

Faculté des bioingénieurs

# L'effet de l'acétate de manganèse(III) sur la synthèse d'oxydes métalliques par plasma glidarc à air humide

Auteur : Caroline Dumortier

Encadrante : Fanny Hanon

Promoteur(s) : Prof. Eric M. Gaigneaux (UCL/IMCN/MOST)

Lecteur(s) : Prof. Damien Debecker (UCL/IMCN/MOST)

Prof. Michel Devillers (UCL/IMCN/MOST)

Année académique 2021-2022

Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Bioingénieur : chimie et bio-industries



# Remerciements

En préambule, je tiens à remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu échanger et qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Je voudrais dans un premier temps remercier mon promoteur, le Professeur Eric Gaigneaux pour sa supervision éclairée tout au long de la rédaction de ce mémoire, ainsi que François Devred pour sa contribution au bon déroulement de ce mémoire. J'aimerais également remercier le Professeur Damien Debecker et le Professeur Michel Devillers pour le temps consacré à la lecture de ce mémoire et leur présence à ma défense orale en tant que membres du jury.

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier Fanny Hanon pour m'avoir guidée, épaulée et rassurée tout au long de ce mémoire grâce à son dévouement et sa passion pour le plasma glidarc.



# Abstract

L'utilisation du plasma glidarc s'inscrit comme une nouvelle méthode de synthèse de catalyseurs prometteuse grâce à son nombre réduit d'étapes polluantes et coûteuses. Celle-ci présente néanmoins encore quelques défis à relever étant donné du nombre de facteurs influençant le type de solide obtenu. Ce mémoire a pour but d'exploiter l'acétate de manganèse(III) comme nouvel outil d'aide à la synthèse de catalyseurs de types oxydes métalliques par plasma d'arc glissant à partir de précurseurs de Mn, Fe, Bi, Al et Mo. Cet outil s'est montré prometteur dans la synthèse de certains types d'oxydes pour lesquels leur activité catalytique (oxydation totale du benzène) s'est améliorée lorsqu'ils ont été synthétisés en présence de cet acétate. Dans un second temps, d'autres types d'acétates ont été testés dans la synthèse de l'oxyde de fer à partir de sel de Mohr afin de mieux comprendre l'origine des effets de l'acétate de manganèse(III).

L'ajout d'acétate de manganèse(III) aux solutions de précurseurs de sel de Mohr, de  $\text{KMnO}_4$  et d'heptamolybdate d'ammonium s'est avéré concluant. En effet, ceci a permis de synthétiser des oxydes simples de Fe et de Mn dont l'activité catalytique s'est améliorée comparativement à une méthode de synthèse par plasma glidarc n'utilisant pas l'addition d'acétate de manganèse(III). Dans le cas de l'heptamolybdate d'ammonium, l'ajout de l'acétate de manganèse(III) a permis de former un oxyde mixte de type Mn-Mo alors qu'aucun précipité n'est habituellement obtenu en son absence. Dans le cas des précurseurs de Bi et d'Al, l'ajout de l'acétate de manganèse(III) a permis de générer un précipité là où ce n'était pas le cas en son absence. Cependant, les produits obtenus à l'aide d'un simple mélange de ces mêmes précurseurs en présence d'acétate de manganèse(III) sans exposition au plasma ont montré une meilleure activité catalytique que ceux obtenus lors de leur exposition au plasma glidarc. L'ajout de l'acétate de manganèse(III) n'est donc pas un outil pertinent dans la synthèse de ces oxydes à partir des précurseurs considérés.

Des hypothèses expliquant le mécanisme de réaction entre l'acétate de manganèse(III) et les précurseurs considérés ont été avancées. Il a été suggéré que l'acétate de manganèse(III), grâce à sa structure de complexe, diminue les interactions entre les précurseurs et les espèces qui interfèrent avec la réaction de formation des oxydes métalliques. Ceci suggère que l'utilisation de l'acétate de manganèse(III) comme outil d'aide à la synthèse d'oxydes permet de favoriser la formation de solides possédant une plus grande quantité de phase d'intérêt, augmentant ainsi l'activité catalytique de ceux-ci. Cette découverte rend dès lors la méthode de synthèse de catalyseurs par plasma glidarc d'autant plus prometteuse.

# Abréviations

- DRX : diffractométrie des rayons X
- EDX : analyse dispersive en énergie
- ETL : équilibre thermodynamique local
- MEB : microscope électronique à balayage
- XPS : spectrométrie photoélectronique à rayons X
- Al :  $\text{Al(OH)(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Al(acétate) :  $\text{Al(OH)(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Bi :  $\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Fe(Mohr) : Sel de Mohr  $((\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$
- $\text{Fe(NO}_3)_3$  :  $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- Mn : acétate de manganèse(III)  $((\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Mo :  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Na :  $\text{CH}_3\text{COONa}$
- Zr :  $\text{Zr(CH}_3\text{COO)}_2$
- PD : post-décharge

