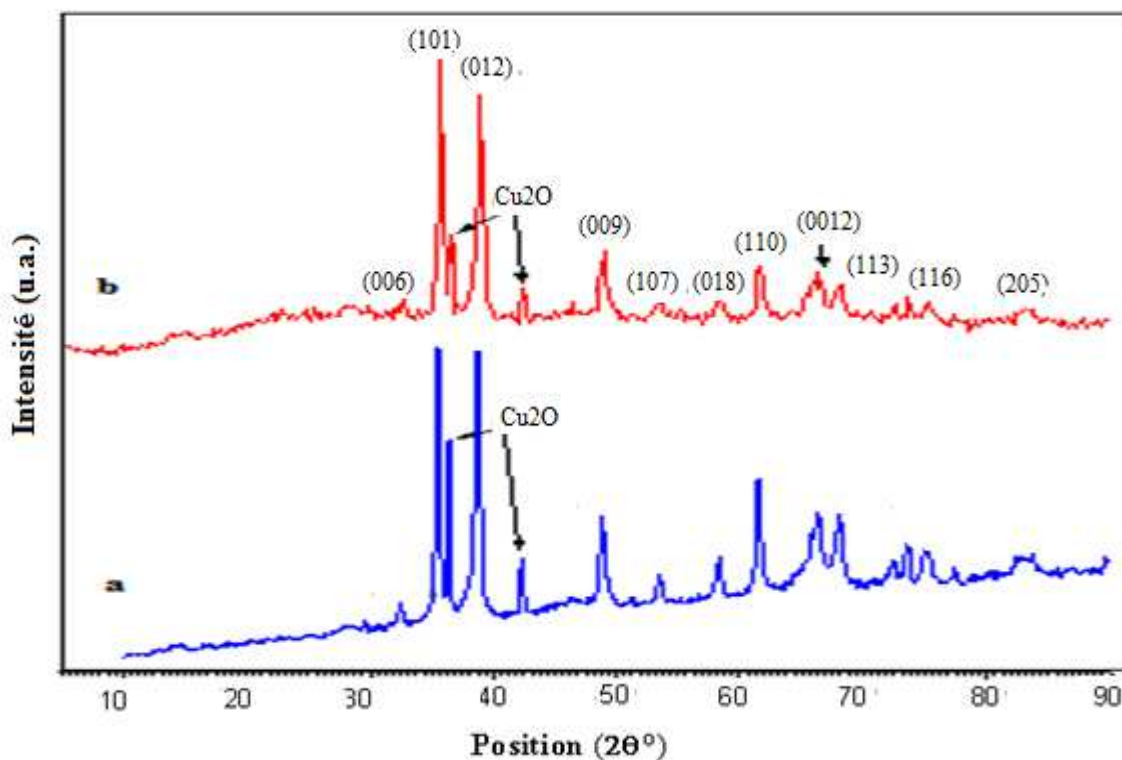


Figure III.6 : Diffractogrammes du système CuAlO_2 Hydrothermal calciné à 400°C
 a/ pendant 3h ; b/ pendant 5h

A la faveur des résultats observés, les conditions de calcination (temps et température) retenues sont : $T_{\text{calcination}} = 500^{\circ}\text{C}$ pendant 3 heures.

Tableau III.3 : Evolution de la surface spécifique, volume des pores et de la taille des pores en fonction de la température et de la durée de calcination.

$T_{\text{calcination}}$	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Taille des Pores (Å)
500°C (Pendant 3h) HD500-3H	132	0,20950	71
400°C (Pendant 5h) HD400-5H	61	0,15538	101

III.3- Microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX :

La micromorphologie de nos systèmes élaborés, sous forme de poudre, a été examinée par microscopie électronique à balayage, de type « PHILIPS XL Series ESEM » couplé à un analyseur par rayon X à dispersion d'énergie.

Principe de l'analyse :

Son principe consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives, et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface (observés sur les imageries). Cette analyse peut fournir des informations diverses sur la morphologie et la texture des systèmes catalytiques. En effet, elle permet d'avoir :

- Une image de la topographie de la surface grâce aux différents signaux électroniques enregistrés.
- Une information sur la granulométrie par mesure de la taille des particules et sur la dispersion de ces particules dans le catalyseur.

L'analyse EDX est un moyen efficace pour contrôler l'homogénéité des échantillons. Cette technique permet, par une analyse ponctuelle en différents endroits de la zone visible de l'échantillon, d'identifier les différents éléments présents dans l'échantillon et de fournir leur pourcentage relatif. La profondeur de l'analyse est de l'ordre du nanomètre.

Les images MEB des deux systèmes CuAlO_2 HD500-3H et SG500-3H sont illustrées sur les figures III.7 et III.8 respectivement. Les résultats E.D.X. sur les figures III.9 et III.10 ainsi que les tableaux III.4 et III.5.

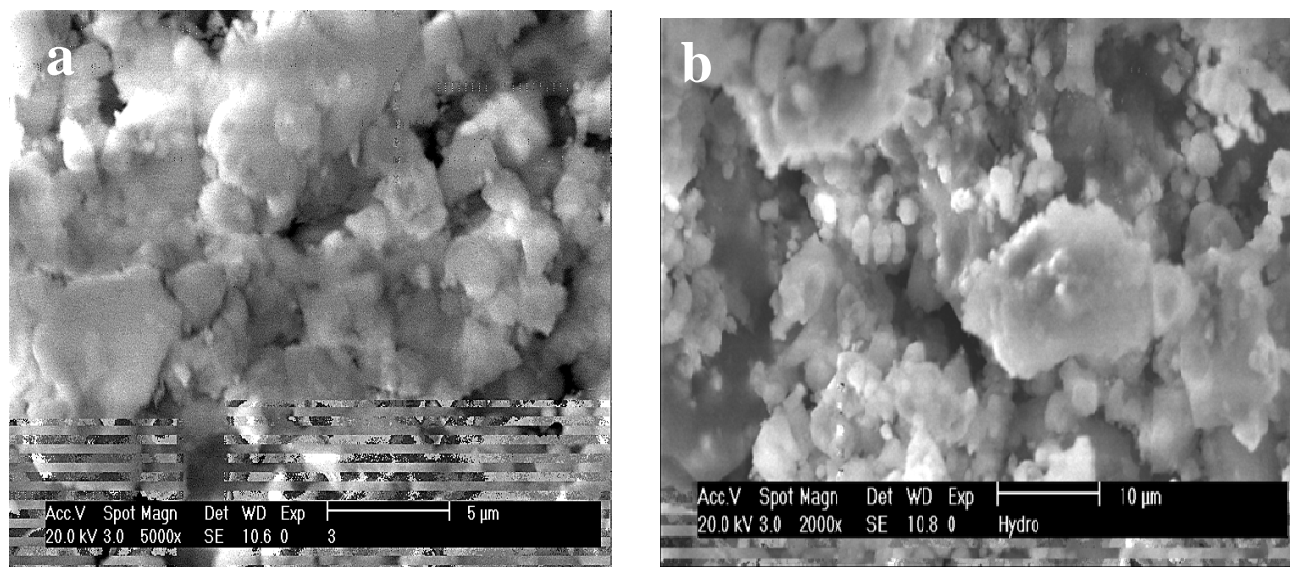


Figure III.7 : Images microscopiques de CuAlO_2 Hydrothermal HD500-3H: (a) à l'échelle des grains, (b) à l'échelle intermédiaire.

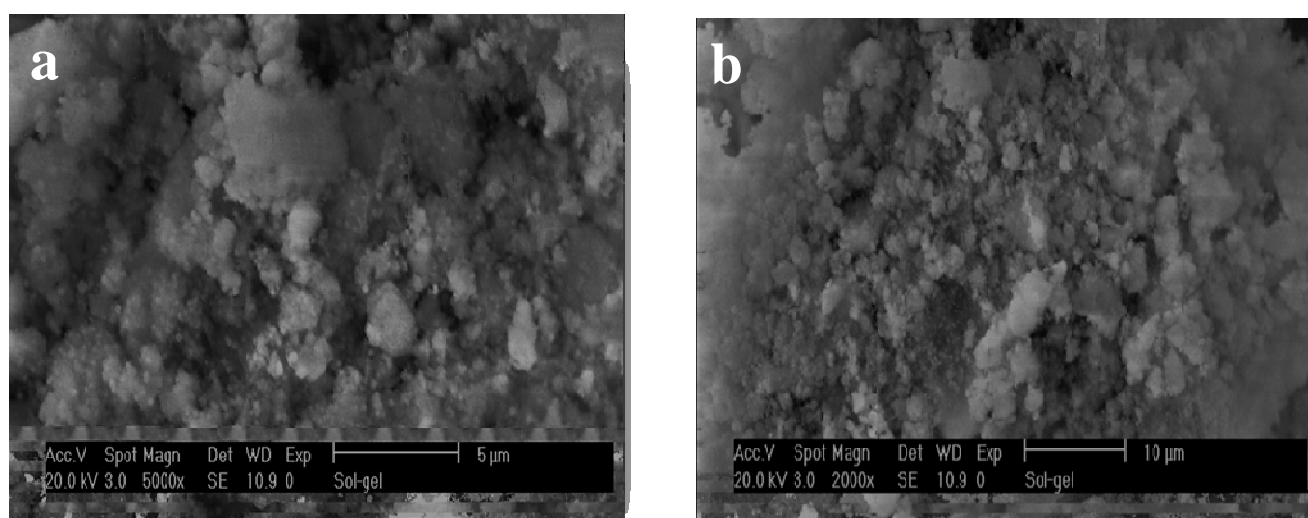


Figure III.8 : Images microscopiques de CuAlO_2 Sol-gel SG500-3H (a) à l'échelle des grains, (b) à l'échelle intermédiaire.

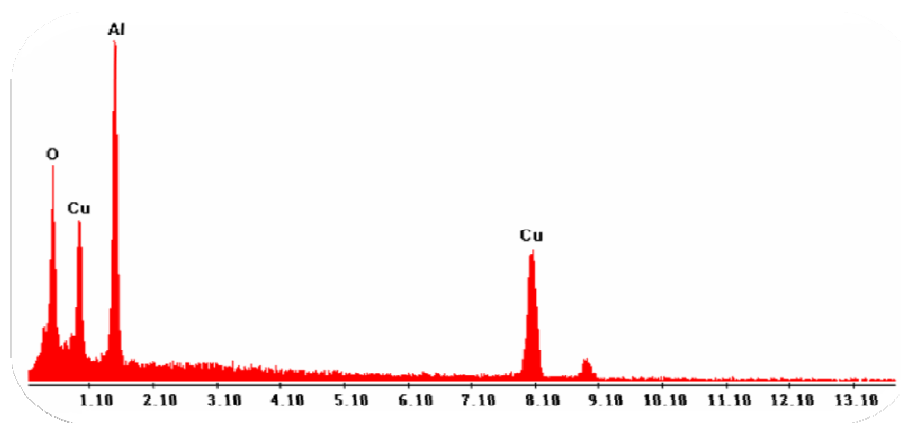


Figure III.9 : Spectre EDX de la composition chimique de $CuAlO_2$, HD500-3H.

Tableau III.4 : Les valeurs de la composition chimique de $CuAlO_2$, HD500-3H.

Elément	Composition massique (%)	Composition atomique (%)
Cu	45,11	27,21
Al	25,62	28,86
O	29,27	43,93
Total	100,00	100,00

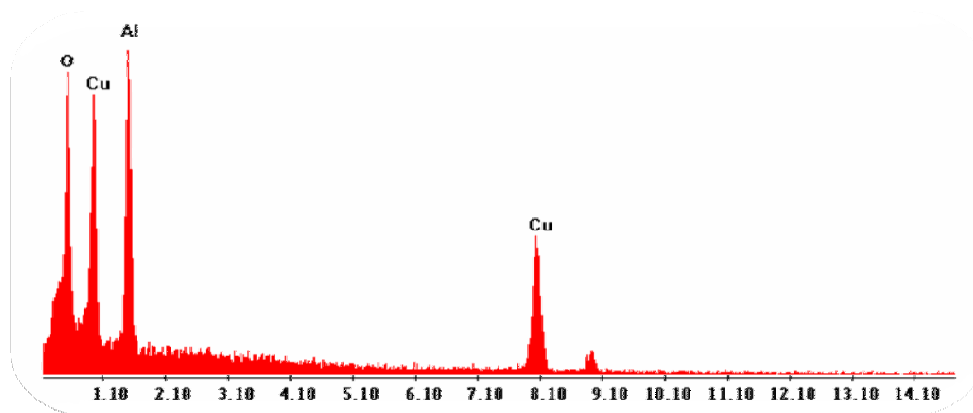


Figure III.10 : Spectre EDX de la composition chimique de $CuAlO_2$, SG500-3H.

Tableau III.5 : Les valeurs de la composition chimique de $CuAlO_2$, SG500-3H.

Elément	Composition massique (%)	Composition atomique (%)
Cu	40,33	25,71
Al	23,74	26,31
O	35,93	47,98
Total	100,00	100,00

- Les clichés MEB des deux systèmes montrent une certaine homogénéité de la surface avec des grains de tailles et de formes différentes. Les images obtenues révèlent que la taille des cristallites est beaucoup plus faible sur l'oxyde SG500-3H avec des grains de forme sphérique plus ou moins dispersés. On peut également identifier des cristallites isolées et regroupées sous forme d'amas. (Fig. III.8). Les clichés de l'oxyde HD500-3H montrent la présence de grains de taille plus importante qui sont regroupés sous forme de pavé. Ces résultats rejoignent ceux obtenus par diffraction des RX.
- L'analyse EDX des deux systèmes montre la présence des éléments Cu, Al et O et l'absence de tout corps étranger à la structure. Ce résultat fait ressortir la pureté des solides synthétisés. L'analyse locale nous donne des compositions chimiques correspondantes, typiques à la phase CuAlO_2 .

III.4- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Pour l'étude de nos échantillons, nous avons également utilisé la spectroscopie IRTF. Cette technique donne des informations qui, dans certains cas, peuvent compléter celles fournies par la diffraction des rayons X. En effet, elle permet l'identification de diverses espèces présentes en monocouche ou en multicouche. Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine $[4000 - 400 \text{ cm}^{-1}]$, sur un appareil de type «Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR».

Les catalyseurs sont dispersés dans une poudre de bromure de potassium (KBr), pastillés à une pression de (3-4 Torr) et séchés à l'étuve pendant environ 70 heures à 80°C . Les pastilles ainsi obtenues sont analysées. La figure III.11 illustre les spectres infrarouge de la délafossite CuAlO_2 , préparée via les deux modes de synthèse : hydrothermal et sol-gel. L'examen des spectres obtenus nous a permis de faire les observations suivantes :

1. Les spectrogrammes des deux solides CuAlO_2 HD500-3H et SG500-3H sont partiellement analogues, à l'exception de quelques bandes additionnelles observées sur le spectrogramme du solide hydrothermal.
2. Les bandes situées à $3836, 3842 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations asymétriques en mode stretching de (Al)-O-H, celles entre $3307-3330 \text{ cm}^{-1}$ et $1648-1655 \text{ cm}^{-1}$ sont assignées respectivement aux vibrations en mode stretching du groupement hydroxyle (M-OH) et aux vibrations en mode bending de l'eau adsorbée [9,10]. Selon T.V. Thu. et

al [9], les bandes situées à 1389 et 1072 cm^{-1} correspondent respectivement aux élongations de la liaison O-Cu-O et aux vibrations en mode bending de (Al)-O-H [9-11].

3. Le pic d'absorption observé entre 622- 632 cm^{-1} , correspond aux vibrations et aux élongations (étirements) de la liaison Al-O, dans les sites octaédriques AlO_6 [12,13]. Par ailleurs, dans le cas du système CuAlO_2 Hydrothermal HD500-3H, on observe trois bandes additionnelles situées à 494, 749 et 3100 cm^{-1} . Les bandes à 494 et 749 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations et aux élongations (étirements) de la liaison Al-O, dans les sites octaédriques AlO_6 [12,13]. Celle à 3100 cm^{-1} correspond aux vibrations symétriques en mode stretching de (Al)-O-H [9,10]. Cette différence observée entre les spectrogrammes des deux solides HD500-3H et HD500-3H pourrait être interprétée, en se basant sur nos résultats DRX, à un changement de la forme de la structure du système CuAlO_2 qui passe de la forme rhomboédrique (R) vers la forme hexagonal (H).

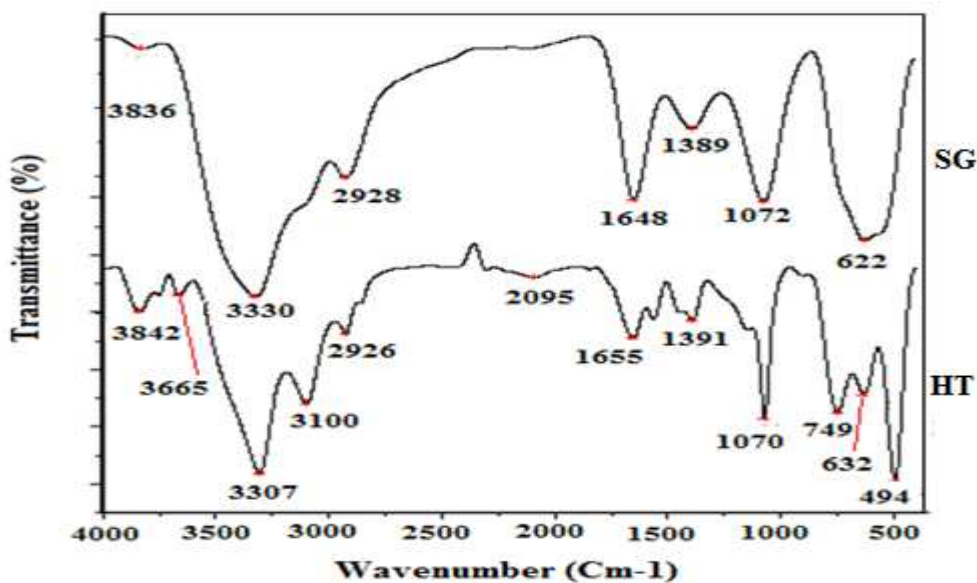


Figure III.11 : Spectres IR de l'oxyde CuAlO_2 , modes : Hydrothermal et sol-gel.

Références bibliographiques :

- [1] IUPAC, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure Appl. Chem. Soc. 57 (4) (1985) 603.
- [2] Zepeda T.A., Halachev T., Pawelec B., Nava R., Klimova T., Fuentes G.A., Fierro J.L.G., Catal. Com. 7 (2006) 33.

- [3] Zepeda T.A., Pawelec B., Fierro J.L.G., Montesinos A., Olivas A., Fuentes S., Halachev T., *Micro.Mesopor. Mater.* 111 (2008) 493.
- [4] Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquarol J. et Siemienniewska T., *Pure and Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [5] Benadji S., Eloy P., Leonard A., Su B.L., Bachari K., Rabia C., Gaigneaux E.M., *Micro. Mesopor. Mater.* 130 (2010) 103.
- [6] Sreethawong T., Suzuki Y., Yoshikawa S., *C. R. Chimie* 9 (2006) 307.
- [7] Batsanov S.S., Bokarev V.P., Lazareva E.V., *ZhurnalNeorganicheskoiKhimii*, 22 (4) (1977) 888.
- [8] Zheng X.G., Taniguchi K. et Takahashi A., *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1728.
- [9] Thu T.V., Thanh P.D., Suekuni K., Hai N.H., Mott D., Koyano M., MaenosonoS., *Mater. Res. Bull.* 46 (11) (2011) 1819.
- [10] He T., Xiang L., Zhu S., *Langmuir* 24 (2008) 8284.
- [11] Chauhan D., Satsangi V.R., Dass S. et Shrivastav R., *Bull. mater. Sci.*, 29 (7) (2006) 709.
- [12] Banerjee A.N., Kundoo S. et Chattopadhyay K.K., *Thin Solid Films*, 5 (2003) 440.
- [13] Trate P., *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 23 (1967) 2127.

Chapitre IV

Propriétés catalytiques des oxydes délafossite

Les propriétés catalytiques de nos solides synthétisés ont été déterminées en régime dynamique (en phase gazeuse) et à pression atmosphérique en étudiant deux réactions distinctes :

- Réaction d'oxydation d'un alcool : isopropanol ou propan 2-ol.
- Réaction de réduction d'un aldéhyde : benzaldéhyde.