# Table des matières

Remerciements .....	I
Abstract .....	III
Abréviations .....	IV
Table des matières .....	V
<b>I. Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>I.1 Contexte d'étude : l'intérêt de la catalyse .....</b>	<b>2</b>
<b>I.2 Revue de littérature .....</b>	<b>2</b>
I.2.1 Les catalyseurs hétérogènes .....	2
I.2.2 Les méthodes « classiques » de synthèse de catalyseurs hétérogènes massiques .....	3
I.2.2.1 Les transformations thermiques .....	3
I.2.2.2 Le procédé sol-gel .....	3
I.2.2.3 La précipitation en phase aqueuse .....	4
I.2.2.4 Autres méthodes .....	4
I.2.3 Le plasma glidarc .....	4
I.2.3.1 Introduction .....	4
I.2.3.2 Obtention du plasma en laboratoire .....	5
I.2.3.3 Principaux types de plasma .....	5
I.2.3.3.1 Les plasmas chauds ou « thermiques » .....	6
I.2.3.3.2 Les plasmas froids ou « non-thermiques » .....	6
I.2.3.3.3 Les plasmas tièdes ou plasmas « trempés » .....	6
I.2.3.4 Le plasma à arc glissant ou « glidarc » .....	7
I.2.3.5 Les réactions chimiques au cœur du plasma glidarc à air humide .....	8
I.2.3.6 Utilisation industrielle du plasma glidarc .....	9
I.2.3.7 Avantages et désavantages du plasma glidarc par rapport aux autres types de plasma .....	10
I.2.3.7.1 Avantages de l'utilisation du plasma glidarc par rapport aux autres types de plasma .....	10
I.2.3.7.2 Désavantages de l'utilisation du plasma glidarc par rapport aux autres types de plasma .....	11
I.2.3.7.3 Défis rencontrés dans l'utilisation du plasma glidarc .....	11
I.2.3.8 L'utilisation de l'acétate de manganèse(III) pour la synthèse de catalyseurs par plasma glidarc ...	12
I.2.3.8.1 Observations des effets de l'acétate de manganèse(III) .....	12
I.2.3.8.2 Hypothèses sur l'effet de l'acétate de manganèse(III) .....	14
<b>I.3 But de ce mémoire .....</b>	<b>14</b>
<b>I.4 Stratégie .....</b>	<b>14</b>
<b>II. Matériel et méthodes .....</b>	<b>17</b>
<b>I.5 Matériel .....</b>	<b>18</b>
I.5.1 Les précurseurs .....	18
<b>I.6 Méthode .....</b>	<b>18</b>
I.6.1 Synthèse des catalyseurs .....	18
I.6.1.1 Préparation de la solution .....	18
I.6.1.1.1 Mélanges acétate de manganèse(III) – précurseur d'intérêt .....	19
I.6.1.1.2 Mélanges entre différents types d'acétate et le $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	19
I.6.1.2 Exposition au plasma glidarc .....	20
I.6.1.3 Centrifugation .....	21
I.6.1.4 Lavage .....	21
I.6.1.5 Séchage, calcination et broyage .....	21
I.6.2 Caractérisations .....	22
I.6.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	22
I.6.2.2 Spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS) .....	24
I.6.2.3 Détermination de la surface spécifique par physisorption d'azote grâce à la méthode BET .....	25

1.6.2.2	Spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS).....	24
1.6.2.3	Détermination de la surface spécifique par physisorption d'azote grâce à la méthode BET .....	25
1.6.2.4	Microscope électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDX).....	26
1.6.2.5	Tests catalytiques.....	27
<b>III.</b>	<b>Résultats et discussion.....</b>	<b>29</b>
<b>III.1</b>	<b>Les mélanges entre l'acétate de manganèse(III) et un précurseur capable de précipiter seul sous l'influence du plasma .....</b>	<b>30</b>
III.1.1	Sel de Mohr .....	30
III.1.1.1	Résultats.....	30
III.1.1.1.1	Masses synthétisées et pH mesurés .....	30
III.1.1.1.2	DRX.....	31
III.1.1.1.3	XPS.....	31
III.1.1.1.4	EDX.....	32
III.1.1.1.5	Physisorption d'azote .....	32
III.1.1.1.6	Test catalytique.....	33
III.1.1.2	Discussion.....	34
III.1.1.2.1	Identification des composés synthétisés .....	34
III.1.1.2.2	Analyse de l'activité catalytique des composés obtenus.....	39
III.1.1.2.3	Conclusion sur l'effet de l'acétate de manganèse(III) sur la synthèse d'hématite à partir de sel de Mohr .....	39
III.1.2	KMnO <sub>4</sub> .....	39
III.1.2.1	Résultats.....	39
III.1.2.1.1	Masses synthétisées et pH mesurés .....	39
III.1.2.1.2	DRX.....	40
III.1.2.1.3	XPS.....	40
III.1.2.1.4	Physisorption d'azote .....	41
III.1.2.1.5	Tests catalytiques.....	42
III.1.2.2	Discussion.....	43
III.1.2.2.1	Identification des composés synthétisés .....	43
III.1.2.2.2	Analyse de l'activité catalytique des composés obtenus.....	45
III.1.2.2.3	Discussion sur l'effet de synergie entre KMnO <sub>4</sub> et l'acétate de manganèse .....	45
<b>III.2</b>	<b>Les mélanges entre l'acétate de manganèse(III) et un précurseur incapable de précipiter seul sous l'influence du plasma.....</b>	<b>45</b>
III.2.1	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O.....	46
III.2.1.1	Résultats.....	46
III.2.1.1.1	Masses synthétisées et pH mesurés .....	46
III.2.1.1.2	DRX.....	46
III.2.1.1.3	XPS.....	47
III.2.1.1.4	EDX.....	47
III.2.1.1.5	Physisorption d'azote .....	48
III.2.1.1.6	Tests catalytiques.....	48
III.2.1.1	Discussion.....	49
III.2.1.1.1	Identification des composés synthétisés.....	49
III.2.1.1.2	Analyse de l'activité catalytique des composés obtenus.....	52
III.2.1.1.3	Conclusion sur l'effet de l'acétate de manganèse sur la synthèse d'oxyde à partir de Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O .....	53
III.2.2	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O.....	54
III.2.2.1	Résultats.....	54
III.2.2.1.1	Masses synthétisées et pH mesurés .....	54
III.2.2.1.2	DRX.....	54
III.2.2.1.3	XPS.....	55
III.2.2.1.4	Physisorption d'azote .....	55
III.2.2.2	Discussion.....	56
III.2.2.2.1	Identification des composés synthétisés.....	56