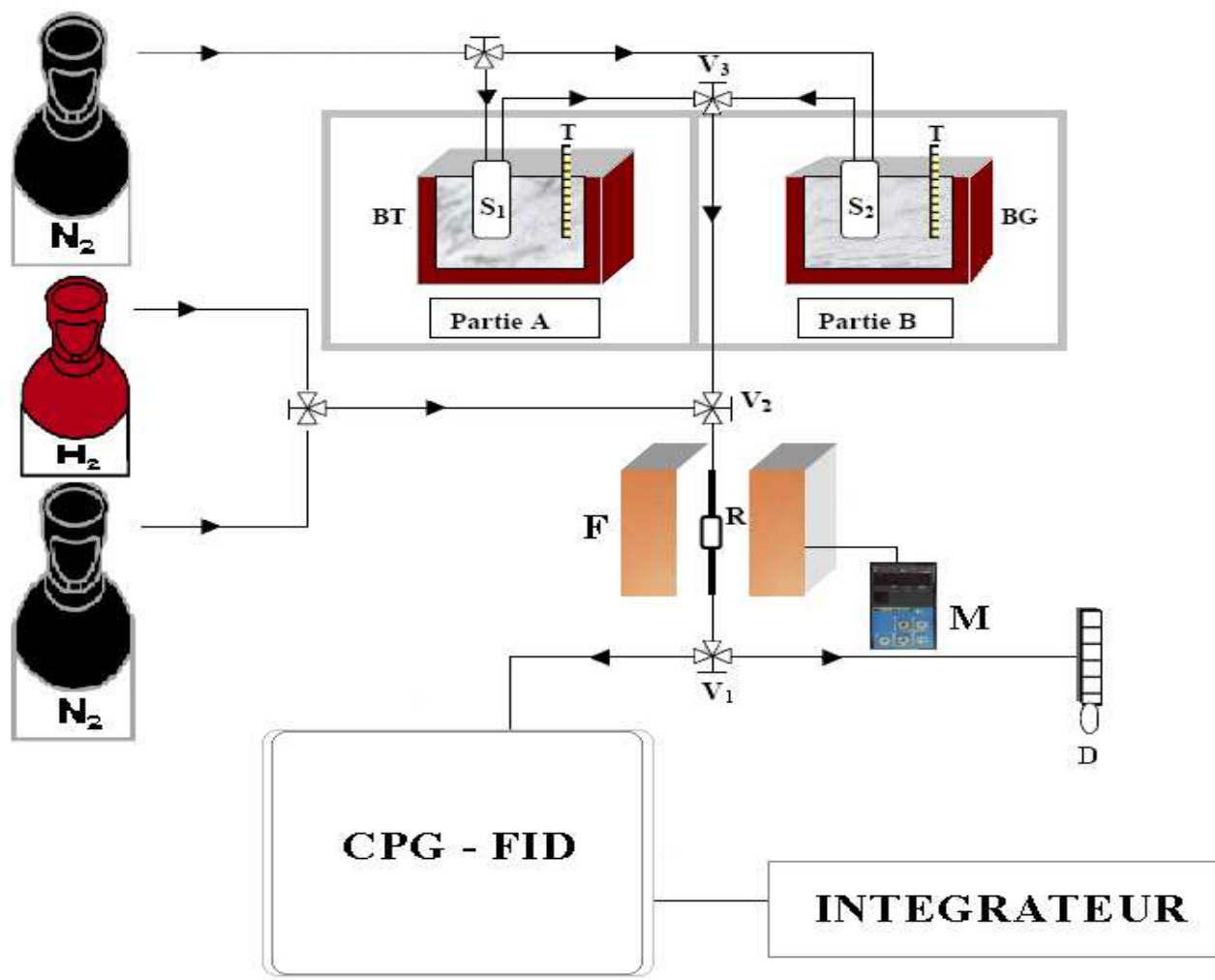
Ces deux réactions furent réalisées en phase gazeuse en utilisant un montage catalytique fonctionnant en régime dynamique.

IV.1- TESTS CATALYTIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES :

IV.1.1- Description du montage expérimental & appareillage

Le système réactionnel utilisé dans les deux réactions catalytiques se compose de deux compartiments (figure IV.1):

- **Compartiment supérieur** : est subdivisé en deux parties :
La partie A est réservée pour tester les solides catalytiques dans la réaction de réduction d'un aldéhyde. Cette partie est composée d'un saturateur en verre pyrex (S₁) contenant le réactif « **benzaldéhyde** » plongé dans un bain d'huile thermostaté maintenu à une température constante de l'ordre de 50°C.
La partie B est utilisée pour réaliser des tests catalytiques en réaction d'oxydation de l'isopropanol. Cette partie contient le réactif « isopropanol » placé dans un saturateur en verre pyrex (S₂) plongé dans un bain de glace maintenu à 0°C.
- **Le compartiment inférieur** : est composé d'un réacteur tubulaire en verre pyrex (**R**), à lit frité fixe sur lequel est déposé une masse de catalyseur à étudier. Le réacteur est disposé verticalement à l'intérieur d'un four (**F**) de forme cylindrique. Un régulateur programmateur de température : Minicor (**M**) à sonde en platine relié au four, affiche les températures de travail (réaction et prétraitement).



T: Thermomètre.
R: Réacteur.
S₁, S₂: Saturateur.
BT: Bain thermostaté.
M: Minicor
F: Four.
D: Débitmètre à bulles de savon.
BG: Bain de glace.
V_i: Vannes à 3 voies avec 1 entrée et 2 sorties, i = 1, 2, 3.

Figure IV.1 : Schéma illustratif du montage catalytique, fonctionnant en régime dynamique. Les produits sont analysés par un chromatographe en phase gazeuse, muni d'un détecteur à ionisation de flammes (FID) et relié à un intégrateur.

IV.1.2- Conditions du prétraitement

Avant chaque réaction, les solides catalytiques placés dans le réacteur 'R' subissent un prétraitement sous atmosphère d'hydrogène ou d'azote. Les conditions du prétraitement sont comparables pour tous les catalyseurs. La programmation de température utilisée, est la même quelque soit le gaz de prétraitement (hydrogène ou azote). Elle comporte une montée en température de l'ordre de ($\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), de l'ambiante jusqu'à 300°C , suivie d'un palier isotherme de 2 heures. Le débit du gaz vecteur dans le prétraitement est maintenu constant à (2 L/h) et la masse du catalyseur est égale à 0,025g.

IV.1.3- Conditions du test catalytique

Une fois le catalyseur prétraité dans les conditions expérimentales préalablement citées, le réactif (benzaldéhyde ou isopropanol) est entraîné par le gaz vecteur N_2 vers le réacteur, sous une pression fixe P_0 , obtenue en traversant un saturateur maintenu à une température constante :

- P_0 (Benzaldéhyde) = 4,8 Torr à Température = 50°C (température du saturateur S_1 plongé dans un bain d'huile thermostaté).
- P_0 (Isopropanol) = 8,1 Torr à Température = 0°C (température du saturateur S_2 plongé dans un bain de glace).

Pour la réaction de réduction du benzaldéhyde :

Débit du gaz vecteur est $d = 2 \text{ L/h}$,

Masse du catalyseur $m = 0,025 \text{ g}$

Température de réaction (T_R) varie entre 100 et 250°C .

Pour la transformation de l'isopropanol :

Débit du gaz vecteur est $d = 2 \text{ L/h}$

Masse du catalyseur $m = 0,025 \text{ g}$

Température de réaction (T_R) varie entre 75 et 200°C .

Un système de vannes à trois voies (V_i) sélectionne le passage du réactif, soit directement vers le chromatographe (pour une analyse à blanc du réactif seul), soit vers le réacteur puis vers le chromatographe (pour analyser le réactif restant et les produits de la réaction).

Les canalisations sont suffisamment chauffées à l'aide de cordons chauffants, afin d'éviter la condensation du réactif et des produits formés.

IV.1.4- Analyse chromatographique

Les réactifs utilisés ainsi que les produits de la réaction sont détectés grâce à un chromatographe en phase gazeuse de marque DELDI-Intersmat (type GC-121-DFL) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

La séparation des produits aromatiques issus de la réaction de réduction du benzaldéhyde (benzaldéhyde, alcool benzylique, toluène et benzène) est effectuée sur une colonne classique, peu polaire, en acier inoxydable de 3 mètres de longueur et d'un diamètre de 3 mm, contenant une phase à 10% CP-SIL8CB/Chromosorb WAW (granulométrie 80-100 mesh) utilisée en isotherme.

Les conditions de l'analyse chromatographique :

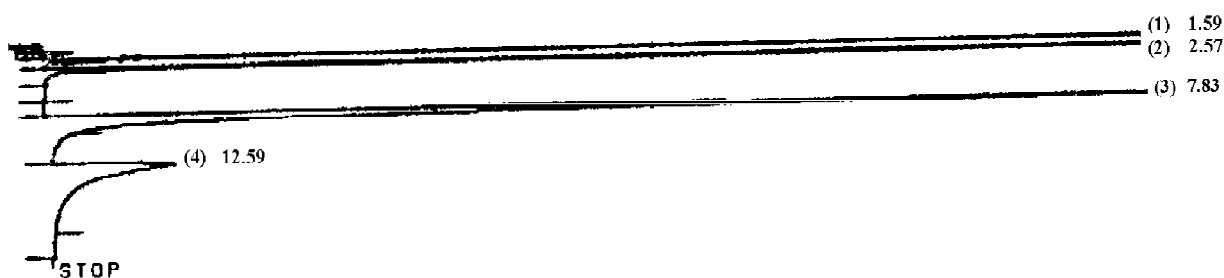
Température de la colonne (four) : 100°C

Température de l'injecteur : 180°C

Température du détecteur : 180°C

Débit du gaz vecteur dans la colonne d'analyse : 1 L/h.

Les surfaces des pics et les temps de rétention du réactif et des produits formés, sont donnés à l'aide d'un intégrateur de type HEWLETT-PACKARD « HP-3394 ». Un exemple de chromatogramme du réactif et des produits, est représenté dans la Figure IV.2.



1. Benzène 2. Toluène 3. Benzaldéhyde 4. Alcool benzylique

Figure IV.2 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de la réduction du benzaldéhyde sur le delafossite CuAlO₂.

Pour la réaction d'oxydation de l'isopropanol, les produits obtenus (propène, diisopropyléther, acétone) et le réactif (isopropanol) sont également séparés en isotherme, sur une colonne classique, polaire, en acier inoxydable de 2 mètres de longueur. Elle est constituée d'une phase à 8% Carbowax1540/Chromosorb molécules. Les surfaces des pics et les temps de rétention du réactif et des produits formés, sont donnés à l'aide du même intégrateur cité antérieurement.

Les conditions de l'analyse chromatographique :

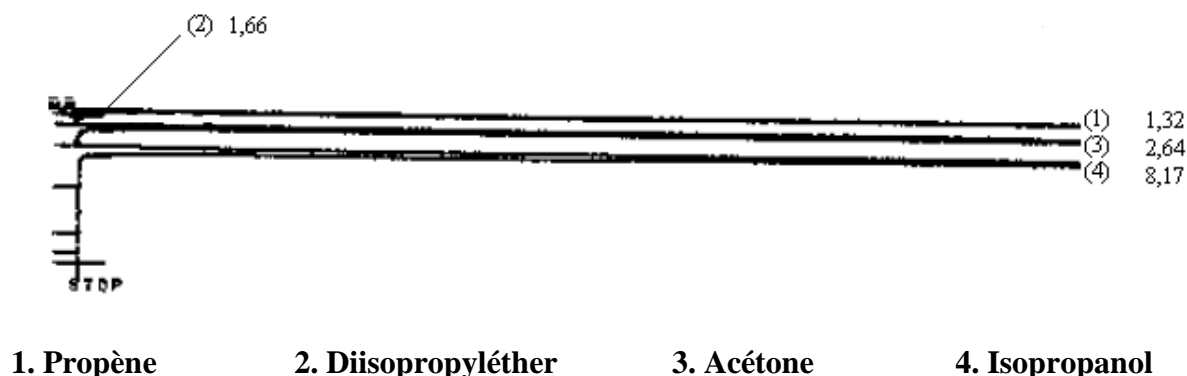
Température de la colonne (four) : 50°C

Température de l'injecteur : 180°C

Température du détecteur : 180°C

Débit du gaz vecteur dans la colonne d'analyse : 0,5 L/h.

Un exemple de chromatogramme du réactif et des produits, est donné dans la Figure IV.3.



1. Propène

2. Diisopropyléther

3. Acétone

4. Isopropanol

Figure IV.3 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de l'oxydation de l'isopropanol sur le delafossite CuAlO₂.

IV.1.5- Identification des produits de la réaction

L'identification des produits de la réaction, a été établie par comparaison des temps de rétention obtenus après l'analyse en ligne et l'injection directe des produits purs. Le coefficient de sensibilité ou le facteur de réponse (K_i), est par définition la réponse d'un chromatographe vis-à-vis d'un composé (Tableau IV.1 et 2). Ce coefficient a été déterminé expérimentalement, en injectant des étalons (les réactifs et les produits) avec différentes fractions. Les valeurs des (K_i) obtenues sont comparables aux résultats obtenus par Tranchant et Dietz [1].

Selon la littérature, des produits secondaires peuvent être obtenus à l'état de traces, mais ne peuvent être détectés sur un chromatographe muni d'une colonne classique. Dans notre travail, il nous a été impossible de les identifier par manque d'appareillage spécifique tel que le CG-MS (appareil couplant la chromatographie et la spectrographie de masse) [2].

Tableau IV.1 : Facteurs de réponses du Benzaldéhyde et de ses produits.

Composé	Benzène	Toluène	Benzaldéhyde	Alcool benzylique
K_i	1,7	0,9	1,0	1,0
Temps de rétention	1,59	2,57	7,83	12,59

Tableau IV.2 : Facteurs de réponses de l'Isopropanol et de ses produits.

Composé	Propène	Diisopropyléther	Acétone	Isopropanol
K_i	1,0	1,0	1,37	1,0
Temps de rétention	1,32	1,66	2,64	8,17

IV.1.6- Exploitation des données chromatographiques

Dans le cas de la réaction de réduction du benzaldéhyde, les conversions peuvent être calculées en établissant un bilan global des différents produits de la réaction. Au cours de la réaction de transformation du benzaldéhyde, l'hydrogénation et l'ouverture du cycle aromatique ne sont pas observées dans les conditions opératoires que nous avons fixées.

La conversion ou le taux de transformation global (TTG), est le rapport du nombre total de moles des produits formés sur le nombre total de moles de réactif introduit. Elle est donnée par les relations suivantes :

$$TTG = \frac{\sum n_i}{n \text{ (total)}} = \frac{n \text{ (réactif consommé)}}{n \text{ (total)}} \quad TTG(\%) = \frac{\sum S_i \cdot K_i \cdot x_i}{S_R \cdot K_R + \sum S_i \cdot K_i \cdot x_i} \cdot 100$$

Avec :

R = réactif n'ayant pas réagi.

i = produit aromatique différent de R.

x_i = nombre de molécules aromatiques dans i : (x_i = 1).

K_i = coefficient de sensibilité (facteur de réponse).

S_i = surface du pic chromatographique.

Le taux de transformation (TT_i), appelé aussi productivité ou rendement des différents produits obtenus, est défini comme étant le rapport du nombre de moles de produit formé, sur le nombre de moles total de réactif introduit :

$$TT_i (\%) = \frac{n_i}{n_{\text{(réactif total)}}} = \frac{S_i \cdot K_i \cdot x_i}{S_R \cdot K_R + \sum S_i \cdot K_i \cdot x_i} \cdot 100$$

La sélectivité du produit i (notée Sel_i) est donnée par l'expression suivante :

$$Sel_i = \frac{\text{nombre de moles du produit (i)}}{\text{nombre de moles du réactif ayant réagi}}$$

$$Sel_i (\%) = \frac{K_i \cdot S_i \cdot x_i}{\sum S_i \cdot k_i \cdot x_i} \cdot 100$$

Dans le cas de l'isopropanol, le bilan matière est établi à partir du nombre d'atomes de carbone contenu dans chaque constituant (bilan carbone). Les formules citées ci-dessus restent valables, (x_i) représenterait alors le nombre de carbone contenu dans chaque molécule constituée.

IV.2- REACTION D'OXYDATION DE L'ISOPROPANOL

Le caractère acido-basique et/ou redox d'un catalyseur, influe de manière directe sur son activité. Cette caractéristique, s'avère être également un facteur important de sélectivité, ce qui donne une plus forte activité catalytique, selon que la réaction se fasse sur un site acide ou basique. La décomposition de l'isopropanol, par déshydratation ou par déshydrogénation peut constituer à la fois, un test d'acidité et/ou de basicité.

La réaction de conversion de l'alcool secondaire propan-2-ol (isopropanol), présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre. Elle est réalisée dans un domaine de température relativement bas contrairement à la majorité des réactions d'oxydo-réduction ou d'oxydéshydrogénation, ce qui évite une trop grande modification des solides [3]. Elle conduit selon plusieurs auteurs [4-9] à la formation du propène et d'acétone comme produits majoritaires ainsi que d'autres produits secondaires à l'état de traces comme l'éther diisopropylique. Selon la nature du catalyseur et les conditions opératoires choisies, on peut favoriser la formation de l'un ou l'autre des produits.

IV.2.1- Introduction

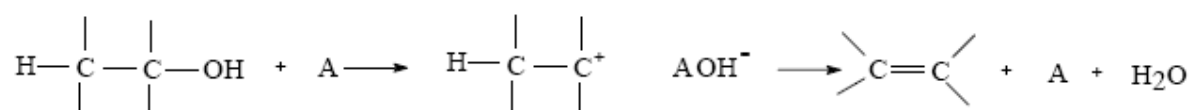
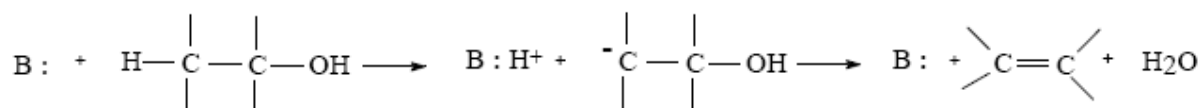
La réaction de décomposition de l'isopropanol sur les catalyseurs de type delafossite, conduit, par déshydratation, à la formation de propène et, par déshydrogénation, à la formation d'acétone, ainsi que d'autres produits secondaires à l'état de traces comme l'éther diisopropylique, produit très utilisé comme additif dans la préparation d'essence automobile.

Les corrélations établies entre les propriétés acides d'un solide et les propriétés catalytiques dans une réaction de type acide sont très nombreuses [6-12]. K. Tanabe et ses co-auteurs [13] ont répertorié les réactions de type acides ou basiques qui sont souvent utilisées pour la détermination du nombre de sites acides ou basiques. Le choix de la réaction peut permettre de classer les solides en fonction de leurs forces ou de la nature de leurs sites. A. Auqour a réalisé un classement de certaines réactions en fonction de la force croissante des sites acides: déshydratation des alcools < isomérisation par migration de la double liaison < craquage < isomérisation squelettale des oléfines < isomérisation des paraffines [12]. Il a montré que la réaction de déshydratation des alcools nécessite des sites de force acide très modérée.

Dans le cas des solides basiques, les corrélations entre les propriétés basiques et les propriétés catalytiques existent de la même façon, mais sont, toutefois, moins nombreuses et moins évidentes car les solides basiques sont souvent bifonctionnels. Parmi les réactions de type basique, nous citons la réaction de déshydrogénation des alcools, l'alkylation de la chaîne latérale des aromatiques et les réactions d'interconversion du thiophène en furanne ou en pyrole [12].

La transformation des alcools sur des oxydes possédant simultanément des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices conduit soit à une déshydratation soit à une déshydrogénation.

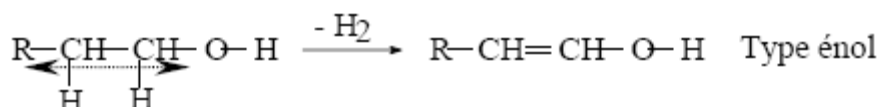
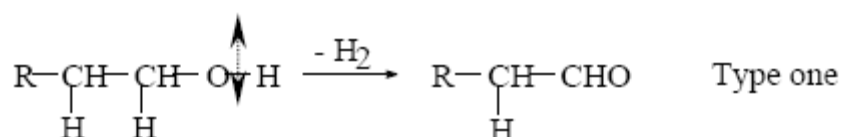
Depuis fort longtemps, la déshydratation est associée à l'existence de centres acide de Lewis (cations coordinativement insaturés) ou de centres acide et basique de Brönsted alors que la déshydrogénation semble liée à l'existence de degrés d'oxydation 'anormaux' des oxydes semi-conducteurs [14]. Généralement, en ce qui concerne la déshydratation, les réactions d'élimination envisagées dans la littérature font intervenir des sites basiques forts ou acides forts [13] :



A : Site acide

B: Site basique

En ce qui concerne la déshydrogénation, le schéma général est moins bien établi. La plupart des résultats qu'on trouve dans la littérature font mention, soit d'un intermédiaire alkoxy, précurseur de la forme cétonique, soit d'un intermédiaire $\alpha \beta$ insaturé adsorbé, précurseur d'une forme énolique [13] :



L'isopropanol est une molécule test très utilisée car sa transformation conduit respectivement par déshydratation et déshydrogénation à la production de propène et d'acétone ou de l'éther diisopropylique. Pour de nombreux auteurs [15-21], la production du propène est liée à l'acidité de surface. Leurs affirmations s'appuient sur des corrélations établies entre ce pouvoir déshydratant et l'acidité estimée à partir d'autres réactions tests (craquage, isomérisation [15], déshydratation de méthanol ou de méthylbutynol [22] etc..) ou de caractérisations physico-chimiques. La force et le nombre des sites acides de surface sont le plus souvent évalués par titrimétrie (utilisation d'indicateur colorés, pH de neutralisation de charges) ou par des mesures d'adsorption-désorption de bases (ammoniac, pyridine,...) suivant diverses techniques : la thermodésorption [23,24] la thermogravimétrie [20,21], l'absorption infrarouge [25] ou la microcalorimétrie [26]. L'ensemble de ces travaux montre que les échantillons testés présentent des sites acides de natures Lewis ou Brönsted, de forces très différentes et se situent dans un large domaine de force d'acidité [28].

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié la réactivité de l'isopropanol vis-à-vis des oxydes de type delafossite par l'intervention des propriétés acido-basique et/ou redox de la surface. Afin d'établir une étude exhaustive et comparative, les tests catalytiques ont été

réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, pour les deux types de catalyseurs CuAlO_2 . Le tableau IV.3 résume les caractéristiques du réactif utilisé dans la réaction d'oxydation de l'isopropanol.

Tableau IV.3 : Réactif utilisé lors du test catalytique.

Nom du produit	Formule chimique	Origine	Pureté (%)
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	SIGMA-ALDRICH	99,50

IV.2.2- Résultats et discussion

IV.2.2.1- Mise en régime des matériaux catalytiques

Avant chaque réaction d'oxydation de l'isopropanol, les catalyseurs sont préalablement soumis à un prétraitement sous flux d'azote à 300°C pendant 2 heures de temps. L'évolution de la réaction est suivie au cours du temps de travail, dans un domaine de température compris entre 75°C et 200°C . La température de la réaction est maintenue constante tout au long de la manipulation, jusqu'à atteindre le régime stationnaire, dans lequel les catalyseurs deviennent stables, grâce à l'équilibre établi entre la vitesse d'adsorption et de désorption du réactif et des produits de la réaction.

L'évolution de la réaction de décomposition de l'isopropanol au cours du temps de travail, est obtenue sur les deux catalyseurs délafossite, préparées selon les deux protocoles de synthèse : hydrothermal (HD400-3H) et sol-gel (SG400-3H). Dans nos conditions expérimentales, les résultats obtenus dans le domaine de température étudié (Fig. IV.4 et 5) montrent que les matériaux délafossite synthétisés sont stables :

- ✓ Sur le catalyseur HD400-3H et entre 150°C et 200°C , la conversion de l'isopropanol augmente au cours du temps de travail puis se stabilise au bout d'une heure de réaction. Entre 75°C et 100°C , le solide est stable dès le début de la réaction.
- ✓ Même phénomène est observé entre 150°C et 200°C sur le catalyseur préparé par le mode sol-gel SG400-3H. En effet, la conversion de l'isopropanol tend à augmenter pour atteindre le régime stationnaire au bout d'une heure de réaction. Par contre à faible température de réaction ($75\text{-}100^\circ\text{C}$), les résultats regroupés dans la figure IV.5 révèlent une baisse sensible de la conversion avant d'atteindre le régime stationnaire après 4 heures de réaction. Ce résultat est probablement lié à un déséquilibre entre la vitesse d'adsorption et de désorption du réactif et des produits obtenus.

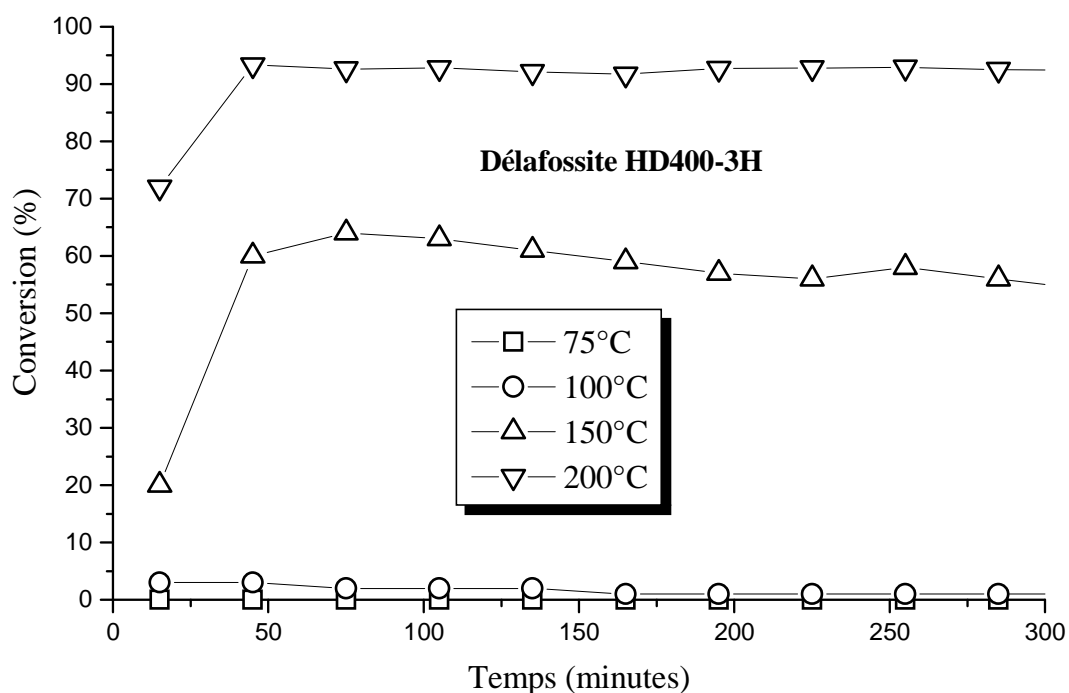


Figure IV.4 : Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction du temps de travail, sur la délafossite HD400-3H.

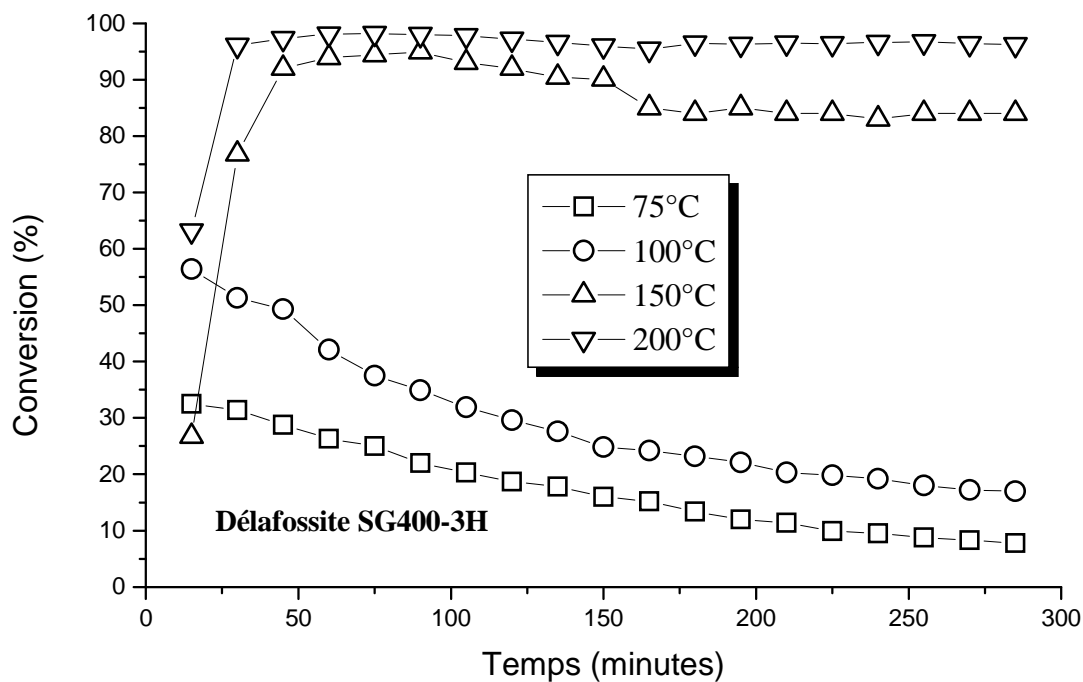


Figure IV.5 : Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction du temps de travail, sur la délafossite SG400-3H.

Les résultats obtenus après une mise en régime des oxydes à différentes températures de réaction, montrent que la conversion de l'isopropanol est très faible entre 75°C et 100°C quelque soit l'oxyde étudié. Au-delà de 100°C, la réaction d'oxydation de l'isopropanol sur les oxydes HD400-3H et SG400-3H conduit à des conversions plus élevées.

Les résultats des sélectivités obtenus en fonction du temps de travail montrent que les produits formés sont stables et apparaissent dès le début de la réaction :

- ✓ Entre 75°C et 100°C, l'acétone est le seul produit formé sur les deux oxydes étudiés HD400-3H et SG400-3H. Aux faibles températures de réaction (< 150°C), les faibles conversions de l'isopropanol obtenues sur les deux oxydes favorisent le produit de déshydrogénation avec une sélectivité de 100%.
- ✓ Entre 150°C et 200°C, l'acétone reste le produit prédominant malgré la forte augmentation de la conversion. Sur l'oxyde SG400-3H, la sélectivité en acétone est supérieure à 90% alors que sur HD400-3H (Fig. IV.6 et 7), on obtient 65% d'acétone et 30% de propène avec l'apparition de diisopropyléther dont la sélectivité est de 5% (Fig. IV.8 et 9). Cependant, l'examen des résultats obtenus fait ressortir que l'oxyde synthétisé par la méthode sol-gel est de loin le plus sélectif en acétone. Le catalyseur préparé par la méthode hydrothermale conduit à la formation d'acétone et la diminution de sa sélectivité entraîne l'augmentation de la sélectivité en produits de déshydratation comme le propène et le diisopropyléther.

L'examen des résultats cités précédemment, on notera que les activités et les sélectivités en acétone observées sont plus élevées aux faibles températures de réaction et dépendent également de la structure de l'oxyde obtenu. La structure hexagonale de l'oxyde SG400-3H est plus active que la structure rhomboédrique de l'oxyde HD400-3H.

Les formations d'acétone et de propène nécessitent la présence de paires acido-basiques et l'orientation de la réaction est plutôt favorable, particulièrement aux basses températures, à la déshydrogénation de l'isopropanol sur les deux structures. Ce résultat n'indique qu'une tendance générale qui doit être modulée par les propriétés oxydo-réductrices particulières de chaque oxyde.

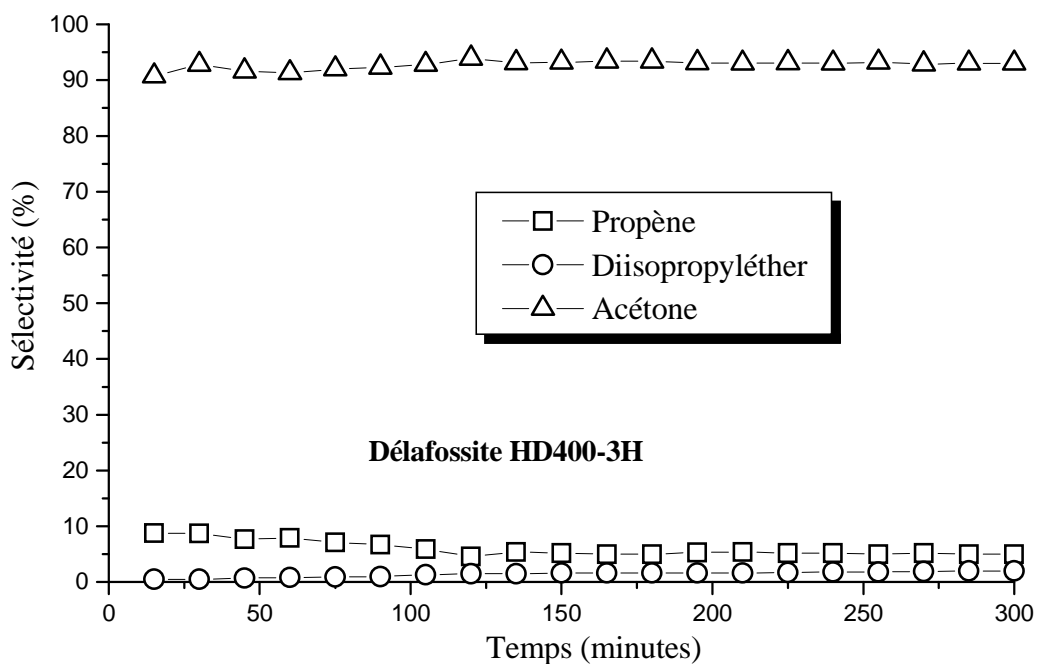


Figure IV.6 : Evolution de la sélectivité en produit de réaction en fonction du temps de travail ($T_{réaction} = 150^{\circ}C$).

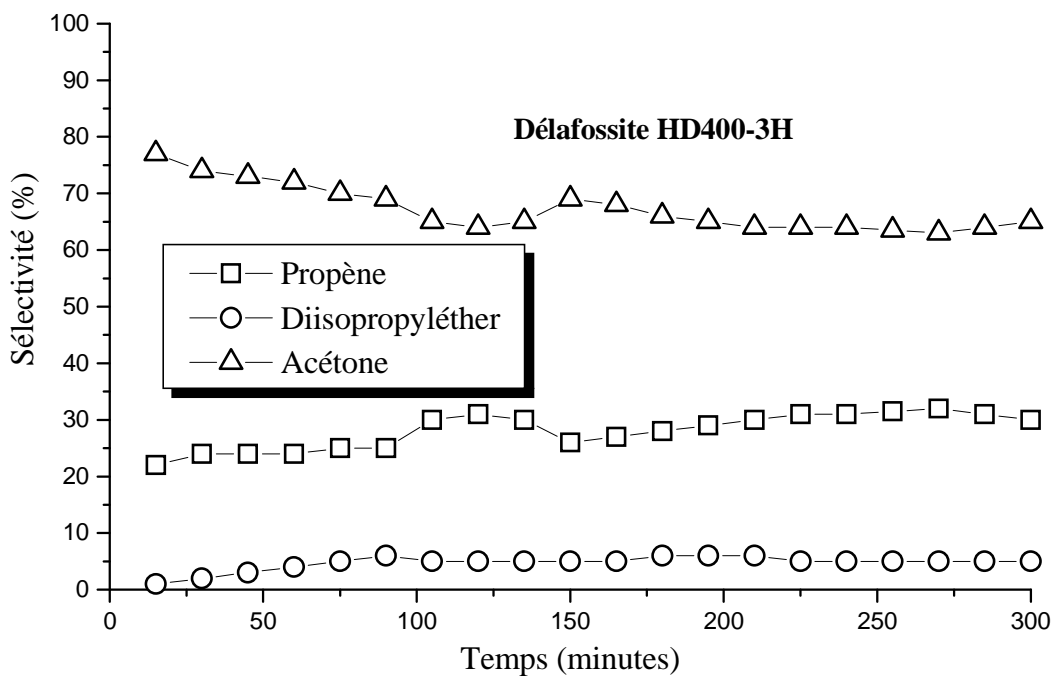


Figure IV.7 : Evolution de la sélectivité en produit de réaction en fonction du temps de travail ($T_{réaction} = 200^{\circ}C$).

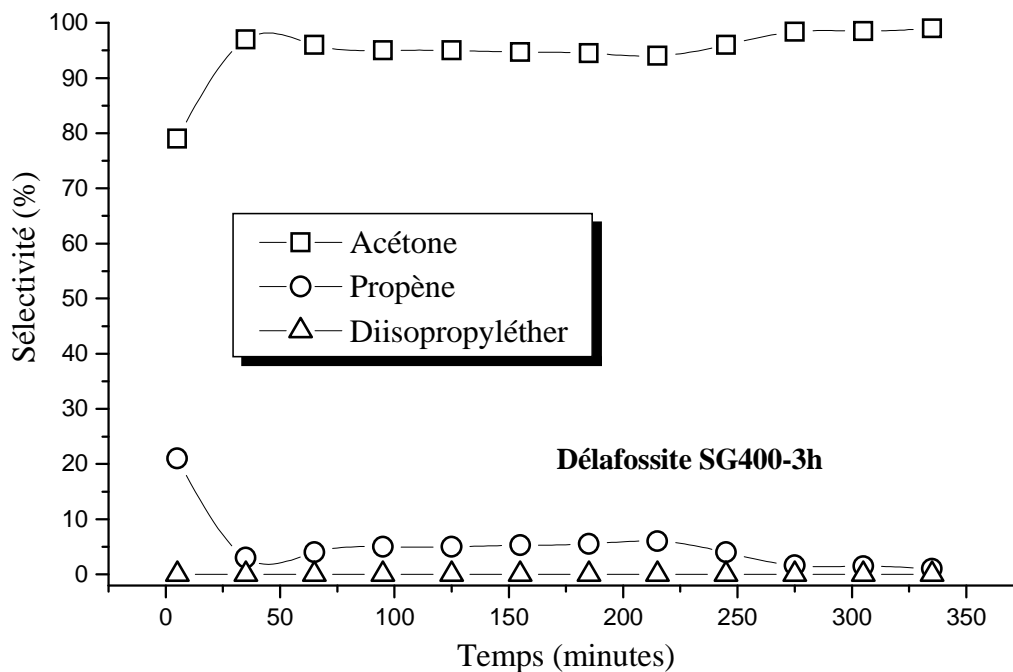


Figure IV.8 : Evolution de la sélectivité en produit de réaction en fonction du temps de travail ($T_{réaction} = 150^{\circ}C$)

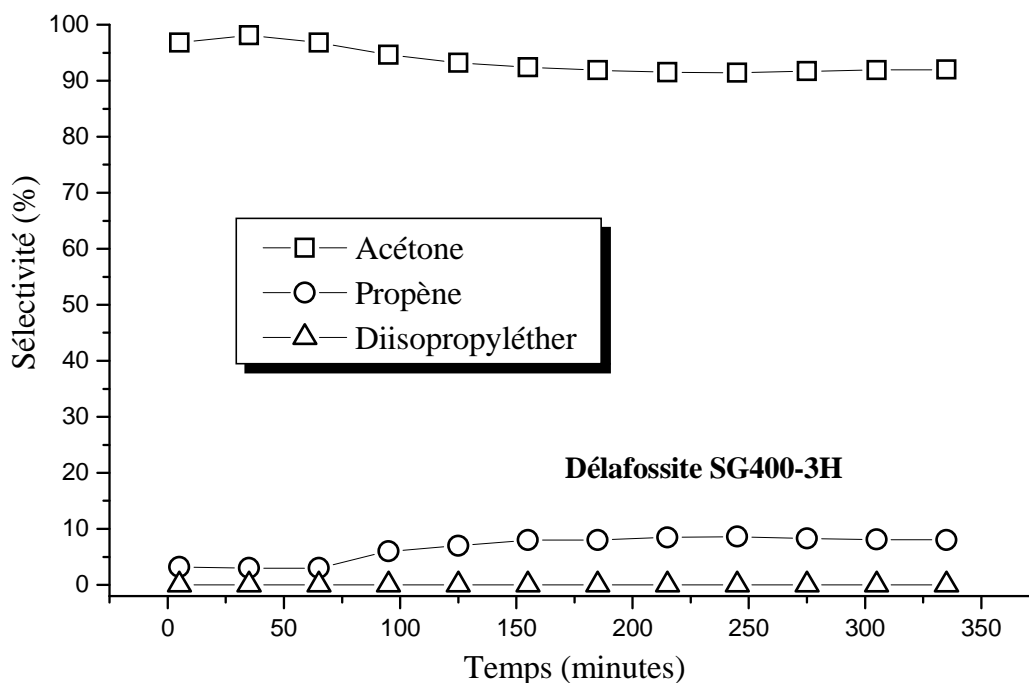


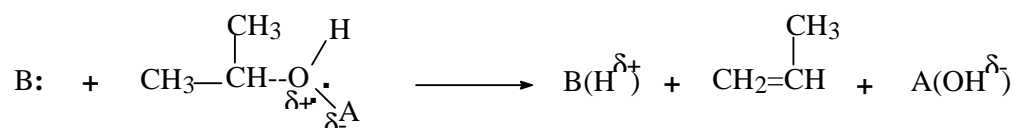
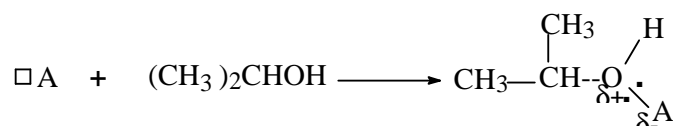
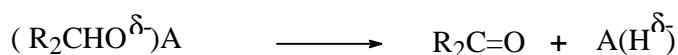
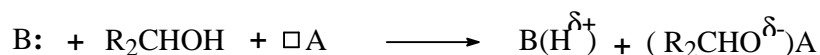
Figure IV.9 : Evolution de la sélectivité en produit de réaction en fonction du temps de travail ($T_{réaction} = 200^{\circ}C$).

Selon les résultats de la littérature [28], l'activation des catalyseurs présente toujours :

1. des cations coordinativement insaturés qui agissent comme des sites acides de Lewis,
2. des anions coordinativement insaturés qui se comportent comme des sites basiques de Lewis,
3. des groupements hydroxyles résiduels résistant au traitement et jouant le rôle de sites acide ou basique de Brönsted.

Pour expliquer le mécanisme de la réaction de déshydrogénation de l'isopropanol en acétone, les travaux de Kibby et Hall [28] ont montré que la formation d'acétone nécessite des sites acides de Lewis comme dans notre cas, la présence de l'espèce Cu^+ dans l'oxyde CuAlO_2 . L'accroissement de la sélectivité en acétone en fonction du temps est attribué à la réduction probable des ions comme Cu^+ [2], cette réduction se produit en présence de flux continu de la vapeur de l'isopropanol [29].

Le caractère nucléophile ou électrophile de la surface peut se traduire par une attaque basique ou acide et un transfert de paires d'électrons. La molécule d'isopropanol réagit alors respectivement comme un acide ou une base [30]:



Ces deux mécanismes sont largement illustrés dans la littérature. La formation d'acétone et celle du propène dépendent du caractère acide ou basique de la première attaque et nécessite un certain équilibre entre les forces des sites respectifs comme il a été décrit dans le mécanisme précédent.

IV.2.2.2- Effet de la température de réaction

L'étude de l'influence de la température de réaction sur les propriétés catalytiques est réalisée par une méthode dite de 'créneaux' afin d'estimer à la fois l'effet des variables opératoires et la stabilité des solides étudiés. Les échantillons sont remplacés après chaque manipulation. Les activités et les sélectivités obtenues sont étudiées en fonction de la température de réaction [75-200°C].

Les résultats rassemblés dans la figure VI.10 montrent que pour les deux oxydes étudiés, l'élévation de la température de réaction se traduit par une augmentation de la transformation de l'isopropanol pour atteindre à 200°C des maximums d'activités. A cette température de réaction, la vitesse de la réaction est maximale. L'analyse des résultats obtenus montre que l'oxyde le plus sélectif en acétone est le plus actif alors que l'oxyde le moins actif conduit à un mélange des trois produits de la réaction.