III.2.3	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O.....	57
III.2.3.1	Résultats.....	57
III.2.3.1.1	Masses synthétisées et pH mesurés .....	57
III.2.3.1.2	DRX.....	57
III.2.3.1.3	XPS.....	58
III.2.3.1.4	EDX.....	58
III.2.3.1.5	Physisorption d'azote .....	59
III.2.3.1.6	Test catalytique.....	59
III.2.3.1	Discussion.....	60
III.2.3.1.1	Identification des composés synthétisés.....	62
III.2.3.1.2	Analyse de l'activité catalytique des composés obtenus.....	62
III.2.3.1.3	Conclusion sur l'effet de l'acétate de manganèse sur la synthèse d'oxyde à partir de (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O .....	62
III.2.4	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O.....	63
III.2.4.1	Résultats.....	63
III.2.4.1.1	Masses synthétisées et pH mesurés .....	63
III.2.4.1.2	DRX.....	63
III.2.4.1.3	XPS.....	64
III.2.4.1.4	EDX.....	65
III.2.4.1.5	Physisorption d'azote .....	65
III.2.4.1.6	Test catalytique.....	65
III.2.4.1	Discussion.....	66
III.2.4.1.1	Identification des composés obtenus .....	66
III.2.4.1.2	Activité catalytique des composés obtenus .....	68
<b>III.3</b>	<b>Les mélanges entre les différents acétates et le sel de Mohr .....</b>	<b>68</b>
III.3.1	Résultats .....	68
III.3.1.1	Masses synthétisées et pH mesurés .....	68
III.3.1.2	DRX .....	69
III.3.1.3	XPS .....	70
III.3.1.4	EDX .....	71
III.3.1.5	Adsorption d'azote.....	72
III.3.1.6	Test catalytique .....	72
III.3.1	Discussion .....	73
III.3.1.1.1	Comparaison des résultats obtenus en XPS et EDX .....	73
III.3.1.1.2	Analyse de l'activité catalytique des composés obtenus.....	73
III.3.1.1.3	Discussion sur l'effet de l'acétate ou du métal.....	74
<b>IV.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>75</b>
IV.1	Conclusion générale.....	76
IV.2	Perspectives .....	77
<b>V.</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>79</b>
<b>VI.</b>	<b>Annexes.....</b>	<b>85</b>



# **I. Introduction**

---

## **I.1 Contexte d'étude : l'intérêt de la catalyse**

La catalyse est un acteur important au bon fonctionnement de la vie moderne grâce notamment à son utilisation dans la décontamination de sols industrialisés, la revalorisation du CO<sub>2</sub> ou encore dans la décomposition des composés volatiles dangereux utilisés en industrie. La catalyse est également utilisée pour la synthèse de nombreux composés chimiques [1, 2].

Le terme « catalyse » a été proposé pour la première fois par le chimiste suédois Jöns Jakob Berzelius en 1835. Il s'agit d'une adaptation du mot grec « κατάλυσις » signifiant dissolution, décomposition [3, 4]. Berzelius a défini la catalyse comme « La propriété d'exercer sur un autre corps, une action qui est très différente de l'affinité chimique. Par ce moyen, elle produit la décomposition de ces corps et forme un nouveau composé, sans que le catalyseur n'entre dans sa composition » [3]. En d'autres termes, le catalyseur permet d'agir sur la vitesse d'approche d'une position d'équilibre thermodynamiquement possible sans avoir un impact sur le rendement de la réaction [5]. De plus, étant donné que le catalyseur n'entre pas dans la composition finale du produit obtenu, celui-ci se retrouve inchangé en fin de réaction [6].

Les catalyseurs sont communément divisés en trois catégories : hétérogènes, homogènes et enzymatiques. Les catalyseurs hétérogènes, généralement solides, opèrent dans une phase différente de celle des réactifs, présents sous forme liquide ou gazeuse. À l'inverse, les catalyseurs homogènes opèrent dans la même phase que les réactifs. Enfin, les catalyseurs enzymatiques sont des protéines spécialisées où la partie chimiquement active ne représente qu'une part de la protéine [1].

## **I.2 Revue de littérature**

### **I.2.1 Les catalyseurs hétérogènes**

L'intérêt des catalyseurs hétérogènes est qu'ils peuvent être facilement séparés des réactifs et des produits. Il s'agit d'une caractéristique importante qui est l'une des principales raisons pour laquelle les industries travaillant avec de grands volumes de produit préfèrent les catalyseurs hétérogènes aux catalyseurs homogènes [1, 5].

Les réactions de catalyse s'opèrent à la surface du matériau. C'est pour cette raison que les matériaux utilisés comme catalyseurs hétérogènes sont souvent extrêmement poreux et ont donc une très grande surface spécifique [1].

Les catalyseurs hétérogènes peuvent être classés en 3 catégories principales : les catalyseurs massiques, supportés et malaxés-agglomérés. Les catalyseurs synthétisés dans ce mémoire sont de type massique. Ceux-ci sont donc uniquement constitués de substances actives [7,8].

Il est aussi possible de classer les catalyseurs en tant que conducteurs (métaux), semiconducteurs (oxydes et sulfures) ou isolants (zéolithes, oxydes métalliques,...) [8, 9].

Les catalyseurs abordés dans ce mémoire sont des oxydes métalliques simples et mixtes. Un oxyde simple est formé d'une combinaison entre un atome d'oxygène et de métal. À l'inverse, un oxyde mixte est un oxyde contenant des cations de plus d'un élément chimique ou des cations d'un même élément mais présents sous différents étages d'oxydation [9, 10].

Les oxydes métalliques simples et mixtes sont utilisés pour catalyser des réactions d'oxydation totale et partielle. Les réactions d'oxydation totale, telle que la combustion, utilisent, par exemple, du  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{CuMnO}_2$ ,  $\text{CoFeO}_x$ ,... [7]. Les réactions d'oxydation partielle utilisent des catalyseurs de type pyrophosphate de vanadyl (VPO),  $\text{MoVTaNb-O}$ ,... . Celles-ci sont utilisées pour synthétiser 25% des produits chimiques mondialement produits (alcools, aldéhydes, acides,...) [9].

## **1.2.2 Les méthodes « classiques » de synthèse de catalyseurs hétérogènes massiques**

Il existe bon nombre de méthodes de synthèses des catalyseurs hétérogènes. Comme dit précédemment, les catalyseurs synthétisés dans le cadre de ce mémoire sont des oxydes métalliques massiques simples et mixtes. Les méthodes de synthèse les plus conventionnelles de ces types de catalyseurs sont décrites ci-dessous.

### ***1.2.2.1 Les transformations thermiques***

Un moyen rudimentaire utilisé pour préparer des catalyseurs hétérogènes est de calciner sous air un précurseur commercial provenant d'une ressource naturelle. Cela s'appelle la décomposition thermique [9, 10].

Cette technique, bien que facile à mettre en œuvre, présente quelques désavantages comme l'éventuelle présence d'impuretés dans le catalyseur synthétisé, la difficulté à contrôler les propriétés de texture ou encore la difficulté à synthétiser une phase autre que celle étant la plus stable pour l'oxyde [9, 11].