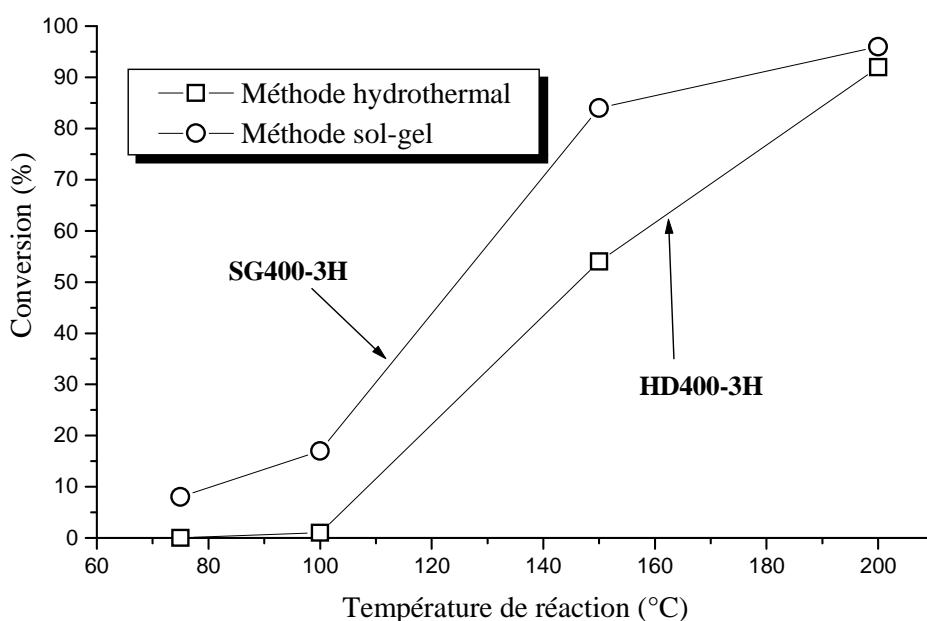


Figure IV.10 : Evolution de la conversion en fonction de la température de réaction sur les oxydes délafossite.

L'évolution des sélectivités en différents produits de la réaction dans le domaine de température [75–200°C] montre que l'élévation de la température de réaction favorise plutôt la déshydrogénation de l'isopropanol en donnant de l'acétone. Au-delà de 150°C, la sélectivité de ce produit dépasse la valeur de 90% sur l'oxyde SG400-3H (Fig.IV. 11). Pour l'oxyde, la sélectivité en propène et en diisopropyléther augmente régulièrement en fonction de la température mais reste limitée à 30% pour le propène et 5% pour le diisopropyléther (Fig.IV.12).

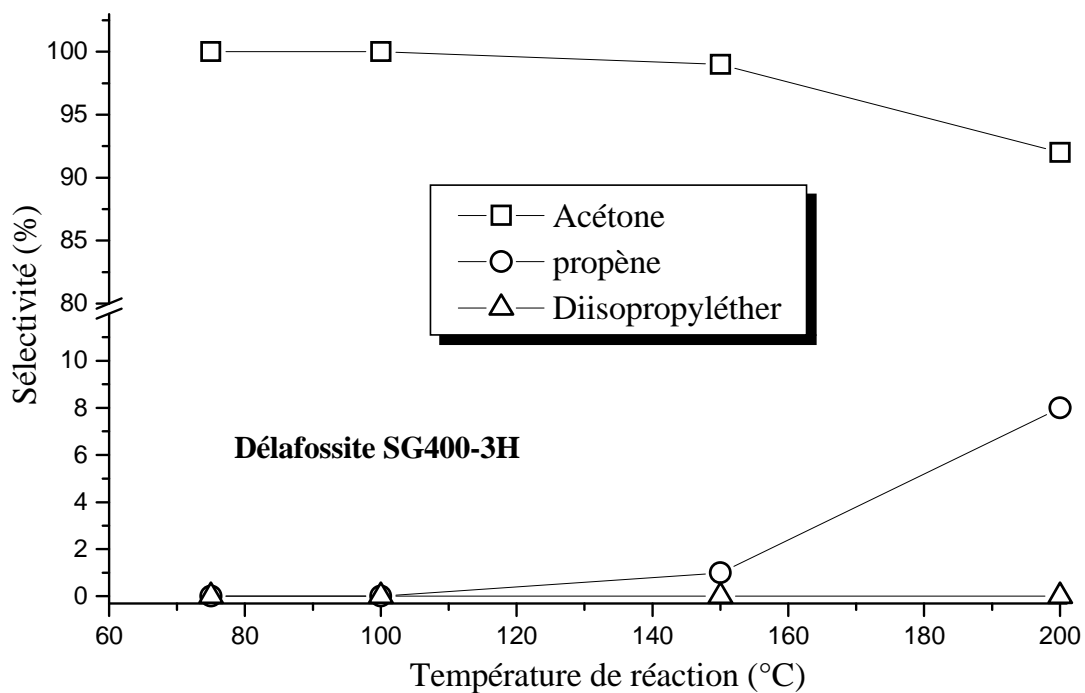


Figure IV.11 : Evolution de la sélectivité en fonction de la température de réaction sur l'oxyde SG400-3H.

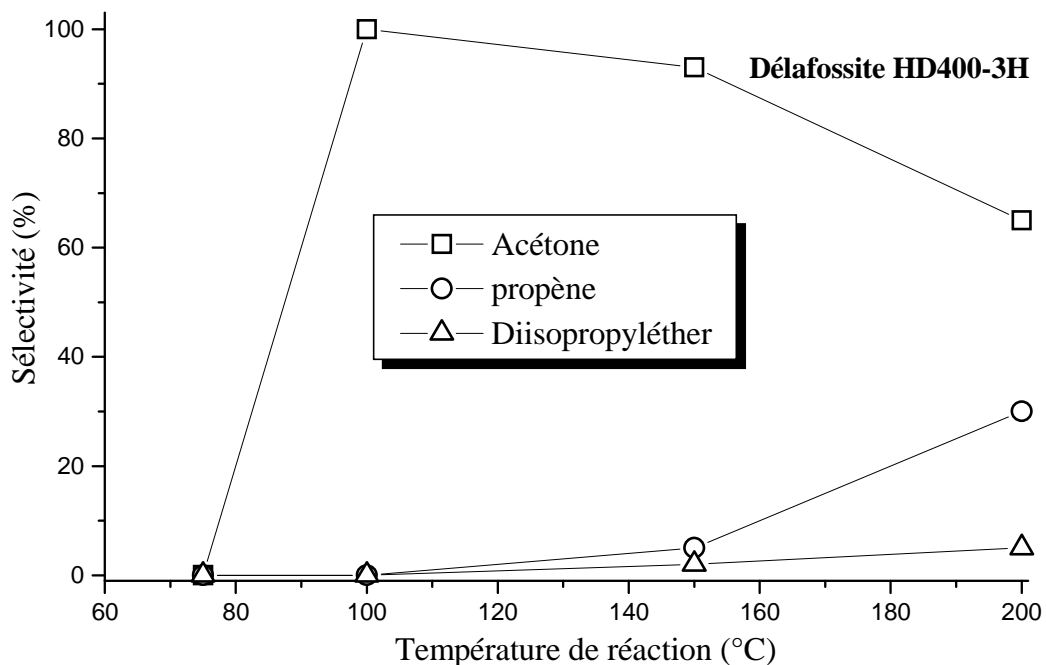


Figure IV.12 : Evolution de la sélectivité en fonction de la température de réaction sur l'oxyde HD400-3H.

IV.2.2.3- Effet de la méthode de préparation

Dans le tableau IV.4, nous rapportons, selon les deux modes de préparation, une étude comparative de la conversion de l’isopropanol et des sélectivités en propène et en acétone obtenues après mise en régime des catalyseurs. Les résultats regroupés dans ce tableau montrent clairement l’influence du mode de préparation de délafossite sur la conversion de l’isopropanol et sur la sélectivité en propène et en acétone. En effet, on constate que l’oxyde obtenu par la méthode sol-gel est le plus actif et le sélectif en acétone que l’oxyde préparé par la méthode hydrothermale. A 200°C, la sélectivité en propène atteint 30% avec l’apparition d’un autre produit de déshydratation : le diisopropyléther (5%).

Tableau IV.4 : Effet de la méthode préparation sur la conversion et les sélectivités en produits.

T (°C) réaction	Méthode sol-gel SG400-3H				Méthode hydrothermale HD400-3H			
	Conv %	Sel A %	Sel P %	Sel Dip %	Conv %	Sel A %	Sel P %	Sel Dip %
75	08	100	0	0	-	0	0	0
100	17	100	0	0	01	100	0	0
150	84	99	01	0	54	93	05	2
200	96	92	08	0	92	65	30	5

Sel A : Sélectivité en acétone ; Sel P : Sélectivité en propène ; Sel Dip : Sélectivité en Diisopropyléther.

Une baisse considérable de la conversion de l’isopropanol est observée à 150°C alors que l’écart devient faible à 200°C. On remarquera aussi que l’acétone est considérée comme le produit primaire de la réaction entre 75°C et 100°C sur les deux oxydes et reste majoritaire au-delà de 100°C. Sous prétraitement réducteur et dans tout le domaine de température étudié, le catalyseur Cu/MgO est le plus actif et le plus sélectif en acétone.

IV.2.2.4- Effet de la température de la calcination

Afin de pouvoir étudier l’influence de la température de la calcination sur les propriétés catalytiques, nous nous sommes intéressés à augmenter la température de la calcination des solide synthétisés par les méthodes sol-gel et hydrothermale pour obtenir des oxydes délafossite : les premiers calcinés à 400°C pendant 3heures (notés SG400-3H et HD400-3H) et les seconds calcinés à 500°C pendant 3heures (notés SG500-3H et HD500-3H).

Le processus réactionnel est réalisé à pression atmosphérique sous gaz inerte, à 200°C et dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Les activités ne sont déterminées qu'après la mise en régime des catalyseurs et à l'état stationnaire. Les résultats regroupés dans les figures IV-13 et 14 montrent que :

- La conversion de l'isopropanol augmente avec la température de calcination sur les oxydes synthétisés par la méthode hydrothermale alors qu'elle est similaire sur les oxydes synthétisés par la méthode sol-gel. Pour des températures de calcinations élevées (500°C), les activités sont maximales avec les deux modes de préparation.
- Sur les oxydes préparés par le mode hydrothermal, l'évolution de la sélectivité en propène est très significative. La déshydratation est largement favorisée avec l'augmentation de la température de calcination et la sélectivité en propène augmente de 2% à 78% lorsqu'on passe de l'oxyde HD non calciné à l'oxyde HD500-3H (Fig. IV.13). Ce résultat prévisible est probablement lié à la disparition de la phase cuprite sur le catalyseur HD500-3H et présente sur les deux catalyseurs HD et HD400-3H (voir Fig. III.5). L'augmentation de la température de calcination a probablement contribué à la diminution du nombre d'oxygènes basiques de surface (2Cu^+ , O^{2-}) provenant de la présence de la phase cuprite. Ce qui a entraîné une baisse de la basicité globale et de la nucléophilie de la surface des catalyseurs. Plus le nombre d'oxygènes labiles est faible et plus les sites déshydrogénants diminuent favorisant de ce fait, la formation du propène.
- Le phénomène est totalement différent sur les oxydes préparés par le mode sol-gel. En effet, l'augmentation de la température de calcination n'a eu aucun effet sur l'évolution de l'activité et des sélectivités en différents produits de réaction (Fig. IV.14). Ce résultat s'explique par le fait que les oxydes obtenus par cette méthode sont à l'état amorphe et que les spectres DRX obtenus sur SG400-3H et SG500-3H sont pratiquement similaires.
- La sélectivité du diisopropyléther reste limitée à 5% sur les oxydes préparés par le mode hydrothermal même avec l'augmentation de la température de calcination. Les oxydes préparés par le mode sol-gel ne sont pas sélectifs au diisopropyléther. L'examen des résultats montre que la formation de ce produit est accompagnée par le propène est formé avec un rendement appréciable. Ce qui suggère l'intervention et la formation de ces produits de déshydratation sur les sites.

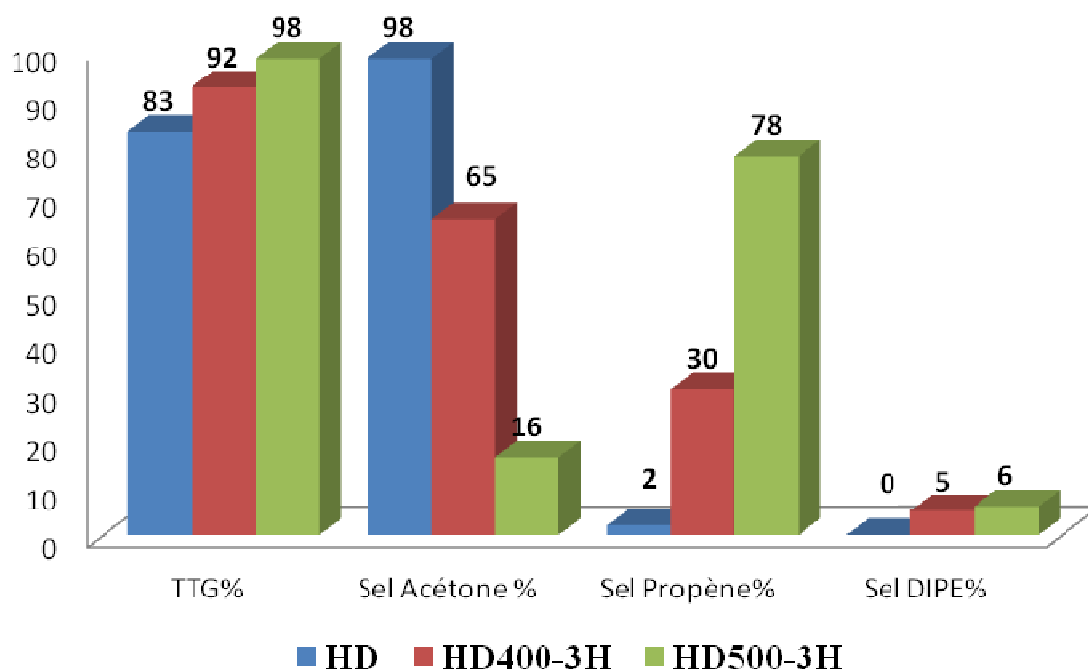


Figure IV.13 : Effet de la température de la calcination sur l'activité et les sélectivités en acétone et en propène.

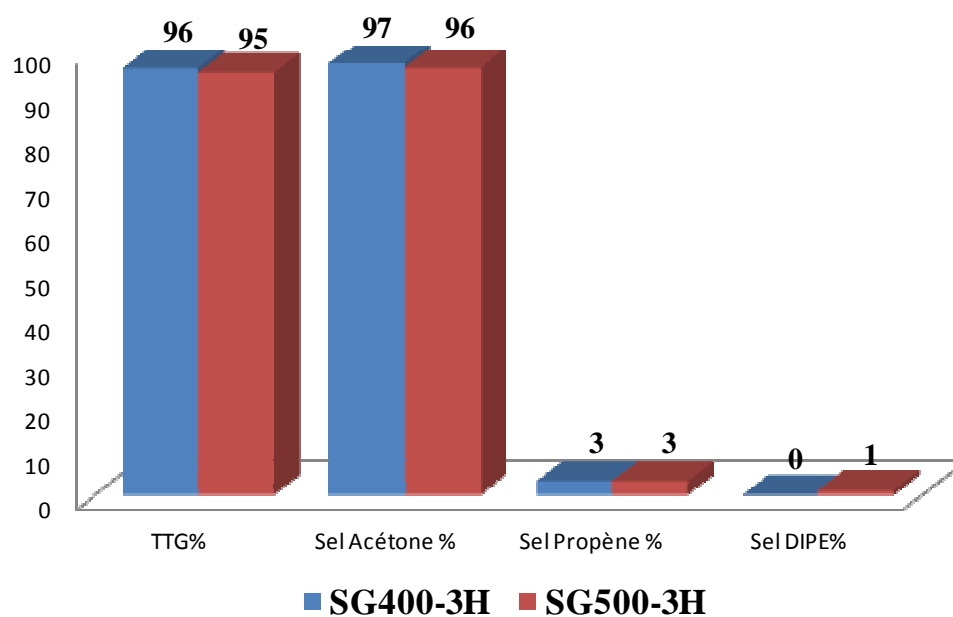


Figure IV.14 : Effet de la température de la calcination sur l'activité et les sélectivités en acétone et en propène.

IV.2.2.5- Effet de la durée de calcination

Ces tests catalytiques permettent de mettre particulièrement en évidence le rôle de la durée de la calcination des oxydes HD400-nH (avec nH= 3Heures et 5Heures de calcination) préparé par le mode hydrothermal sur les propriétés catalytiques. Les conditions opératoires sont identiques et la température de la réaction est fixée à 200°C. Les résultats regroupés dans la figure IV. Révèlent que :

- ✓ L'augmentation de la durée de calcination n'a pas tellement affecté l'évolution de l'activité catalytique. Quelque soit la durée de calcination fixée, la conversion de l'isopropanol est identique, elle est de l'ordre 92%. Ce résultat est probablement lié au maintien de la surface spécifique constante.
- ✓ L'acétone est le produit majoritaire quelque soit la durée de calcination. La sélectivité est de l'ordre de 65% sur l'oxyde HD400-3H et de 93% sur HD400-5H (Fig. IV.15). Cependant, l'augmentation de la durée de calcination est favorable au produit déshydrogénant au détriment des produits de déshydratation. Ce résultat est probablement dû à l'augmentation de la concentration en oxygène dans la structure délafossite avec la durée de la calcination, d'où l'accroissement possible de la basicité des oxydes.

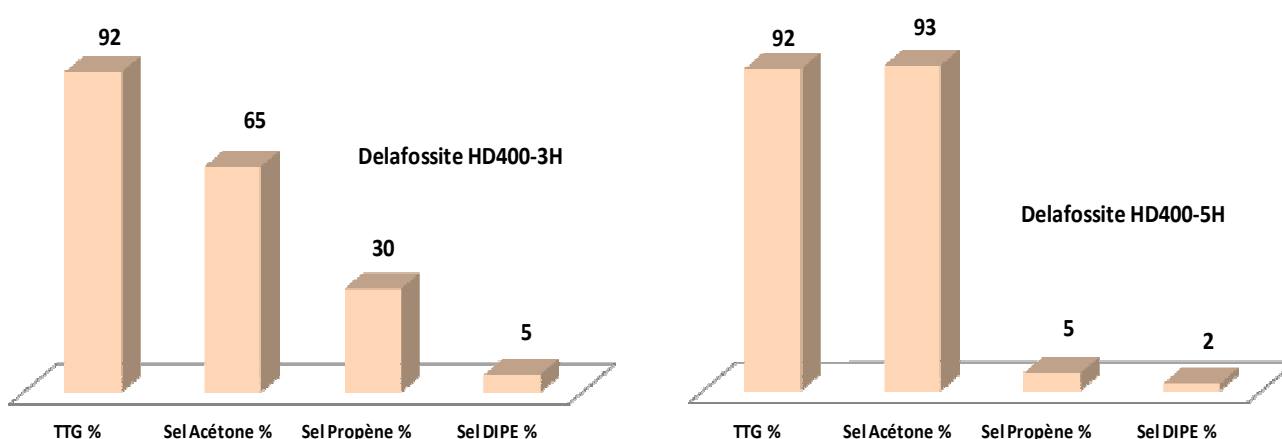


Figure IV.15 : Effet de la durée de calcination sur l'activité et les sélectivités en acétone et en propène.

IV.2.3- Conclusion

La transformation de l'alcool isopropylique sur oxydes de type délafossite CuAlO_2 est une réaction test pour la détermination des propriétés acido-basiques. De nombreux auteurs pensent que la déshydratation de l'alcool est liée à la présence des sites acides de surfaces alors que la déshydrogénation est selon certains auteurs attachée au caractère basique, pour d'autres aux propriétés oxydo-réductrices. Les interprétations de 'l'oxydation' de l'alcool isopropylique en acétone et/ou en propène, diisopropyléther selon les deux modes de préparation et dans des conditions expérimentales comparables conduisent aux résultats suivants :

- ✓ La décomposition de l'isopropanol sur la série des oxydes étudiés conduit à la formation d'acétone, de propène et des traces de diisopropyléther. Les oxydes délafossite synthétisés favoriseraient, à basse température de réaction, le produit déshydrogénant alors que l'augmentation de la température de la réaction conduirait à la formation du produit déshydratant sur l'oxyde préparé par la méthode hydrothermale, ce résultat pourrait être lié à l'intervention des propriétés acido-basique de surface.
- ✓ D'autre part, il est possible d'interpréter une partie des résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre à partir des propriétés rédox des surfaces. L'oxydo-basicité influencerait certainement et de façon importante la sélectivité en produits de la réaction et peut jouer un rôle prédominant. Nos résultats laisseraient penser que la formation d'acétone peut être expliquée en faisant intervenir les propriétés acido-basiques des oxydes et que les propriétés oxydo-réductrices seraient intervenues sur ce type d'oxydes.
- ✓ L'augmentation de la température de réaction sur les deux oxydes HD400-3H et SG400-3H modifie les propriétés de surface et les catalyseurs deviennent plus actifs et faiblement déshydratant conduisant à la formation du propène et du diisopropyléther sur l'oxyde HD400-3H. Les résultats de la DRX montrent que la présence d'une phase active Cuprite entraînerait un accroissement de l'activité.
- ✓ La température et la durée de calcination peuvent également influencer sur les propriétés catalytiques. L'augmentation de l'activité catalytique et la diminution de la sélectivité d'acétone au profit des produits de déshydratation est sans doute due à une diminution du caractère basique globale des catalyseurs grâce à la disparition de la phase cuprite qui entraînerait la diminution d'oxygènes labiles de surface provenant des paires $(2\text{Cu}^+, \text{O}^{2-})$.

IV.3- REACTION DE REDUCTION DU BENZALDEHYDE

La réaction de réduction du benzaldéhyde sur les catalyseurs délafossite conduit généralement à la formation de l'alcool benzylique, du toluène et du benzène. Selon les conditions expérimentales choisies, nous n'observons pas l'ouverture du cycle aromatique de l'aldéhyde benzylique. Afin d'établir une étude exhaustive et comparative, les tests catalytiques ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, pour les deux types de catalyseurs CuAlO₂. Le tableau IV.5 regroupe les caractéristiques du réactif utilisé.

Tableau IV.5 : Réactif utilisé lors du test catalytique.

Nom du produit	Formule chimique	Origine	Pureté (%)
Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	SIGMA-ALDRICH	99,50

IV.3.1- Introduction

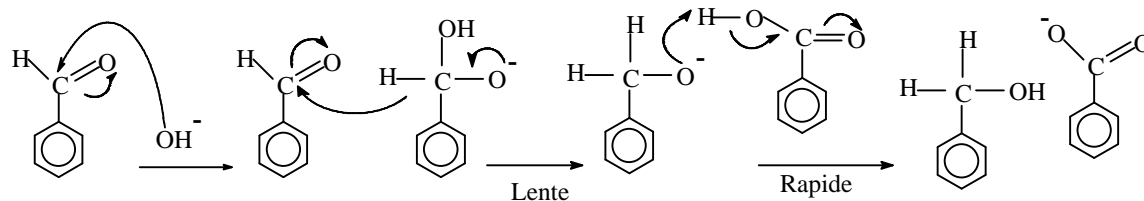
Le benzaldéhyde comme tous les aldéhydes aromatiques est très largement utilisé comme un réactif ou comme un produit de base et un intermédiaire dans les industries des parfums, pharmaceutique et agro-alimentaire. Par ailleurs, l'hydrogénation sélective des aldéhydes aromatiques en alcools correspondants, est une réaction d'une grande importance industrielle. Ces alcools peuvent être utilisés dans plusieurs domaines comme la fabrication des détergents liquides, des produits cosmétiques et pharmaceutiques (intermédiaires dans la production d'antibiotiques : Pénicilline G,...) [31].

En catalyse homogène, le benzaldéhyde est difficilement réduit, sa transformation en alcool benzylique est réalisée en présence d'hydrure comme LiAlH₄ ou NaBH₄. L'absence d'hydrogène en α du groupement carbonyle permet des réactions particulières de dismutation (réaction de Cannizzaro) et de condensation (Benzoïnation, et réaction de Tichtchenko) [32].

La dismutation de Cannizzaro, en milieu basique, conduit à la formation de benzoate et d'alcool benzylique.

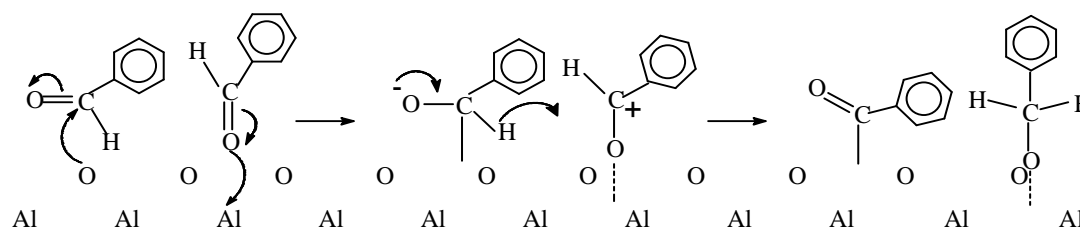


Le mécanisme de cette transformation montre que la première étape est une addition d'un groupement hydroxyle sur une molécule du benzaldéhyde, alors que la seconde est une réaction d'addition nucléophile d'espèce hydrure provenant de la forme intermédiaire sur une seconde molécule du benzaldéhyde.



En milieu hétérogène, M. Defflin et al. [33] ont montré par spectroscopie infrarouge que le benzaldéhyde et l'alcool benzylique s'adsorbent et forment à la surface de l'alumine des espèces benzoate en l'absence de l'oxygène moléculaire. Ces espèces sont stables jusqu'à une température de 400°C.

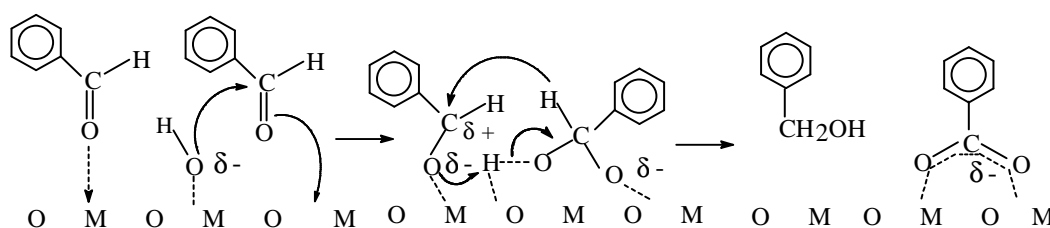
Kuiper et al. [34] ont aussi étudié par spectroscopie infrarouge et Raman l'adsorption du benzaldéhyde sur l'alumine. Ils montrent la formation de deux espèces : benzoate et alcoolate. Ils relient l'existence des espèces benzoates aux propriétés oxydo-réductrices de l'oxyde et celle des espèces alcoolates à ses propriétés basiques. La formation des espèces benzoates et la proposition du mécanisme réactionnel de dismutation impliquent à la fois des groupements oxo basiques, des sites acides de Lewis et un transfert d'hydrure à partir du benzaldéhyde adsorbé :



En l'absence d'atmosphère réductrice [35,36], l'ensemble de ces travaux suggère que l'adsorption du benzaldéhyde doit être liée à l'existence de paires acide-base à la surface des catalyseurs. Aucune des interprétations proposées ne prend en considération l'état d'oxydation ou le caractère oxydo-réducteur des surfaces au moment de la réaction. La transformation du benzaldéhyde pourrait être utilisée comme une réaction test traduisant non seulement certaines propriétés acido-basiques de la surface mais également leur caractère redox.

En milieu hétérogène, Haffad et al. [10] ont étudié par spectroscopie infrarouge, l'adsorption du benzaldéhyde sur une série d'oxydes. Les résultats obtenus ont montré que les types de mécanismes intervenant dans ces réactions sont liés à la nature du solide étudié :

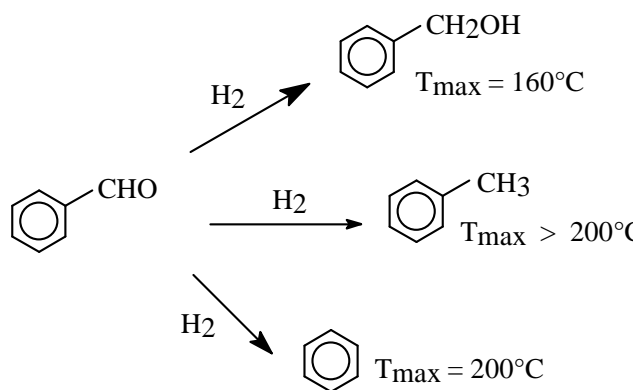
- ✓ En absence de dihydrogène, la formation de l'alcool benzylique traduit l'existence d'hydroxyles basiques forts et de sites acides faibles. L'étude par spectroscopie infrarouge réalisée sur MgO, l'oxyde le plus actif, montre que la disparition des groupements hydroxyles les plus basiques accompagne la formation de benzoate de surface. Elle confirme ainsi le mécanisme de Cannizzaro et l'existence possible d'intermédiaires 'hémiacétal' et 'alcoolate'. Sur l'alumine et le titane, catalyseurs plus acides, les alcoolate de surface ne se désorbent pas sous forme d'alcool benzylique mais conduisent par réduction à la production du toluène en faible quantité.



- ✓ En présence de dihydrogène, l'hydrogénation directe de la fonction carbonyle apparaît comme le chemin le plus probable pour expliquer la formation de l'alcool benzylique et d'espèces alcoolate de surface. Seuls les oxydes réductibles sont actifs, ceci suggère l'intervention des propriétés oxydo-réductrices de la surface (CeO_2 , ZrO_2) au niveau du schéma réactionnel. Cette hypothèse se trouve renforcée par la présence parmi les produits de la réaction du benzène et de produits lourds comme le stylobène qui sont quelquefois considérés comme résultant de transformations rédox.

Keane [37,38] a publié plusieurs travaux concernant l'hydrogénation des aldéhydes aromatiques sur des catalyseurs à base de nickel. Il a montré que l'alcool benzylique est le seul produit issu de l'hydrogénation et que le toluène et le benzène sont des produits d'hydrogénolyse de la liaison $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}-\text{C}$ obtenus aux hautes températures de réaction. L'étude de cette réaction en phase gazeuse sur un catalyseur à base de nickel supporté, a montré que sur le plan mécanistique, l'interaction électronique du benzaldéhyde avec le catalyseur se situe particulièrement au niveau du groupement carbonyle, ce qui se traduit par l'absence de la réaction d'hydrogénation du noyau aromatique.

A travers le mécanisme de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde, il évoque l'interaction de l'aldéhyde aromatique avec la surface catalytique par le doublet non liant de l'oxygène où l'hydrogène dissocié sur le métal est attaqué par l'oxygène du carbonyle. Il propose également que le noyau aromatique est parallèlement adsorbé à la surface du catalyseur, ce qui rend le groupement carbonyle plus accessible aux sites actifs [38].



Il a également montré [38] que le toluène et le benzène sont des produits issus directement d'une réaction d'hydrogénolyse des liaisons C-C et/ou C=O du benzaldéhyde et non pas de la rupture de la liaison C-OH de l'alcool benzylique. Ce résultat va à l'encontre de celui de Vannice et Poondi [39], qui ont montré que le toluène est issu par une réaction d'hydrogénolyse de la liaison C=O du benzaldéhyde et non à partir de l'alcool benzylique.

La seconde partie de ce chapitre, portera sur l'évaluation des performances catalytiques des délafossites CuAlO₂, préparées selon deux modes de synthèse différents, dans la réduction de la fonction carbonyle du benzaldéhyde ainsi que les mécanismes réactionnels pouvant avoir lieu lors de ce processus.

IV.3.2- Réduction du benzaldéhyde en absence d'hydrogène

De la même façon que la réaction d'oxydation de l'isopropanol, les catalyseurs délafossite subissent le même type de prétraitement et de réaction. Les conditions opératoires sont identiques, les catalyseurs subissent un prétraitement sous flux d'azote à 300°C pendant 2 heures suivi de la réaction de transformation du benzaldéhyde réalisée sous atmosphère neutre (en présence d'azote). La réduction du benzaldéhyde est réalisée à deux températures de réduction : 150°C et 200°C.

IV.3.2.1- Résultats et discussion

IV.3.2.1.1- Mise en régime des matériaux catalytiques

Sur la figure IV.16, nous avons représenté la conversion du benzaldéhyde en fonction du temps de travail. Les résultats obtenus montrent que les oxydes HD500-3H et SG500-3H sont moins actifs dans le domaine de température étudié et la conversion ne dépasse pas 0,5%. Cependant, tous les catalyseurs atteignent le régime stationnaire au bout de 3 heures de réaction environ.

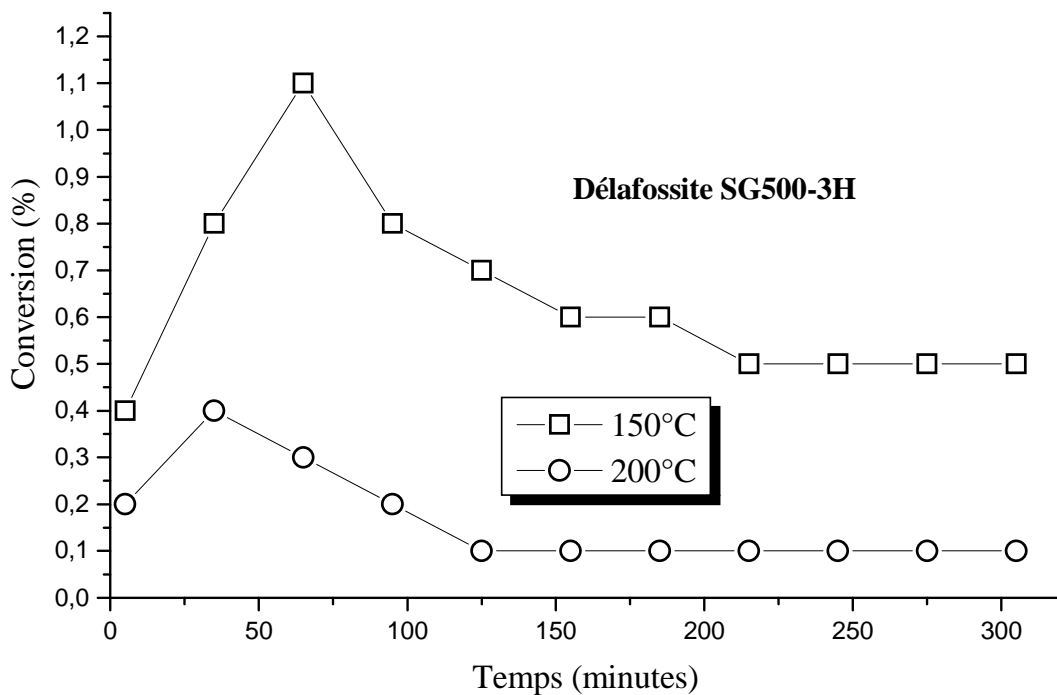
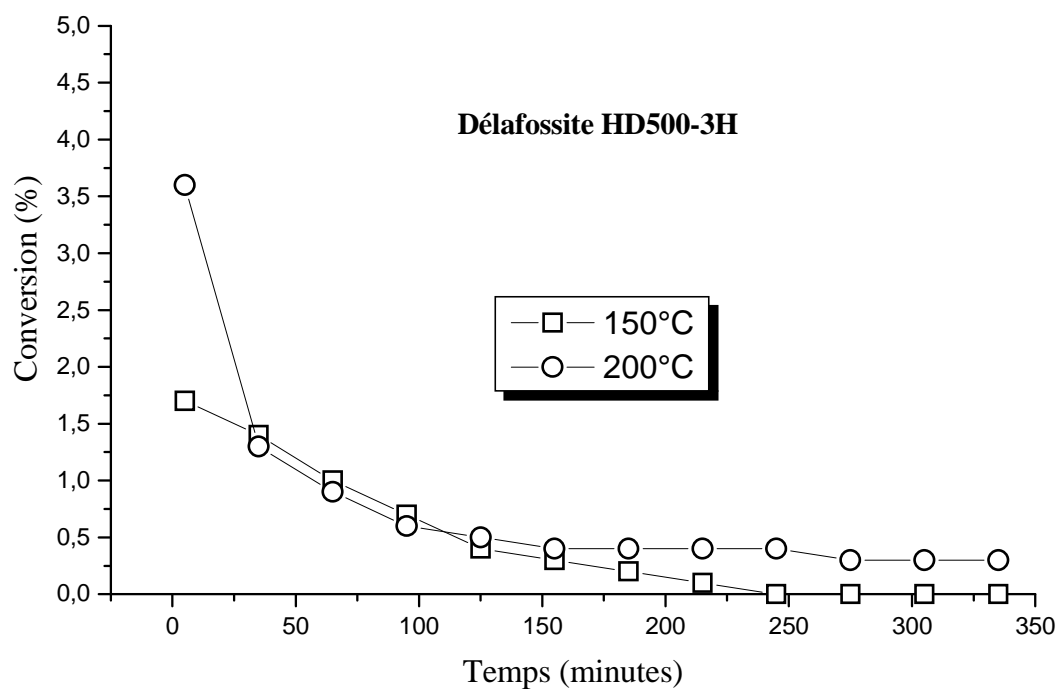


Figure IV.16 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction du temps de travail sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation.

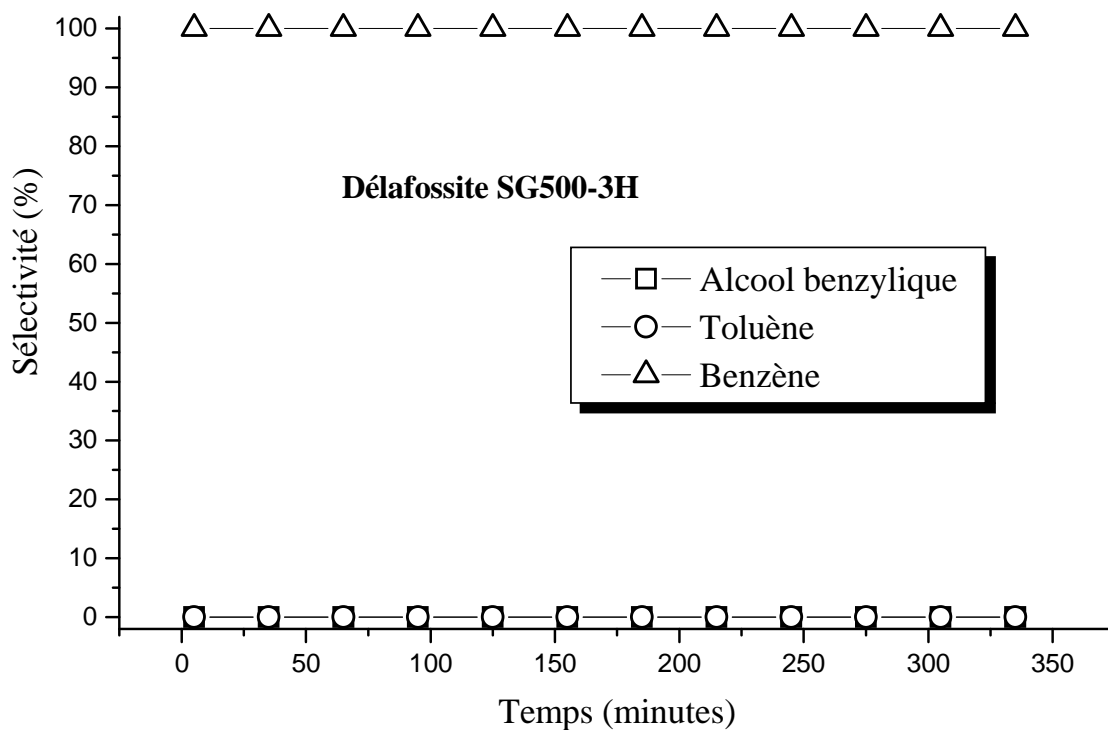
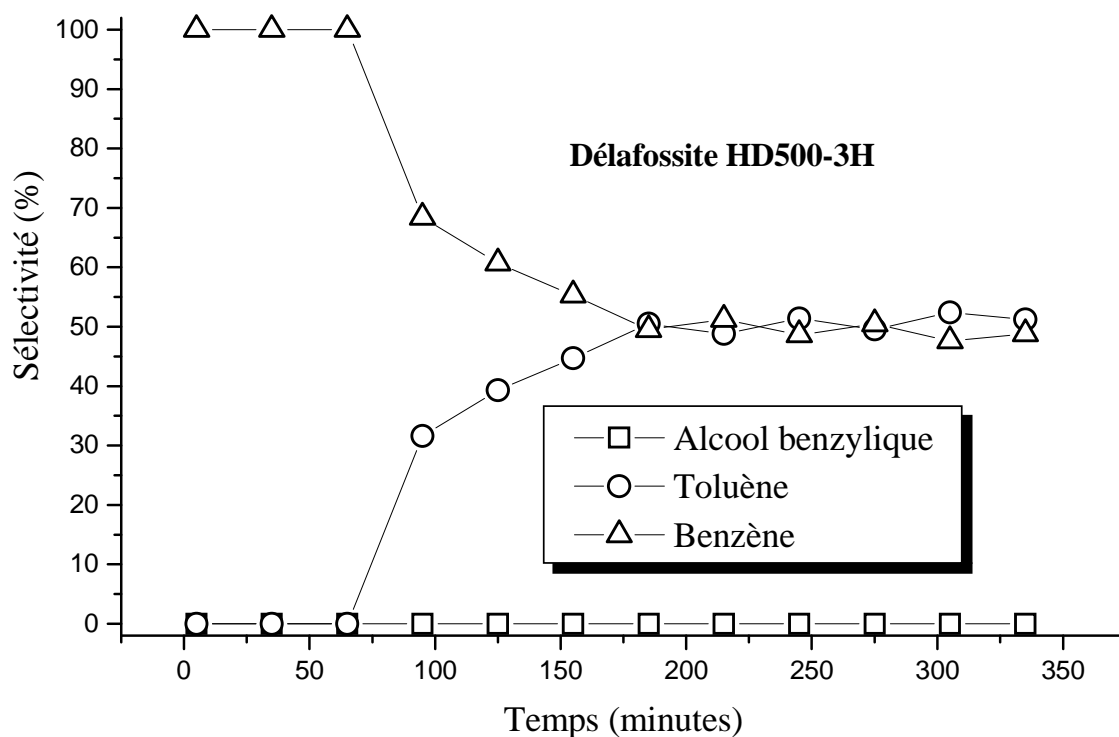


Figure IV.17 : Evolution des sélectivités en fonction du temps de travail sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation.

L'analyse des résultats obtenus dans le domaine de température considéré montre que la réduction du benzaldéhyde dépend de la nature du catalyseur, du prétraitement et de la température de réaction :

- Les oxydes délafossite ne produisent pas de l'alcool benzylique dans les conditions opératoires citées précédemment.
- Le toluène (fig. IV.17) est formé à 200°C sur l'oxyde préparé par le mode hydrothermal après une heure de réaction. La sélectivité de ce produit tend à augmenter au cours du temps pour atteindre le régime stationnaire.
- Le benzène est le seul produit de la réaction à 200°C sur l'oxyde préparé par le mode sol-gel SG500-3H. Le produit apparait dès le début de la réaction et reste stable tout au long de la réaction (fig. IV.17). Sur l'oxyde HD500-3H, le benzène est également le seul produit obtenu au début de la réaction puis sa sélectivité diminue en fonction du temps au profit du benzène.