La voie céramique est une autre transformation thermique simple utilisée pour la synthèse de catalyseurs hétérogènes. Cette méthode consiste à broyer des poudres d'oxydes, carbonates, oxalates ou autres composés contenant les métaux d'intérêt et de chauffer le mélange à haute température [5, 8, 11]. Cependant, cette technique comprend quelques désavantages comme un coût énergétique et économique important dû à la nécessité d'utiliser de hautes températures. De plus, cette méthode ne permet pas d'obtenir facilement des solides homogènes avec une grande surface spécifique [6].

### ***1.2.2.2 Le procédé sol-gel***

La méthode sol-gel consiste à réaliser un gel grâce à la formation d'un réseau tridimensionnel en favorisant les interactions entre les particules d'un sol. Ce réseau se forme grâce à la présence de forces attractives entre les particules du sol qui les poussent à s'agglutiner de manière à former le réseau [13, 14].

Les précurseurs utilisés dans cette méthode sont des alcoxydes, des halogénures, des complexes ou encore des sels de métaux et de semi-métaux. Lorsque le gel est obtenu, il peut être séché et calciné pour obtenir l'oxyde simple ou mixte voulu [13].

Il existe deux types de procédé sol-gel : hydrolytique ou non hydrolytique [10]. La technique hydrolytique nécessite la présence d'eau pour pouvoir initier la réticulation. Cette eau devra ensuite être évaporée [11, 14]. A l'inverse, le non-hydrolytique se déroule en absence d'eau, bien qu'elle nécessite tout de même l'évaporation de son solvant [15].

Cette technique peut être utilisée pour synthétiser des oxydes mixtes si le sol de départ contient des espèces précurseurs qui peuvent réticuler ensemble au même moment [11, 14].

### ***1.2.2.3 La précipitation en phase aqueuse***

La précipitation en phase aqueuse est une méthode qui consiste à faire précipiter un catalyseur à partir d'une solution aqueuse contenant les précurseurs de celui-ci. Cette méthode est largement utilisée pour synthétiser des oxydes simples mais une technique similaire permet la préparation d'oxydes mixtes. On l'appelle la « co-précipitation » [9, 16].

La co-précipitation est une des techniques les plus communes pour la préparation d'oxydes mixtes. Elle consiste à mélanger deux sels métalliques et à forcer leur précipitation à un pH donné [9].

Tant pour les oxydes simples que pour les oxydes mixtes, la technique se compose de deux étapes principales : la nucléation et la croissance. Pendant la nucléation, de petits cristaux sont formés dans la phase liquide. Étant données leur surface spécifique élevée ainsi que leur grande énergie de surface, ces cristaux sont considérés comme instables. En effet, en-dessous d'une certaine taille critique de cristaux, l'énergie libre de formation de la phase solide est inférieure à la tension superficielle et la nouvelle phase est donc thermodynamiquement instable. Au-delà de cette taille critique, les particules démarrent la croissance [17].

### ***1.2.2.4 Autres méthodes***

Il existe également d'autres méthodes de synthèse de catalyseurs qui ne seront pas décrites ici. Parmi celles-ci, on peut citer la polymérisation en phase gazeuse [12].

## **1.2.3 Le plasma glidarc**

### ***1.2.3.1 Introduction***

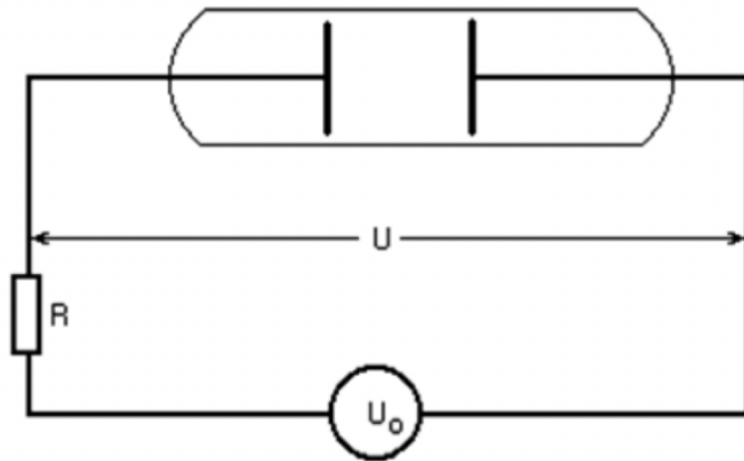
Le plasma est un état de la matière qui se présente sous la forme d'un gaz ionisé. Il est obtenu lorsqu'un gaz suffisamment chauffé voit ses atomes entrer en collisions et expulser leurs électrons sous l'effet de l'énergie thermique. En d'autres termes, un plasma est un gaz ionisé globalement neutre composé d'espèces localement chargées. Ces espèces peuvent être qualifiées de « légères » (électrons et photons) ou de « lourdes » (molécules, atomes, ions et radicaux) [19, 20].

Irving Langmuir fut le pionnier de l'étude scientifique des gaz ionisés et c'est en 1928 qu'il donna à ce nouvel état de la matière le nom de « plasma » [18].

### ***1.2.3.2 Obtention du plasma en laboratoire***

De manière pratique, la majorité des contenants ne peuvent pas supporter les températures nécessaires à l'obtention d'un plasma. En effet, ce dernier risque de lui-même se vaporiser pour se transformer en plasma. Pour cette raison, le plasma est obtenu en laboratoire en chauffant et en ionisant un petit volume de gaz généralement grâce à un courant électrique [18].

En pratique, la Figure I-1 illustre le dispositif utilisé pour obtenir un plasma. Il se compose d'une alimentation en tension notée  $U_0$ , une résistance  $R$  et un contenant rempli de gaz de pression  $P$ . Le contenant est muni de deux électrodes où une décharge électrique de courant  $I$  et de tension  $U$  est générée [20].



*Figure I-1 : Dispositif expérimental pour la formation d'un plasma [20]*

### ***1.2.3.3 Principaux types de plasma***

De la même manière que dans un gaz, la température d'un plasma est déterminée par l'énergie moyenne de ses particules ainsi que leur degré de liberté [21]. Les différences de températures entre les électrons et les espèces lourdes, ainsi que l'éventuelle obtention d'un équilibre thermodynamique local (ETL) entre ces deux éléments, permet de définir trois types de plasma : « chaud », « froid » et « tiède » [20]. Ceux-ci sont illustrés à la Figure I-2.

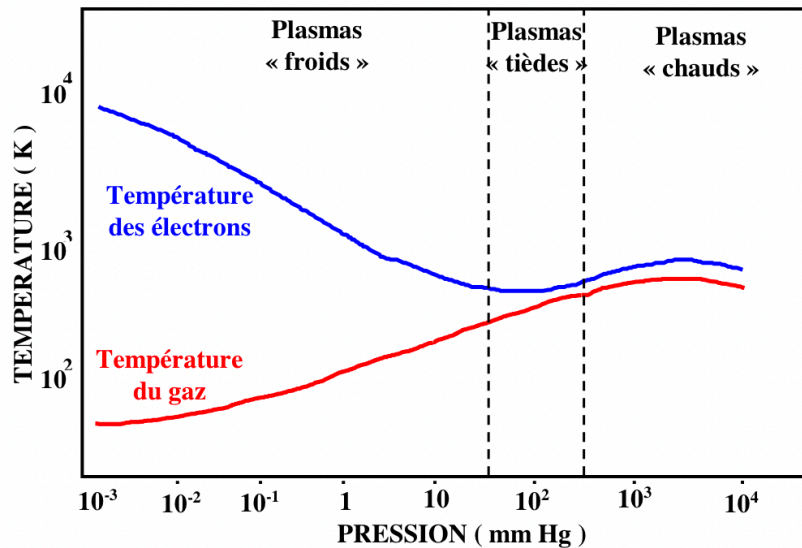


Figure I-2 : Types de plasma obtenu selon la température des espèces lourdes et des électrons dans un plasma en fonction de la pression [20]

#### I.2.3.3.1 Les plasmas chauds ou « thermiques »

Dans ce type de plasma, obtenu à haute pression ( $P \geq 1 \text{ atm}$ ), les électrons ont une température voisine à celle des espèces lourdes ( $T_e \approx T_g$ ) de l'ordre de  $5 \cdot 10^4 \text{ °C}$ . L'ETL entre ces particules est donc atteint. On rencontre ce type de plasma notamment dans la foudre, les arcs électriques et les torches [12,14].

Les plasmas thermiques ont comme inconvénient de chauffer le milieu réactionnel à des températures extrêmes, ce qui nécessite d'utiliser des matériaux réfractaires coûteux. Il induit également un coût énergétique très élevé et une usure rapide des électrodes [20].

#### I.2.3.3.2 Les plasmas froids ou « non-thermiques »

Dans les plasmas froids, l'énergie moyenne des électrons est supérieure à celle des espèces lourdes. L'ETL n'étant pas atteint, on les définit comme étant « hors équilibre ». Ils sont obtenus au moyen d'une décharge électrique dans un gaz de faible pression ( $P < 1 \text{ atm}$ ) et sont faiblement ionisés. On retrouve les plasmas froids notamment dans les décharges lumineuses et la décharge induite par micro-ondes [21, 23].

L'inconvénient de ce type de plasma est qu'il nécessite une pression inférieure à la pression atmosphérique, ce qui peut poser problème lors de la mise en place à échelle industrielle [20].

#### I.2.3.3.3 Les plasmas tièdes ou plasmas « trempés »

On qualifie de « tièdes » les plasmas intermédiaires dont l'ETL n'est pas rigoureusement atteint à pression atmosphérique [23]. Ils possèdent les caractéristiques d'un plasma chaud au vu des espèces formées dans le gaz et celles d'un plasma froid au vu de la température ambiante des espèces lourdes [24].



L'intérêt de ce type de plasma est qu'il s'opère à pression atmosphérique et température quasi ambiante. Cela permet de travailler en milieu aqueux ainsi que de limiter la quantité d'énergie nécessaire à leur formation [12, 15].

Le plasma à arc glissant dont il est question dans ce mémoire, appartient aux plasmas tièdes. Il sera décrit plus en détails par la suite.

#### *1.2.3.4 Le plasma à arc glissant ou « glidarc »*

Le procédé utilisé dans ce mémoire pour créer un plasma utilise une décharge électrique dite « glissante » ou « glidarc » (issu d'une contraction de la forme anglaise « gliding arc plasma »). Elle a été introduite par H. Lesueur avant d'être développée par A. Czernichowski en 1998 [17, 18].

Le dispositif est composé d'un minimum de 2 électrodes formées d'un matériau conducteur, fixées ou en rotation et de formes variées [18, 19]. Celui utilisé ici est constitué de 2 électrodes symétriques divergentes fixes en forme de demi-ellipses (Figure I-1). Un générateur haute tension (entre 5 et 10 kV) permet de former l'arc électrique à la plus petite distance entre les 2 électrodes. Afin de pousser cet arc le long des électrodes, un gaz appelé « gaz plasmagène » est envoyé perpendiculairement à l'arc. À l'extrémité des électrodes, la distance est trop élevée pour maintenir l'arc, qui se brise. Dès lors, une nouvelle décharge se forme au début de celles-ci. L'ensemble des arcs créés forme un « panache » [17, 18]. Lorsqu'il rencontre l'arc, le gaz plasmagène crée un plasma chaud qui, en se déplaçant le long des électrodes, se refroidit pour devenir un plasma froid. La plasma glidarc est donc constitué de 2 types de plasma et c'est la raison pour laquelle on le qualifie de « tiède » [20, 21]. Cette méthode permet d'augmenter le temps de vie des électrodes tout en permettant de réaliser des réactions typiques d'un plasma thermique. En effet, comme dit précédemment, un plasma chaud appliqué en continu a pour effet de rapidement dégrader les électrodes à cause de la corrosion chimique et de l'érosion thermique [14, 18, 19].