IV.2.2.1.2- Effet de la température de la réaction

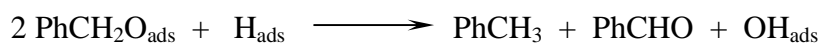
Sous flux de N₂, le benzaldéhyde est réduit catalytiquement en toluène et en benzène à 200°C. Sur les oxydes étudiés, la figure IV.18 montre que l'activité catalytique augmente très faiblement en fonction de la température de réaction, pour atteindre un maximum à 200°C. On peut supposer qu'à cette température de réaction, une régénération des sites actifs de surface a lieu au cours de la réaction.

Même avec l'augmentation de la température, l'alcool benzylique est totalement absent dans le mélange réactionnel. Sur les deux oxydes étudiés, l'accroissement de la température de la réaction favoriserait l'augmentation de la sélectivité du benzène au détriment du toluène.

Pour le mécanisme de la formation du toluène, Sreekumar et Pillai [40] suggèrent que le toluène se forme grâce à la présence des espèces benzoxy fortement adsorbées. Ces espèces résultent d'une réaction entre deux molécules de benzaldéhyde adsorbées à la surface des catalyseurs avec un groupement hydroxyle basique de surface :



La formation de l'hydrogène adsorbé provient soit de la dissociation des groupements hydroxyles de surface soit d'un groupement carbonyle de l'aldéhyde. Ces hydrogènes réagissent avec les espèces alkoxy pour produire le toluène selon le schéma suivant :



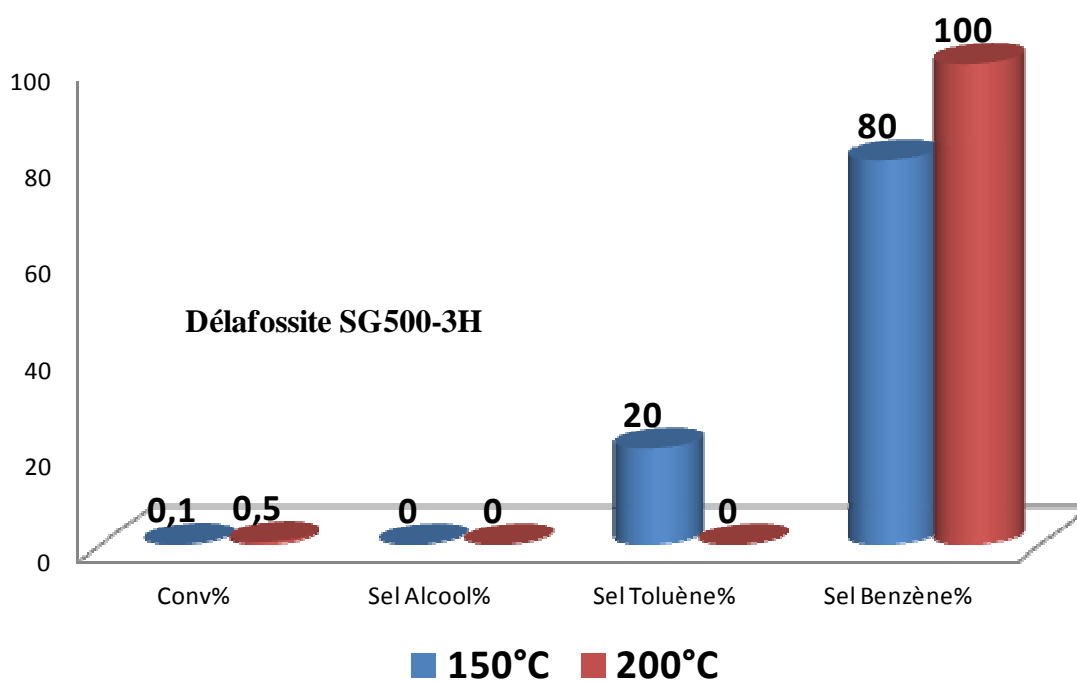
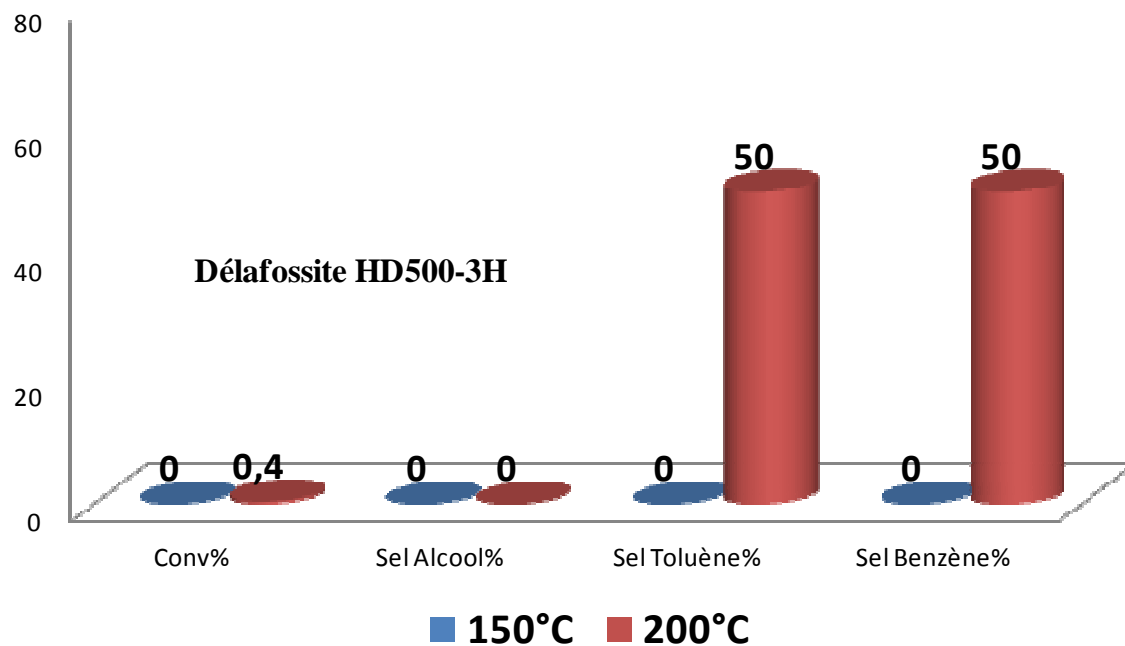


Figure IV.18 : Evolution de la conversion et des sélectivités en fonction de la température de réaction sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation.

A basse température de réaction, le benzaldéhyde est connu comme étant un réactif qui s'adsorbe dissociativement sur les oxydes métalliques pour former des espèces benzoates ; ces dernières, se décomposent par chauffage à haute température de réaction en formant du benzène et du dioxyde de carbone [41,42]. La forte réactivité du caractère ionique des sites actifs présents à la surface des catalyseurs peut également polariser la fonction C=O des composés carbonylés. Sous l'effet thermique, la molécule de benzaldéhyde se décomposera alors en benzène.

IV.2.2.1.3- Effet de la méthode de préparation

L'étude comparative entre les deux modes de préparation montre que les conversions de l'isopropanol obtenus (Tabl. IV.6) sont comparables. En général et dans le domaine de température étudié, l'oxyde SG500-3H est le plus sélectif en benzène avec un rendement de 100% que l'oxyde HD500-3H produit du toluène et du benzène en même proportion.

Tableau IV.5 : Effet de la méthode préparation sur la conversion et les sélectivités en produits.

T (°C) réaction	Méthode sol-gel SG500-3H				Méthode hydrothermale HD500-3H			
	Conv %	Sel Alc %	Sel Tol %	Sel Ben %	Conv %	Sel Alc %	Sel Tol %	Sel Ben %
150	0,1	-	20	80	-	-	-	-
200	0,5	-	-	100	0,4	-	50	50

Sel Alc : Sélectivité en alcool benzylique ; Sel Tol : Sélectivité en toluène ; Sel Ben : Sélectivité en benzène.

Il est bien connu qu'en réaction d'hydrogénation catalytique en présence du cuivre, le site actif serait l'association de cuivre (I) dans un environnement octaédrique avec l'ion hydrure [43-49]. Le caractère ionique de ce site pourrait expliquer sa forte réactivité à polariser la double liaison C=O des composés carbonylés [49-53] et la simple liaison C-O de l'alcool [53,54] ce qui aura pour conséquence, une adsorption compétitive entre le réactif et le produit. Ces adsorptions compétitives peuvent également influencer la réaction d'hydrogénation des composés carbonylés pour donner d'autres produits que l'alcool correspondant [53-54]. Les aldéhydes sont connus comme étant des réducteurs par le biais de l'hydrure du groupement carbonyle [51], ce qui pourrait traduire la décomposition du benzaldéhyde en benzène [51]. De plus, les mécanismes réactionnels devraient être soit accélérés ou inhibés selon la nature du support et les conditions opératoires de la réaction.

IV.3.3- Réduction du benzaldéhyde en présence d'hydrogène

Après un prétraitement réducteur sous atmosphère d'hydrogène, le catalyseur est porté à la température de la réaction. Le domaine de température est de 150 à 200°C et le mélange réactionnel benzaldéhyde/H₂ est envoyé vers le réacteur, puis vers l'analyse chromatographique.

IV.3.3.1- Résultats et discussion

IV.3.3.1.1- Mise en régime des matériaux catalytiques

L'étude en fonction du temps de fonctionnement, de la conversion du benzaldéhyde sont regroupés dans la figure IV.19. Les résultats obtenus montrent que l'évolution de la conversion en fonction du temps varie d'un oxyde à l'autre et dépend de la température de la réaction.

Généralement, les conversions augmentent au cours du temps pour atteindre l'état stationnaire en 3 heures de réaction. La réaction est catalytique et les produits obtenus sont : alcool benzylique, toluène et le benzène. L'observation des propriétés catalytiques montre qu'à certaines températures de réaction, les oxydes étudiés subissent une faible désactivation.

- Comparativement à l'étude réalisée en absence de toute source d'hydrogène, les résultats montrent que les oxydes délafossite deviennent beaucoup plus actifs quand la réaction est produite en présence d'hydrogène.
- Les taux de conversion les plus élevées sont obtenus sur l'oxyde préparé par la méthode sol-gel SG500-3H. Ce dernier est très actif entre 150°C et 250°C avec des conversions variant entre 40% et 100%. A 100°C, une conversion résiduelle (<5%) est obtenue sur cet oxyde.
- L'oxyde hydrothermal HD500-3H est seulement actif à 250°C avec une conversion de 75%. Elle est de l'ordre de 20% à 150°C et très faible entre 100°C et 150°C (< 10%).

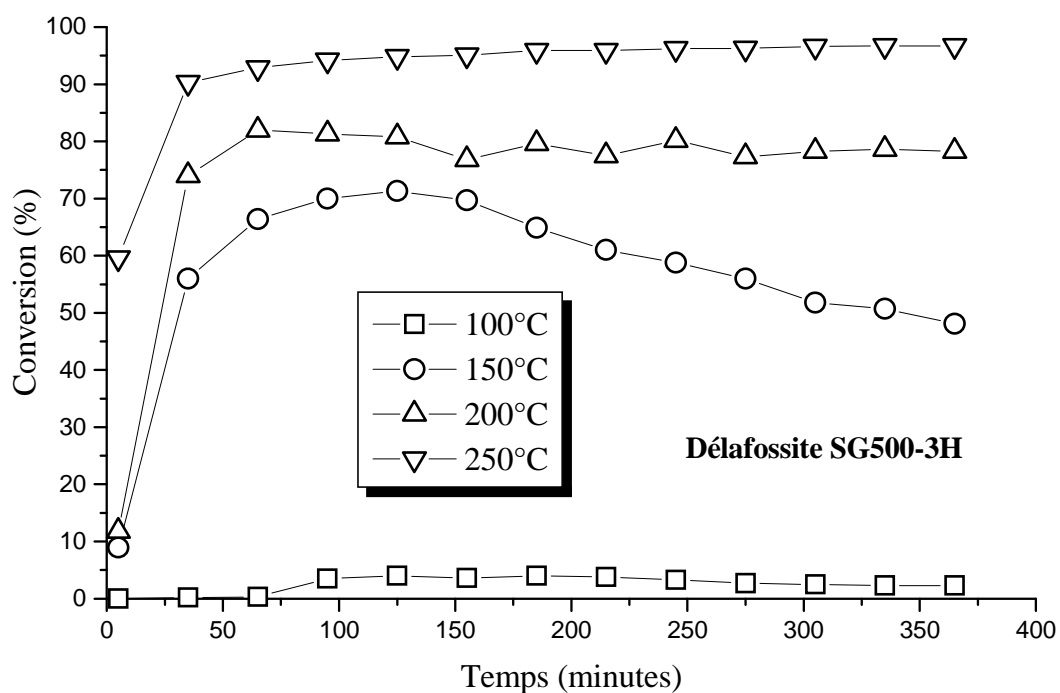
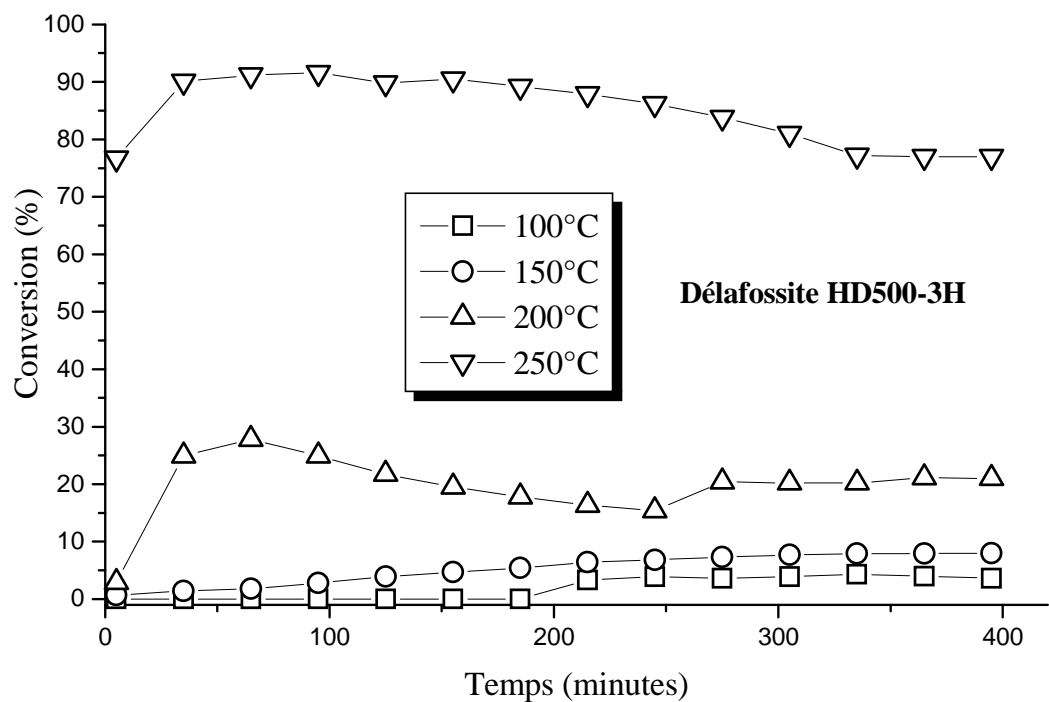


Figure IV.19 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction du temps de travail sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation.

Les sélectivités en produits de la réaction varient selon le mode de préparation des oxydes délafossite et la température de la réaction. Le produit primaire, l'alcool benzylique, apparaît dans ces conditions opératoires sur les deux oxydes métalliques et entre 100°C et 200°C alors que le toluène et le benzène sont obtenus qu'à des températures supérieures à 100°C :

- A 100°C, l'alcool benzylique apparaît comme l'unique produit de la réaction sur l'oxyde HD500-3H alors qu'il est majoritaire sur l'oxyde SG500-3H avec l'apparition du toluène dans le mélange réactionnel avec un faible rendement (Fig. IV.20). Notons également que l'alcool benzylique ne se forme qu'à partir de 3 heures de réaction sur HD500-3H et au bout de 2 heures sur SG500-3H.
- A 150°C, l'évolution des sélectivités en fonction du temps de réaction révèle que le toluène est un produit primaire (Fig. IV.21). En effet, il apparaît dès le début de la réaction sur les deux oxydes étudiés puis tend à diminuer au cours du temps au profit de l'alcool benzylique. La sélectivité des produits se stabilise au bout de 6heures environ. A cette température, l'oxyde HD500-3H est le plus sélectif en alcool benzylique avec 90% alors que l'oxyde SG500-3H favorise le toluène avec une sélectivité de 54%.
- A 200°C, l'alcool benzylique qui est un produit de basse température de réaction résiste au traitement thermique et ne commence à apparaître qu'après 2 heures de réaction sur l'oxyde SG500-3H et 4 heures de réaction sur l'oxyde HD500-3H (Fig. IV.22). Le toluène est aussi présent dans le mélange réactionnel, il est majoritaire sur l'oxyde SG500-3H et il est de l'ordre de 40% sur HD500-3H. Sur ce dernier, nous constatons l'apparition du benzène dès le début de réaction puis tend à diminuer dès l'apparition de l'alcool benzylique.
- A 250°C, les deux oxydes deviennent stables dès le début de la réaction comparativement aux résultats obtenus entre 100°C et 200°C. A cette température, l'alcool benzylique a totalement disparut au profit du toluène et du benzène. Les résultats regroupés dans la figure IV.23 montrent que les deux oxydes favorisent le toluène au détriment du benzène avec une sélectivité de l'ordre de 99% et 93% sur les oxydes SG500-3H et HD500-3H respectivement.

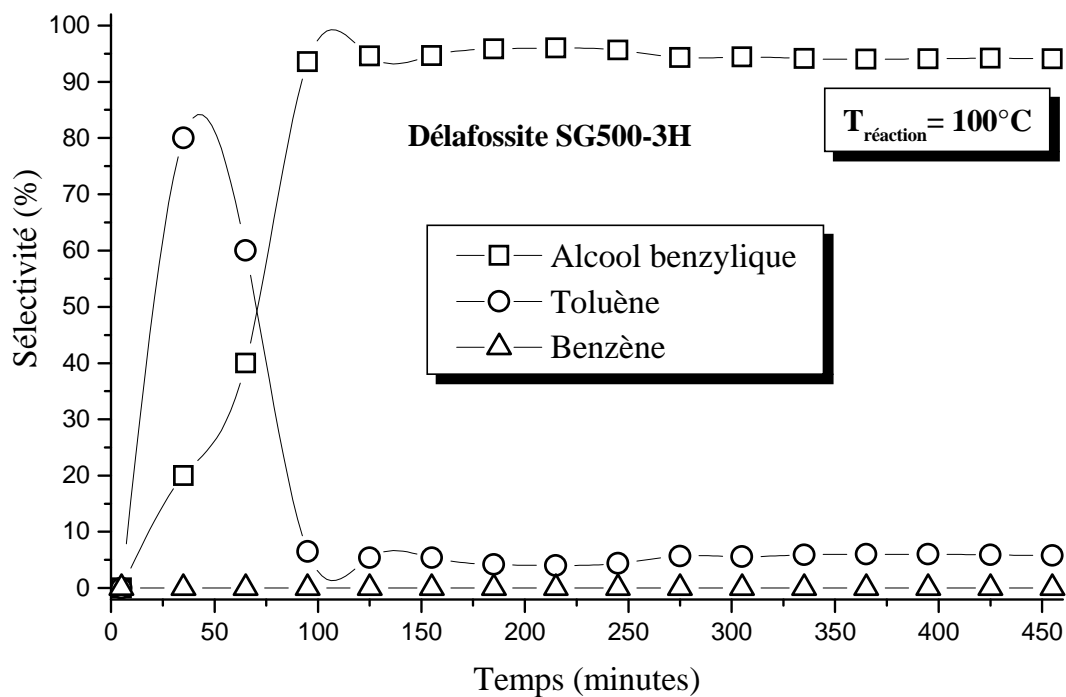
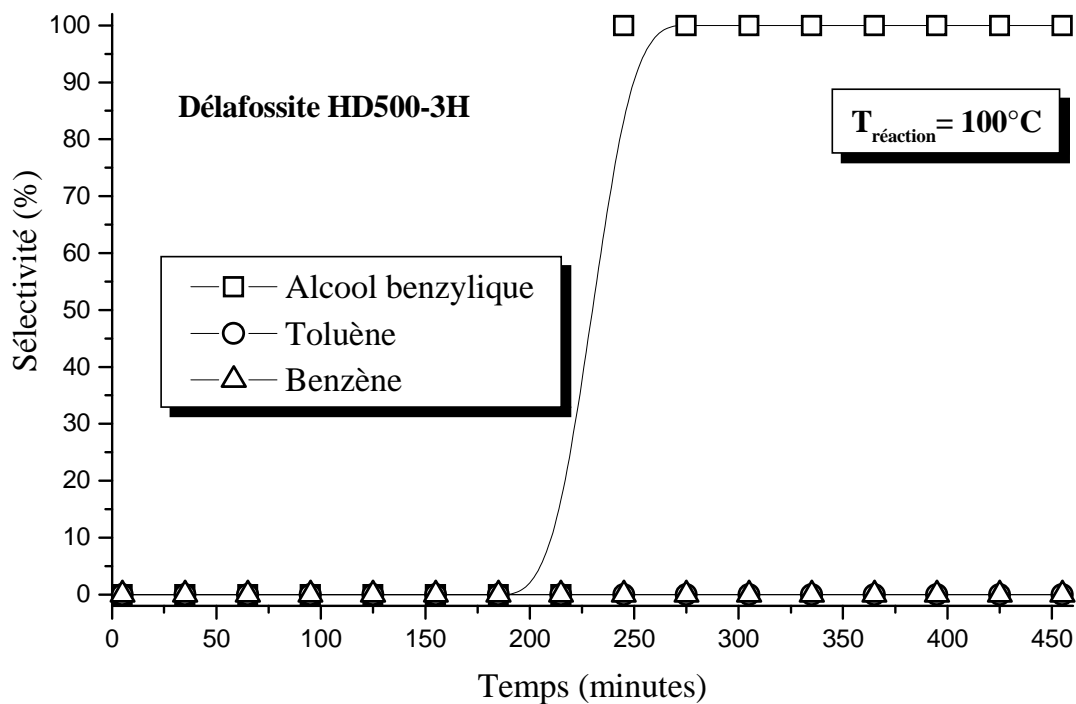


Figure IV.20 : Evolution de la sélectivité en fonction du temps de travail sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation. $T_{réaction} = 100^{\circ}C$

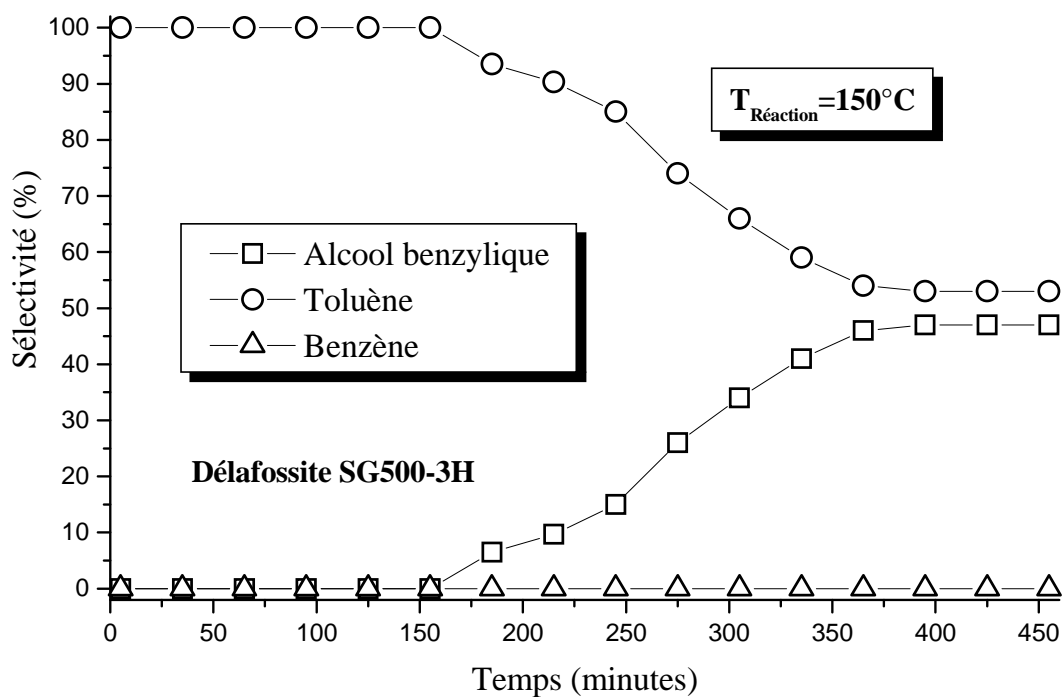
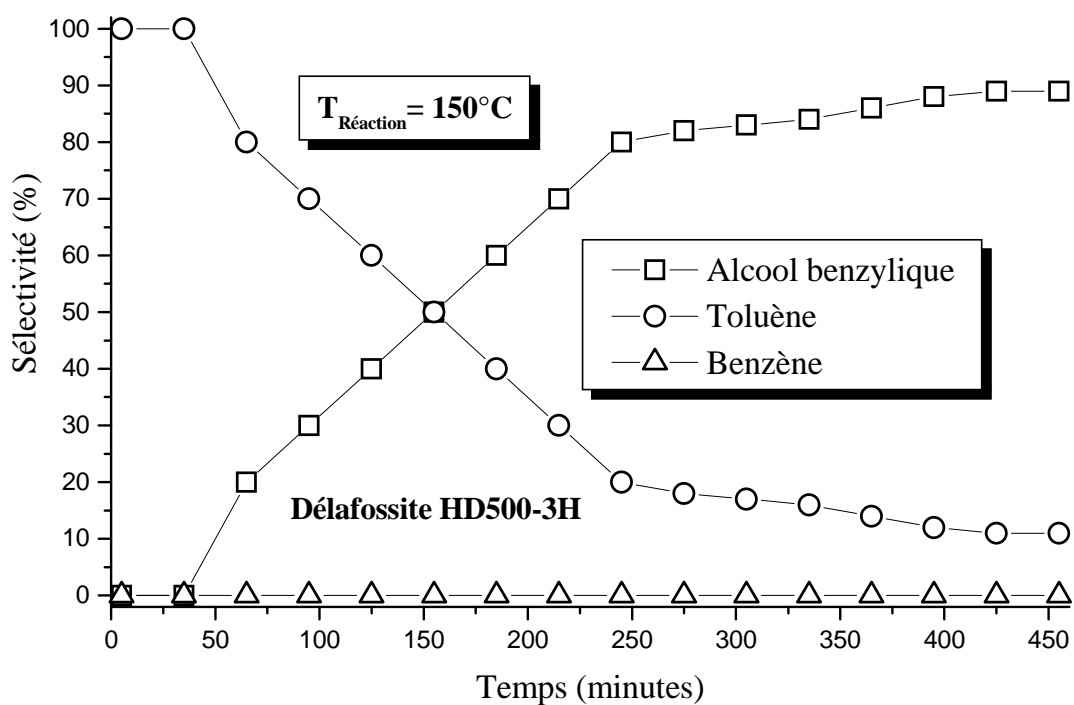


Figure IV.21 : Evolution de la sélectivité en fonction du temps de travail sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation. $T_{\text{réaction}} = 150^{\circ}\text{C}$

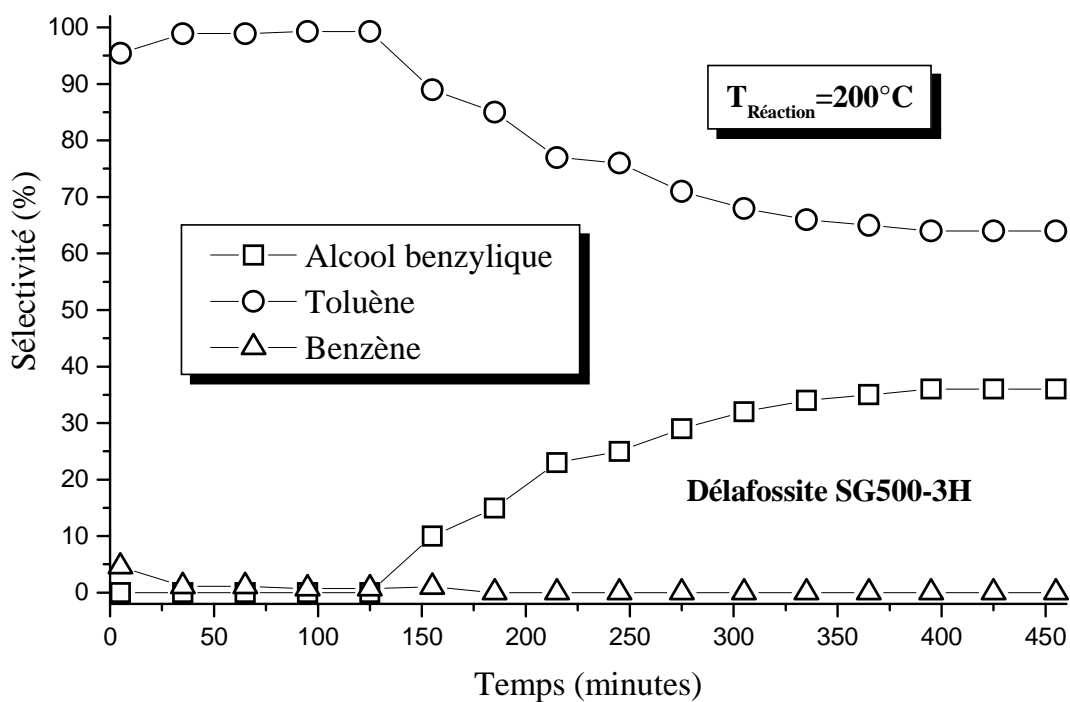
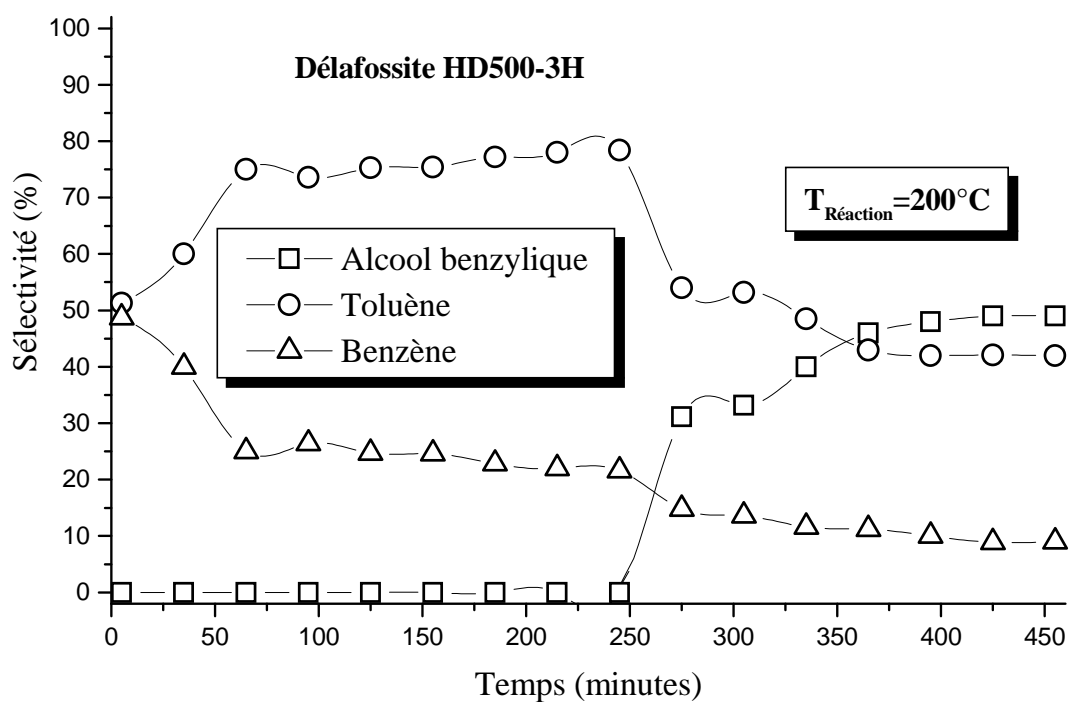


Figure IV.22 : Evolution de la sélectivité en fonction du temps de travail sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation. $T_{réaction} = 200^{\circ}C$

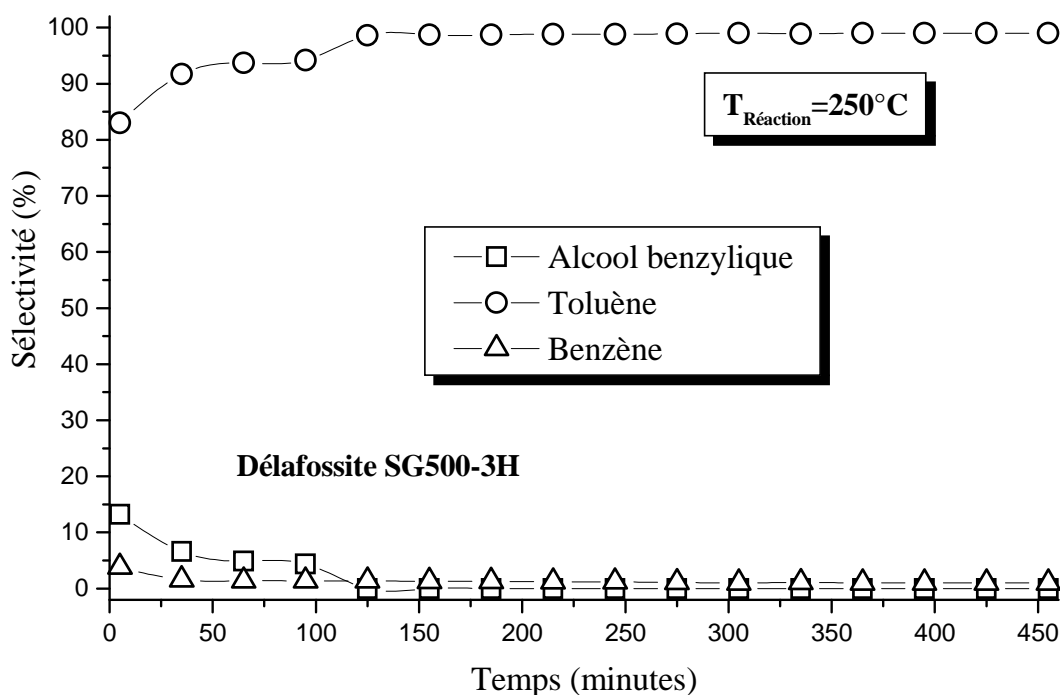
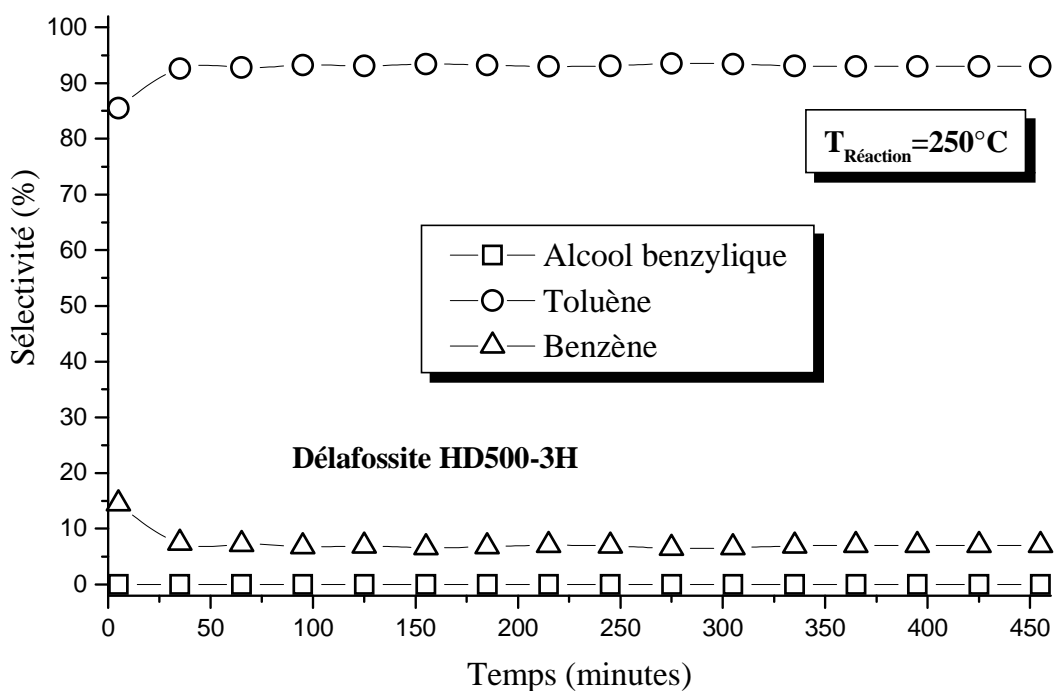


Figure IV.23 : Evolution de la sélectivité en fonction du temps de travail sur les oxydes préparés selon les deux modes de préparation. $T_{\text{réaction}} = 250^{\circ}\text{C}$

IV.2.3.1.2- Effet de la température de la réaction

La réaction de transformation du benzaldéhyde sous flux d'hydrogène et dans le domaine de température étudié (100-250°C) montre que la réactivité du benzaldéhyde augmente de façon régulière avec la température de réaction (Fig. IV.24). Sur l'oxyde HD500-3H, la conversion augmente faiblement entre 100°C et 200°C puis la vitesse de la réaction est multipliée par 4 pour passer de 20% à environ 08%. Contrairement à cet oxyde préparé par le mode hydrothermal, le catalyseur SG500-3H est le plus actif et la conversion croît régulièrement en fonction de la température pour former pratiquement une droite.

L'évolution des produits de réaction en fonction de la température montre que :

- **L'alcool benzylique** est produit sur les deux oxydes étudiés et l'augmentation de la température de réaction n'est pas du tout favorable à la formation de ce produit. Le maximum est obtenu à faible conversion du benzaldéhyde et à 100°C sur l'oxyde HD500-3H (100%) et au delà de cette température, l'alcool tend diminuer puis disparaît totalement à 250°C sur les deux oxydes.
- **Le toluène** est omni présent sous atmosphère d'hydrogène sur les deux oxydes. En effet, il se forme dès 100°C sur SG500-3H et 150°C sur HD500-3H. La sélectivité en toluène tend à augmenter avec l'élévation de la température de la réaction pour atteindre des valeurs maximales à 250°C. A cette température, l'oxyde synthétisé par la méthode sol-gel est le plus productif en toluène.
- **Le benzène** est toujours considéré comme étant un produit de haute température, il est obtenu à partir de 200°C sur l'oxyde HD500-3H et apparait à l'état sur l'oxyde SG500-3H à 250°C. L'analyse des résultats montre que même avec l'augmentation de température de réaction le benzène reste faible et limité. La sélectivité ne dépasse pas 9% sur l'oxyde HD500-3H et elle est de 1% sur l'oxyde SG500-3H. Enfin, on peut dire que les oxydes de type délafossite ne favorisent pas la formation du benzène en présence d'hydrogène dans le milieu réaction.

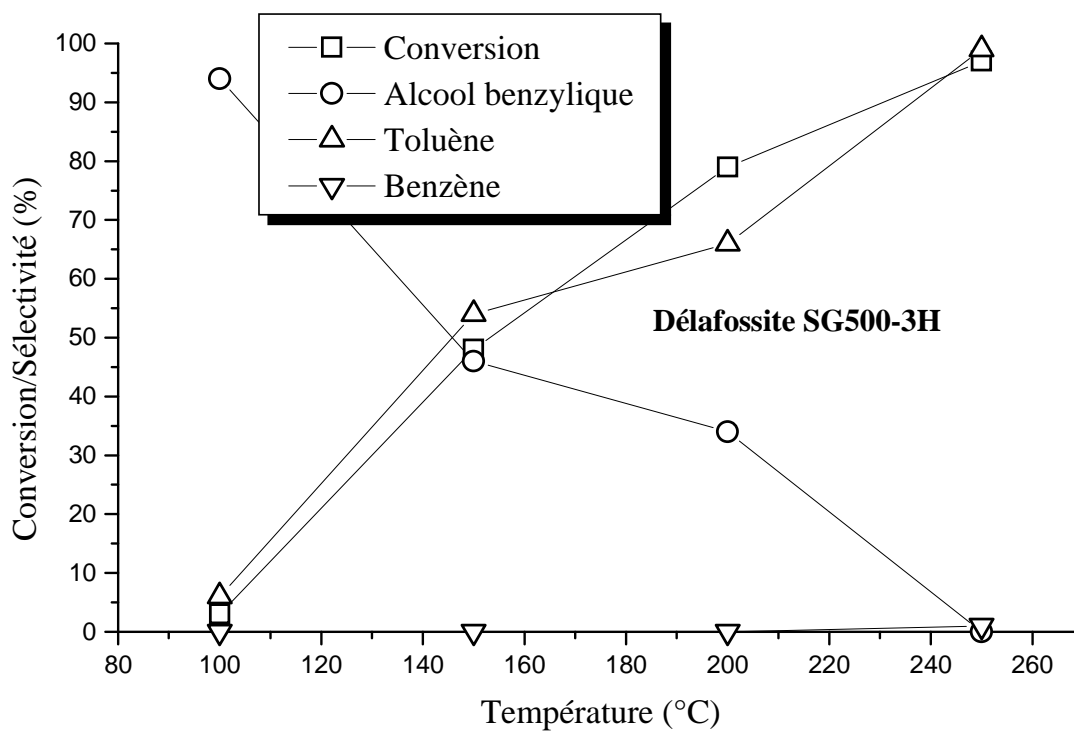
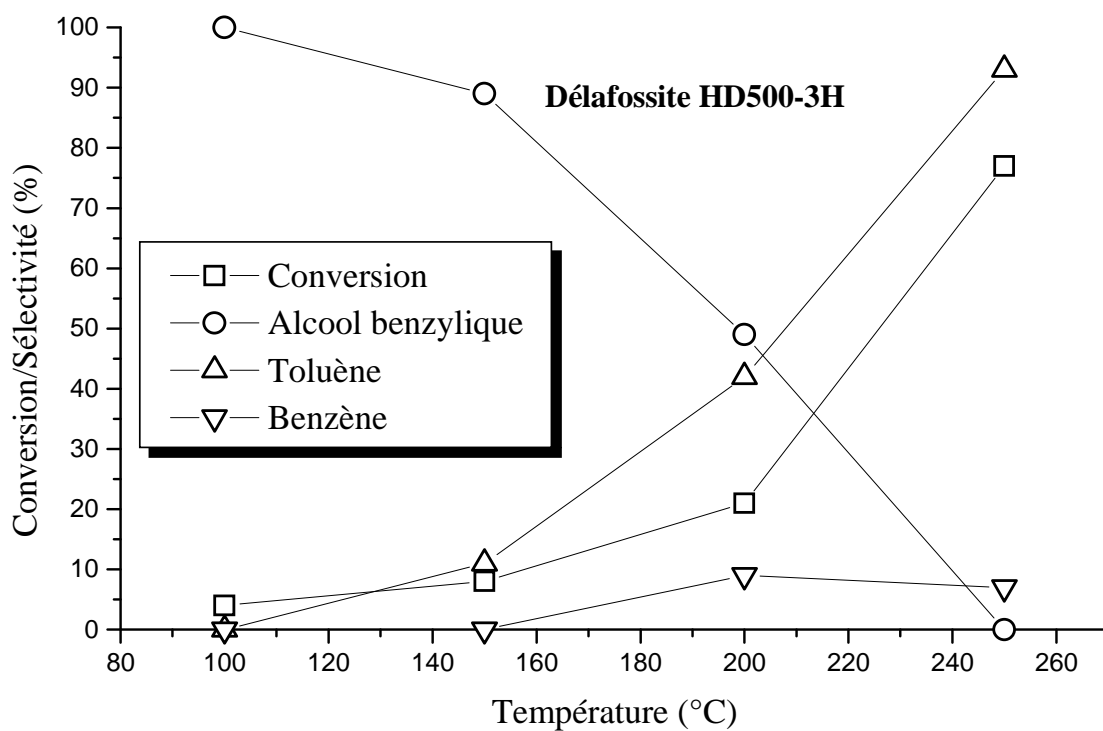


Figure IV.24 : Evolution de la conversion et de la sélectivité en fonction de la température de réaction sur les oxydes SG500-3H et HD500-3H respectivement.