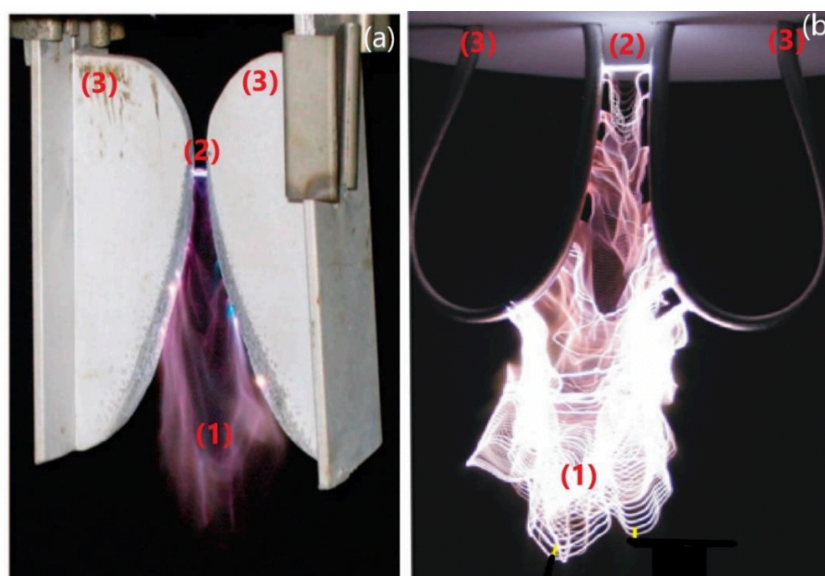


Figure I-3 : Illustration d'un plasma issu d'un dispositif "plasma glidarc" [7]: (1) plasma froid/panache ; (2) plasma chaud/arc ; (3) électrodes (a) [20]; (b) [29]

### I.2.3.5 Les réactions chimiques au cœur du plasma glidaroc à air humide

Les différentes réactions élémentaires rencontrées au sein du plasma sont reprises dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 Principales réactions rencontrées en phase plasma [30]

Types de réactions	Source	Équation
Excitation par	Une particule lourde	$A + B \rightarrow A^* + B$
	Un photon	$A + h\nu \rightarrow A^*$
	Un électron	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$
	Transfert	$A + B^* \rightarrow A^* + B$
Relaxation		$A^* \rightarrow A + h\nu$
Ionisation	Impact d'une particule lourde	$A + B \rightarrow A^+ + B + e^-$
	Impact d'un photon	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$
	Impact d'un électron	$A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$
	Attachement d'un électron	$A + e^- \rightarrow A^-$
Transfert de charge		$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$
Dissociation par	Impact d'une particule lourde	$A_2 + B \rightarrow A + A + B$
	Impact d'un photon	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A + h\nu$
	Impact d'un électron	$A_2 + e^- \rightarrow A^\circ + A^\circ + e^-$
	Attachement d'un électron	$A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$
Recombinaison de	Atomes	$A + A + B \rightarrow B + A_2$
	Électron + ion	$A^+ + e^- \rightarrow A + h\nu$
	Ion + ion	$A^- + B^+ \rightarrow AB$
	Radicaux	$R^\circ + H^\circ \rightarrow RH$
	Ion + molécule	$A^+ + B \rightarrow AB^+$

NB : \* = espèce excitée ; ° = espèce radicalaire ;  $h\nu$  = photon

Les espèces rencontrées dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de la décharge d'arc glissant à air humide, ces espèces dérivent de  $N_2$ ,  $O_2$  et  $H_2O$ . Elles sont reprises dans le Tableau I-2. Les espèces parents sont celles amenées par le gaz plasmagène. Elles génèrent les espèces primaires lorsqu'elles rentrent en contact avec la décharge électrique. Ensuite, les espèces primaires peuvent interagir entre elles ou avec les espèces parents pour former les espèces secondaires [30]. Les espèces primaires et secondaires formées interagissent alors avec le milieu exposé au panache pour réaliser certaines réactions.

Dans ce mémoire, le milieu est une solution aqueuse disposée suffisamment proche du panache où ces espèces résident [32, 33].

Lorsque le plasma est coupé, la solution peut être laissée au repos en dehors du réacteur pendant un temps défini et à une certaine température. Dans certaines conditions, d'autres réactions peuvent alors se produire grâce à de nouvelles espèces formées. Ces réactions se nomment « réactions de post-décharge temporelle » (RPDT) et peuvent se réaliser des jours voir des semaines après que la source d'énergie ait été coupée [30].

Tableau I-2 : Principales espèces rencontrées dans un plasma glidarc à air humide [30]

Types d'espèces		Espèces majoritaires
Parents		N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O
Pendant la décharge plasma	Primaires	OH°, NO°, H°, O°, N°, ...
	Secondaires	NO·, NO·, NO <sub>x</sub> , HNO <sub>2</sub> , HOONO, HNO <sub>3</sub> , H <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , ions...
En post-décharge (PD)		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> , HNO <sub>2</sub> , H <sup>+</sup> , ...

Grâce à une analyse par spectrométrie d'émission, il a été déterminé que les éléments les plus présents parmi les espèces primaires sont les radicaux NO° et OH° qui sont formés lors de la collision des espèces parents avec les électrons de l'arc [30].

Les OH° sont formés à partir de molécules d'H<sub>2</sub>O [23–25]:



Les NO° sont formés en 2 étapes [7]:

1) L'oxygène se dissocie en radicaux :



2) Les radicaux permettent de casser les liaisons du N<sub>2</sub> et de former des NO° :



### ***1.2.3.6 Utilisation industrielle du plasma glidarc***

Le plasma glidarc est de plus en plus utilisé pour des applications environnementales grâce aux propriétés chimiques (oxydantes, réductrices, acidification, formation de complexes et réactions radicalaires, ...) que cette technique apporte aux espèces générées. Le plasma glidarc est déjà considéré comme une technique spécifiquement appropriée pour le traitement des eaux usées, le traitement de surface, la décomposition du méthane en hydrogène et, plus récemment, dans la valorisation du CO<sub>2</sub> [31, 34].