IV.2.3.1.3- Effet de la méthode de préparation

Une étude comparative réalisée sur les deux modes de préparation (Hydrothermal et Sol-gel) montre que les résultats obtenus sont différents et qu'on observe un écart important de l'activité catalytique entre 150°C et 250°C et dans la distribution des produits de réaction. Sur les oxydes de type délafossite synthétisés (Fig. IV.6), on constate que :

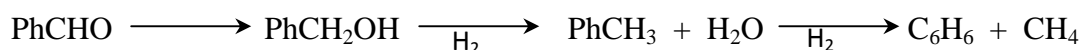
- Les résultats de conversion obtenus, sur les deux oxydes, en présence d'hydrogène sont beaucoup plus importants de ceux donnés après un traitement sous azote. Ce qui révèle la disponibilité des sites de la structure délafossite à dissocier l'hydrogène nécessaire pour la réduction de la fonction carbonyle du réactif.
- Même si la surface spécifique est faible, la structure hexagonale de la délafossite SG500-3H conduit à des meilleures conversions du benzaldéhyde et également à des sélectivités plus importantes en toluène. Ce résultat est probablement lié à la présence de petites particules d'oxyde formés qui est de l'ordre de 10 nm.
- L'augmentation de la taille des particules d'oxyde à 20 nm sur la délafossite HD500-3H a favorisé l'obtention de conversions moins importantes, mais a conduit à la formation de l'alcool benzylique avec des sélectivités plus importantes.

Tableau IV.6 : Effet de la méthode préparation sur la conversion et les sélectivités en produits.

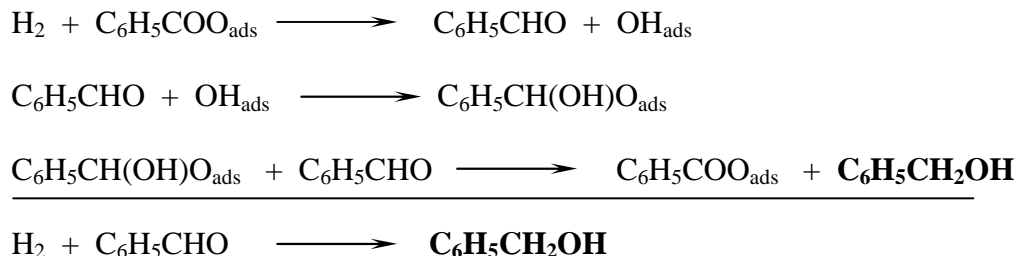
T (°C) réaction	Méthode sol-gel SG500-3H				Méthode hydrothermale HD500-3H			
	Conv %	Sel Alc %	Sel Tol %	Sel Ben %	Conv %	Sel Alc %	Sel Tol %	Sel Ben %
100	03	94	6	0	4	100	0	0
150	48	46	54	0	8	89	11	0
200	79	34	66	0	21	49	42	9
250	97	0	99	1	77	0	93	7

Sel Alc : Sélectivité en alcool benzylique ; Sel Tol : Sélectivité en toluène ; Sel Ben : Sélectivité en benzène.

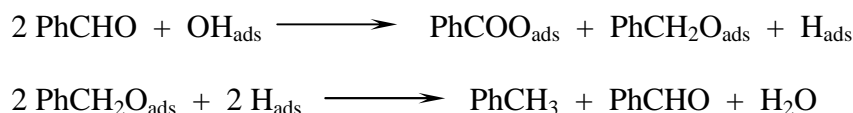
A la discussion des résultats, les oxydes synthétisés suivant les deux modes de préparation ont été capables de dissocier homolytiquement ou hétérolytiquement les molécules d'hydrogène [41] en formant des espèces hydrogène de surface, intermédiaires actives dans l'hydrogénation directe du benzaldéhyde en alcool benzylique [55,56]. La réaction peut se poursuivre pour donner du toluène et possiblement du benzène.



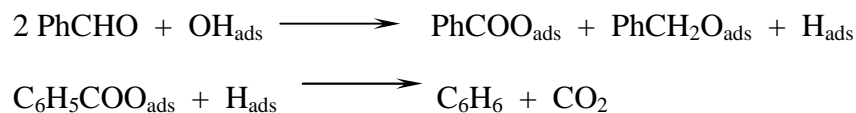
L'alcool benzylique est l'un des produits issu d'une hydrogénation directe du benzaldéhyde. Ce produit n'est formé qu'à basse température de réaction selon probablement le mécanisme suivant [thèse] :



L'augmentation de la température de réaction entraîne la diminution de l'alcool benzylique au profit du toluène. Ce résultat laisse penser que les espèces benzoxy responsables de la formation de l'alcool benzylique se dissocient sous l'effet thermique et, en présence d'hydrogène, en toluène par une réaction successive (proposition de pillai) [40] :



Sous atmosphère hydrogène, le benzène n'apparaît qu'à faible quantité et à haute température de réaction. La diminution de la formation d'alcool benzylique et du toluène suite à l'augmentation de la température de réaction laisse supposer que le facteur thermique influence favorablement la formation de ce produit selon une réaction successive : décomposition de certaines espèces adsorbées responsables de la formation de l'alcool benzylique et l'apparition du dioxyde de carbone dans le mélange réactionnel :



IV.3.4- Conclusion

La réduction du benzaldéhyde sur les oxydes métalliques de type délafossite conduit à la formation d'alcool benzylique, de toluène et de benzène. La nature des mécanismes intervenant dans ces réactions est liée à la nature de l'oxyde métallique.

En absence de dihydrogène, les oxydes délafossite conduisent à de très faibles conversions du benzaldéhyde. La différence dans la surface spécifique n'a pas contribué à l'amélioration de l'activité. L'inexistence d'alcool benzylique traduit l'absence d'hydroxyles basiques forts et de sites acides faibles.

En présence de dihydrogène, les oxydes délafossite facilitent la dissociation de l'hydrogène et conduit à l'amélioration de l'activité catalytique. L'hydrogénation directe de la fonction carbonyle apparaît comme le chemin le plus probable pour expliquer la formation de l'alcool benzylique et d'espèce alcoolate de surface.

Du point de vue sélectivité, les oxydes délafossite, suite à un traitement réducteur, font apparaître principalement de l'alcool benzylique alors que l'augmentation de la température conduit à la diminution du l'alcool au profit du toluène. D'une certaine façon, la nature du produit de réaction principal est donc caractéristique de la basicité ou de l'acidité de l'oxyde et le traitement réducteur génère des propriétés basiques.

Références bibliographiques :

- [1] Dietz W.A., J. Gaz. Chrom. 5 (1967) 86.
- [2] Saadi A., Thèse de Doctorat, USTHB (2004).
- [3] Chelighem B., Thèse de Doctorat, Université Paris VI, (1997).
- [4] Noller H., Rittier G., J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 80, 275, (1984).
- [5] Gevasini A., Fenyvesi J. et Auroux A., Catal. Lett., 43, 226, (1997).
- [6] Saadi A. Bettahar M.M., Rassoul Z., Stud. Surf. Sci. Catal., 130, 2261, (2000).
- [7] Haffad D., Chambellan A., Lavalley J.C., J. Mol. Catal. A, 168, 153, (2001).
- [9] Saadi A. Bettahar M.M. Merabti R. et Rassoul Z., 8^{ème} Jour. Alg. Catal., 26, (2002).
- [10] Haffad D., Kameswari U., Bettaha M.M., Chambellan A. et Lavalley J.C., J. Catal., 172, 91, (1997).
- [11] Borgna A., Sepulveda A., Magni S. et Apesteguia C., Stud. Surf. Sci. Catal., 130, 2624, (2000).
- [12] Ouqour A, Thèse de Doctorat, Lyon I, (1991).
- [13] Tanabe K., Misono H., Ono Y. et Hattori H., " New solids acids and bases ", Stud. Surf. Sci., 51, (1989).
- [14] Germain J.E., " Catalytic conversion of hydrocarbons " Academic Press, N. Y., (1969).
- [15] Sabatier P. et Maihl R., Ann. Chim. Et Phys., 20, 289, (1910).

- [16] Ai M., *J. Catal.*, 40, 318, (1975).
- [17] Luy J.L., Parrera J.M., *Appl. Catal.*, 26, 295, (1986).
- [18] Sohn J.R., Jang H.J., *J. Mol. Catal.*, 64, 349, (1991).
- [19] Youssef A.M., Ahmed A.I., Smara S.E., *Matter. Lett.*, 10 (4-5), 175, (1990).
- [20] Youssef A.M., Mostafa M.R., *Bull. Soc. Chem. France*, 5, 807, (1988).
- [21] Smara S.E., Youssef A.M., Ahmed A.I., *Bull. Soc. Chem. France*, 127, 174, (1990)
- [22] Aboulayt A., Thèse de Doctorat, Université de Caen, (1994).
- [23] Luy J.L., Parrera J.M., *Appl. Catal.*, 26, 295, (1986).
- [24] Sohn J.R., Jang H.J., *J. Mol. Catal.*, 64, 349, (1991).
- [25] Lahousse C., Aboulayt A., Maugé F., Bachelier J. et Lavalley J.C., *J. Mol. Catal.*, 84, 283, (1993).
- [26] Auroux A., Gervasini A., *J. Chem. Phys.*, 94, 6371, (1990).
- [27] Youssef A.M., Khalil A.L.B., Girgis B.S., *Appl. Catal., A. General*, 81, 1, (1992).
- [28] Kibby C.L. et Hall W.K., *J. Catal.*, 29, 144, (1973).
- [29] Rocchiccioli-Deltcheff C., Aouissi A., Bettahar M.M., Launay S. et Fournier M., *J. Catal.*, 164, 16, (1996).
- [30] Haffad D., Thèse de Doctorat, (1997).
- [31] Kaufmann A.J., Ruebush R.J., “ Proceedings of word conference on Oleochemicals into 21th centery ”, A.O.C.S., T.H. Applewhite Edit., 10-15, (1990).
- [32] Vollhardt K.P.C., “ Organic Chemistery ”, W.H.Freeman Edit., N.Y., (1987).
- [33] Deflin M., Eltanntawy I.M., Baravez M., *J. Catal.*, 54, 345, (1978).
- [34] Kuiper A.E.T., Medema J., Van Bokhoven J.J.G.M., *J. Catal.*, 29, 40, (1973).
- [35] Saadi A., Thèse de Magister, U.S.T.H.B, (1998).
- [36] Saadi A. Bettahar M.M., Rassoul Z., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130, 2261, (2000).
- [37] Keane M.A., *J. Mol. Catal. A : Chemical*, 118, 261, (1997).
- [38] Keane M.A., *J. Mol. Catal. A : Chemical*, 138, 197, (1999).
- [39] Benkmann M., Brand R., Frund A., Take T., *Heter. Catal. Fine Chem. III, Poitiers*, (1993).
- [40] Sreekumar R. et pillai C.N., *Catal.Lett.*,19, 281, (1993).
- [41] Saadi A., Merabti R., Rassoul Z. and Bettahar M. M. (2006) *J Mol Catal A: Chemical* 253:82
- [42] Merabti R., Saadi A., Rassoul Z., Bettahar M.M., *J. Soc. Alg Chim.* 16(1) (2006) 66
- [43] Hubault R., Daage M., Bonnelle J.P., *Appl.Catal.*, 22, 231, (1986).
- [44] Jalowiescki L., Wröbel G., Daage M., Bonnelle J.P., *Appl.Catal.*, 107, 375, (1987)

- [45] Bechara R., Wröbel G., Daage M., Bonnelle J.P., *Appl.Catal.*, 16, 15, (1985)
- [46] Daage M., Bonnelle J.P., *Appl.Catal.*, 16, 355, (1985)
- [47] Bali F., Wröbel G., Jalowiescki L., Bonnelle J.P., Bettahar M.M., *New J. Chem.*, 11, 715-720, (1987)
- [48] Siegel S., *J. Catal.*, 30, 139, (1973)
- [49] Amara M., Bettahar M.M., Gingembre L. et Olivier D., *Appl. Catal.*, 35, 153, (1987).
- [50] Hubault R. et Bonnelle J.P., Guisnet M. (Ed.), *Heter. Catal. And Fine Chem.*, Elsevier, Amsterdam, 287, (1991).
- [51] Hubault R., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 46, 25, (1992).
- [52] Jenck J., Germain J.E., *J.Catal.*, 65, 141, (1980)
- [53] Hubault R., Bonnelle J.P., *J.Mol.Catal.*, 55, 170, (1989).
- [54] Vannice M.A., Poondi D., *J. Catal.*, 169, 166, (1997).
- [55] Busca G., Lamotte J., Lavalley J.C. et Lorenzelli V., *J.Amer.Chem.Soc.*, 209 (17), 5197, (1987).
- [56] Merabti R., Bachari K., Halliche D., Rassoul Z. Saadi A., *Reac. Kinet. Mech. Catal.* 101 (2010) 195.

Conclusion Générale

Le présent travail a été développé pour étudier l'influence des propriétés physico-chimiques des oxydes métalliques de type délafossite sur leurs propriétés catalytiques. Pour cela, les solides synthétisés ont été testés dans deux réactions modèles : l'oxydation de l'isopropanol et la réduction du benzaldéhyde.

Les oxydes de structure délafossite, qui ont pour formule CuAlO_2 , ont été synthétisés via deux modes de préparation : le mode hydrothermal et le mode sol-gel. Une attention très particulière a été apportée aux méthodes de préparation des catalyseurs et aux caractérisations physiques des solides préparés. Les résultats obtenus ont montré que :

- L'analyse structurale par diffraction des rayons X, confirme l'obtention de la structure délafossite, par la présence de pics caractéristiques. Le solide préparé en mode hydrothermal est bien cristallisé contrairement à celui obtenu par le mode sol-gel. Dans les conditions de préparation utilisées, le **mode hydrothermal** conduit à la structure **rhomboédrique** avec des tailles de particules de l'ordre de **25 nm**, alors que le mode **sol-gel** favorise l'obtention de la structure **hexagonale** dont la taille des cristallites tourne autour de **10 nm**. Sur l'oxyde préparé par le mode sol-gel, l'augmentation de la température de calcination accroît le degré de cristallinité alors que sur les oxydes préparés par le mode hydrothermal HD400-3H et HD400-5H, l'augmentation de la durée de calcination, conduit à la diminution de la phase cuprite dans le solide mais contribue à la diminution de l'aire spécifique à cause de phénomène de frittage.
- L'isotherme d'adsorption-désorption obtenu par la méthode GJH montre qu'elle est de type IV sur l'oxyde rhomboédrique HD500-3H, caractéristique d'un solide mésoporeux ainsi que la présence d'une seule étape de condensation capillaire, avec une boucle d'hystérésis de type H2, indiquant la présence des mésopores uniformes. Pour le système hexagonal SG500-3H, l'isotherme obtenue est de type II indiquant une forte présence de mésopores mais aussi de macropores par l'apparition d'une boucle d'hystérésis de type H3, à deux condensations capillaires.
- Les surfaces spécifiques, déterminées par la méthode BET, montrent que l'aire spécifique de la délafossite préparée en mode hydrothermal, est beaucoup plus importante que celle préparée en mode sol-gel avec un volume total deux fois plus élevé. En effet, elle est d'environ $132 \text{ m}^2/\text{g}$ avec un diamètre des pores de 71 \AA , contre $22 \text{ m}^2/\text{g}$ et 144 \AA respectivement.

- L'analyse par microscopie électronique à balayage, confirme les résultats obtenus par DRX et révèle une différence dans la morphologie des deux structures cristallines avec la présence des particules de taille distinct. L'analyse par EDX révèle l'absence de tout corps étranger autre que Cu, Al, O qui rentrent dans la composition de la délafossite. Ce résultat fait ressortir la pureté des solides synthétisés. L'analyse locale nous donne des compositions chimiques correspondantes typiquement à la phase CuAlO_2 .
- La spectroscopie infrarouge, a confirmé la formation de la phase CuAlO_2 pure. Ainsi, les pics d'absorption observés à 526 et 565 cm^{-1} , correspondent aux vibrations de valence de la liaison Cu-O. Les pics fins à 1384 - 1385 cm^{-1} , correspondent aux élongations (étirements) de la liaison O-Cu-O. Les autres pics d'absorption observés à : 457 , 630 , 758 et 798 cm^{-1} , correspondent aux vibrations et aux élongations (étirements) de la liaison Al-O, dans les sites octaédriques AlO_6 .

Du point de vue propriétés catalytiques, les caractérisations chimiques réalisées sur les oxydes délafossite, en utilisant les réactions citées précédemment, apportent d'intéressantes informations sur l'état de la surface catalytique, les propriétés acido-basiques et les propriétés d'adsorption et de transformation de ces deux molécules sondes :

- L'étude de la réaction d'oxydation de l'isopropanol sur les délafossites sous atmosphère neutre, a révélé l'existence de plusieurs mécanismes réactionnels. Les résultats ont montré que les oxydes synthétisés par les deux modes de préparation sont favorables à la formation de l'acétone dans tout le domaine de température étudié. La formation de ce produit, se conçoit par la réaction de déshydrogénation favorisée par une surface basique.
- A haute température de réaction, l'apparition de l'acétone avec des sélectivités importantes suggère également une corrélation entre la formation de ce produit et le caractère oxydo-réducteur (redox) de la surface des solides. La réaction de déshydratation, explique la formation de propène et du diisopropyléther, et les faibles sélectivités obtenues dans tout le domaine de température sont dues essentiellement à une faible présence des sites acides de Brönsted ou de Lewis à la surface des délafossites.
- La labilité des oxygènes de surface, influencent nettement la proportion acétone/propène. Le caractère nucléophile ou électrophile de la surface, peut se traduire par une attaque basique ou acide et /ou un transfert de paires d'électrons. La molécule d'isopropanol, réagit dès lors comme un acide ou une base respectivement.

La réaction de réduction du benzaldéhyde sur les oxydes délafossite a été réalisée en absence et en présence d'atmosphère réductrice en utilisant un flux d'hydrogène. Cette réaction conduit à la formation de l'alcool benzylique, du toluène et du benzène.

- Sous absence de toute source d'hydrogène dans le mélange réactionnel, les conversions obtenus sont très faibles voir même négligeable en catalyse. Dans le domaine de température étudié, l'activité catalytique diminue régulièrement en fonction du temps de travail et le régime stationnaire n'est atteint qu'au bout d'un certains nombre d'heures.
- Les conditions expérimentales, avec lesquelles la transformation du benzaldéhyde fut réalisée sur les délafossites CuAlO_2 , ne favorisent pas la formation de l'alcool benzylique. Le benzène et le toluène, sont obtenus dans de faibles proportions sur les deux structures délafossites étudiées.
- Sous flux réducteur (dihydrogène), la transformation du benzaldéhyde s'avère catalytique et les oxydes deviennent beaucoup plus actifs. Ce résultat explique la facilitation de la surface des oxydes délafossite à dissocier l'hydrogène de la réaction et l'hydrogénation directe de la fonction carbonyle apparaît comme étant le chemin réactionnel le plus probable, pour expliquer la formation des produits notamment l'alcool benzylique. Ceci, par une intervention directe des espèces de surface, provenant de la dissociation du l'hydrogène de la réaction.
- Sur les délafossites synthétisées, l'obtention d'une conversion importante du benzaldéhyde en toluène, a lieu au détriment de la formation de l'alcool benzylique. Ce résultat, suppose que la formation du toluène est probablement issue d'une protonation de la fonction (O-H), de l'alcool benzylique adsorbé sur un site acide de Brönsted, suivie d'une hydrogénolyse de l'espèce protonée du site adjacent.
- Le benzène est très faiblement produit et sa sélectivité reste limitée avec l'augmentation de la température de réaction. Cependant, l'examen de l'évolution de la sélectivité en toluène et du benzène en fonction du temps a montré que ces produits se forment avec des mécanismes différents. Ce qui nous laisse donc suggérer l'intervention probable des propriétés oxydo-réductrices de la surface au niveau du schéma réactionnel.

Les valeurs cristallographiques propres à CuAlO₂, HD500-3H préparé en mode hydrothermal.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{hkl}</i>	2θ°	Intensité (I%)
1	0	1	2,44740	36,690	100,00
0	1	2	2,37500	37,851	88,46
0	0	9	1,88240	48,311	30,77
1	1	0	1,42850	65,263	29,23
0	0	12	1,41200	66,123	29,23
1	1	3	1,38520	67,572	27,69
0	0	6	2,82290	31,671	26,92
0	1	8	1,60860	57,222	23,07
0	1	5	2,00285	46,163	19,23
1	0	7	1,73030	52,870	19,23
1	1	6	1,27480	74,350	19,23
2	0	5	1,16496	82,787	17,69

Les valeurs cristallographiques propres à CuAlO₂ SG500-3H, préparé en mode sol-gel.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d_{hkl}</i>	2θ°	Intensité (I%)
1	0	0	2,47510	36,266	100,00
1	0	2	2,26688	39,730	77,77
0	0	8	1,41163	66,142	54,44
1	0	4	1,86115	48,898	52,22
1	0	6	1,49819	61,882	52,22
1	0	5	1,66837	54,995	50,00