Ce sont les espèces NO° et OH° générées par le plasma glidarc qui, en particulier, rendent son utilisation intéressante. En effet, parmi toutes les espèces présentes dans le réacteur, ce sont elles qui possèdent respectivement le potentiel standard (E°) le plus bas (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO° : 0,94 V/ENH) et le plus haut (OH°/H<sub>2</sub>O : 2,85 V/ENH). Ce fort pouvoir oxydant pour l'une et réducteur pour l'autre permet la synthèse de catalyseurs de types oxydes et hydroxydes métalliques par plasma glidarc comme le TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, FeOOH, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, goethite/kaolinite

(FeO<sub>x</sub> supporté), SnO<sub>2</sub> ainsi que différents polymorphes de MnO<sub>2</sub>. Ceux-ci ont été synthétisés grâce à une réaction d'oxydoréduction entre ces espèces radicalaires et une solution de précurseur faisant précipiter le catalyseur d'intérêt sous forme de l'(hydr)oxyde correspondant.[31, 35–42].

*Tableau I-3 Catalyseurs de types oxydes et hydroxydes métalliques synthétisés via plasma glidarc à air humide [7]*

Précurseur	Catalyseur synthétisé	Réaction de synthèse
TiCl <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	$TiCl_3 + OH^\circ + H_2O \rightarrow TiO_2 + 3HCl$
TiCl <sub>3</sub> + SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> / SnO <sub>2</sub>	$TiCl_3 + SnCl_2 + 3OH^\circ + H_2O \rightarrow TiO_2/SnO_2 + 5HCl$
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	FeOOH	(1) $Fe^{2+} + OH^\circ \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ (2) $Fe^{3+} + 2OH^- + H_2O \rightarrow FeOOH + H_3O^+$
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Calcination du FeOOH synthétisé par plasma glidarc : $2FeOOH \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O$
Kaolinite de Mayouom + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	FeO <sub>x</sub> /kaolinite	(1) $Fe^{2+} + OH^\circ \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ (2) $Fe^{3+} + 2OH^- + H_2O \rightarrow FeOOH + H_3O^+$
KMnO <sub>4</sub>	α-MnO <sub>2</sub> et γ-MnO <sub>2</sub>	$MnO_4^- + NO^\circ \rightarrow MnO_2 + NO_3^-$
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	γ- MnO <sub>2</sub> et β-MnO <sub>2</sub>	$Mn^{3+} + OH^\circ + H_2O \rightarrow MnO_2 + 3H^+$
SnCl <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	(1) $SnCl_2 + H_2O \leftrightarrow Sn(OH)Cl + HCl$ (2) $Sn(OH)Cl + 3OH^\circ \rightarrow SnO_2 + 2H_2O + \frac{1}{2}Cl_2$

### ***1.2.3.7 Avantages et désavantages du plasma glidarc par rapport aux autres types de plasma***

#### **1.2.3.7.1 Avantages de l'utilisation du plasma glidarc par rapport aux autres types de plasma**

Le plasma glidarc présente de nombreux avantages qui rendent son utilisation intéressante pour diverses applications. Parmi ces avantages, on retrouve :

- La possibilité de travailler à pression atmosphérique et à température ambiante, ce qui le rend énergiquement plus favorable que les autres types de plasma [30].
- La capacité à créer plus d'électrons à haute énergie que les autres technologies utilisant le plasma, pour un même coût énergétique [25, 32].

- La possibilité d'augmenter simplement le nombre d'espèces actives en augmentant l'énergie apportée (par augmentation du voltage). Cela réduit le temps de réaction mais a pour conséquence d'augmenter l'énergie consommée ainsi que le risque de créer des effets thermiques. Si le temps de traitement peut être augmenté, alors il est possible de travailler à basse énergie et former la même quantité d'espèces actives. De plus, l'utilisation de l'air humide dans cette technique permet également d'augmenter la quantité d'espèces réactives créées [31, 43].
- La possibilité de profiter des espèces créées en post-décharge pour réaliser certaines réactions. Grâce à l'énergie apportée durant l'exposition au plasma, des réactions sont initiées et peuvent continuer de se produire après coupure de la source d'énergie. Ainsi, la quantité d'énergie nécessaire à fournir peut être drastiquement diminuée en exploitant les réactions en post décharge [25, 31].
- Les études réalisées sur le plasma glidarc permettent d'apporter de nouvelles améliorations à cette technologie notamment la possibilité de changer la nature et le flux de gaz plasmagène, augmenter le nombre d'électrodes, utiliser des réacteurs circulants plutôt que batch ou encore de changer la manière dont le réactif est amené dans le réacteur au moyen d'une injection [26, 44].

#### I.2.3.7.2 Désavantages de l'utilisation du plasma glidarc par rapport aux autres types de plasma

Cette technique présente quelques désavantages comme :

- Le besoin d'utiliser un haut voltage pour former la décharge. Il est donc nécessaire qu'une infrastructure sécurisée soit mise en place pour éviter tout danger d'électrocution pour le personnel utilisant [30].
- Le risque de synthèse d'espèces dangereuses comme des dioxines. Cette éventualité doit être prise en compte lors de l'installation du réacteur. Cependant, l'utilisation d'un plasma glidarc permet de diminuer la quantité d'espèces produites par rapport à un plasma thermique. Cela rend le coût d'installation moindre par rapport aux autres types de plasma pour pouvoir gérer ces espèces [30].

#### I.2.3.7.3 Défis rencontrés dans l'utilisation du plasma glidarc

- La production des différents oxydes ou hydroxydes par plasma glidarc utilise certains précurseurs chlorés. Lors de la synthèse, de l'HCl ou du Cl<sub>2</sub> est donc relargué [39–41].
- Les recherches réalisées autour de la synthèse de catalyseurs à l'aide du plasma glidarc sont peu nombreuses et mal comprises. Si beaucoup d'hypothèses ont été posées concernant l'effet des espèces créées dans le milieu sur les précurseurs exposés, aucune n'est réellement vérifiée pour l'instant. Il est donc difficile de prévoir le type de précurseur le plus approprié pour la synthèse d'un composé donné ainsi que les réactions pouvant s'y produire.
- Certains paramètres comme la post-décharge ou la calcination ont un impact sur la cristallinité et/ou sur le type de polymorphe obtenu. Le gaz plasmagène a également

un effet sur les espèces créées en plasma et donc sur les types de réactions qui s'y passent alors que le temps d'exposition au glidarc a un effet sur la quantité de précipité récupéré. Il existe donc beaucoup de facteurs ayant chacun un impact différent sur l'espèce créée. Les recherches dans ce domaine étant peu nombreuses, ce point représente un véritable défi pour l'utilisation du plasma glidarc [21, 44].

En d'autres termes, l'étude du plasma glidarc présente encore quelques challenges à relever pour mieux maîtriser les catalyseurs synthétisés par cette technique.

### ***1.2.3.8 L'utilisation de l'acétate de manganèse(III) pour la synthèse de catalyseurs par plasma glidarc***

Précédemment dans la littérature, une découverte étonnante a été réalisée lors de l'utilisation de l'acétate de manganèse(III) dans la synthèse de catalyseurs par plasma glidarc. En effet, l'acétate de manganèse(III) semble se présenter comme un outil intéressant pour faciliter l'utilisation de cette méthode. Plus précisément, cette découverte a été réalisée lors d'un essai de synthèse d'oxydes mixtes faisant intervenir l'acétate de manganèse(III) et un autre précurseur. Les résultats obtenus ont montré que l'acétate de manganèse(III) offrait des propriétés intéressantes et inattendues au catalyseur synthétisé en sa présence [7].

#### **1.2.3.8.1 Observations des effets de l'acétate de manganèse(III)**

Plusieurs observations ont été réalisées concernant l'utilisation de l'acétate de manganèse(III) dans la technique du plasma glidarc :

- Lorsqu'un mélange composé de 25% molaire d'acétate de manganèse(III) et de 75% molaire de sel de Mohr ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), est exposé au plasma glidarc, le composé synthétisé est similaire à celui obtenu à partir de l'exposition au plasma glidarc du sel de Mohr seul auquel on aurait fait subir une post-décharge. En effet, lorsque le sel de Mohr est exposé au plasma glidarc seul, sans post-décharge, le précipité obtenu est amorphe, aussi bien avant calcination (Figure I-4, courbe « Fe sans PD »), qu'après calcination (Figure I-4, courbe « Fe sans PD + 400° »). Afin d'obtenir un composé cristallin de type  $\alpha\text{-FeOOH}$  à partir du sel de Mohr, le précipité obtenu après la décharge plasma doit subir une post-décharge (Figure I-4, courbe « Fe + PD »). Ce même solide, après calcination, devient un composé, toujours aussi cristallin, de type  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Figure I-4, courbe « Fe + PD + 400° »). Cependant, lorsque le sel de Mohr est mis en présence d'acétate de manganèse(III) en ratio molaire (75:25), le précipité obtenu est un solide identifié comme étant de l' $\alpha\text{-FeOOH}$  avant calcination (Figure I-4, courbe « Mn-Fe sans PD ») et du  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  après calcination (Figure I-4, courbe « Mn-Fe sans PD + 400° »). Ainsi, même si le composé obtenu n'est pas aussi cristallin que lorsque le sel de Mohr est synthétisé seul avec une PD, l'acétate de manganèse(III) semble tout de même faciliter la cristallisation de l'hydroxyde de Fe et ce, sans devoir passer par l'étape de la post-décharge. Dans ce cas-ci, l'acétate de manganèse(III) permet donc d'accélérer et de faciliter la synthèse d'oxyde de fer par plasma glidarc [7].

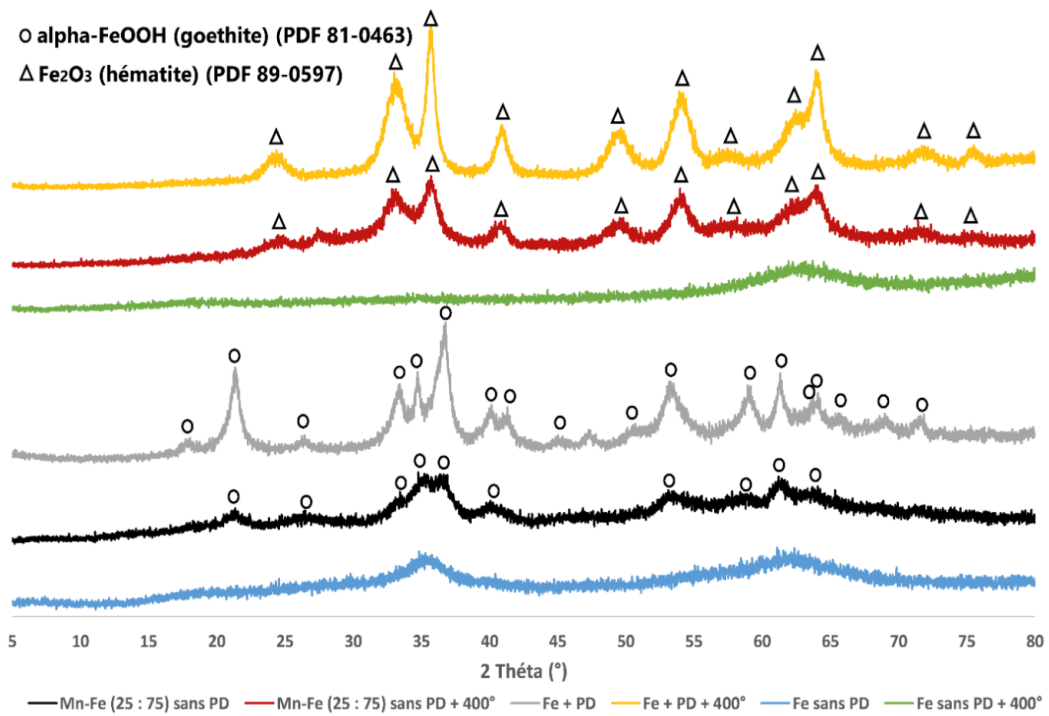


Figure I-4 Comparaison des diffractogrammes des composés obtenus par la méthode de plasma glidarc [7]

- Pour certains précurseurs qui ne précipitent pas pendant l'exposition au plasma, l'ajout de l'acétate de manganèse(III) en proportion molaire 50% a permis d'obtenir un précipité. L'acétate de manganèse(III), semble ainsi avoir aidé la précipitation de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Après exposition au plasma de ces mélanges, le diffractogramme des précipités obtenus pour chacun d'entre eux est représenté à la Figure I-5 [7].

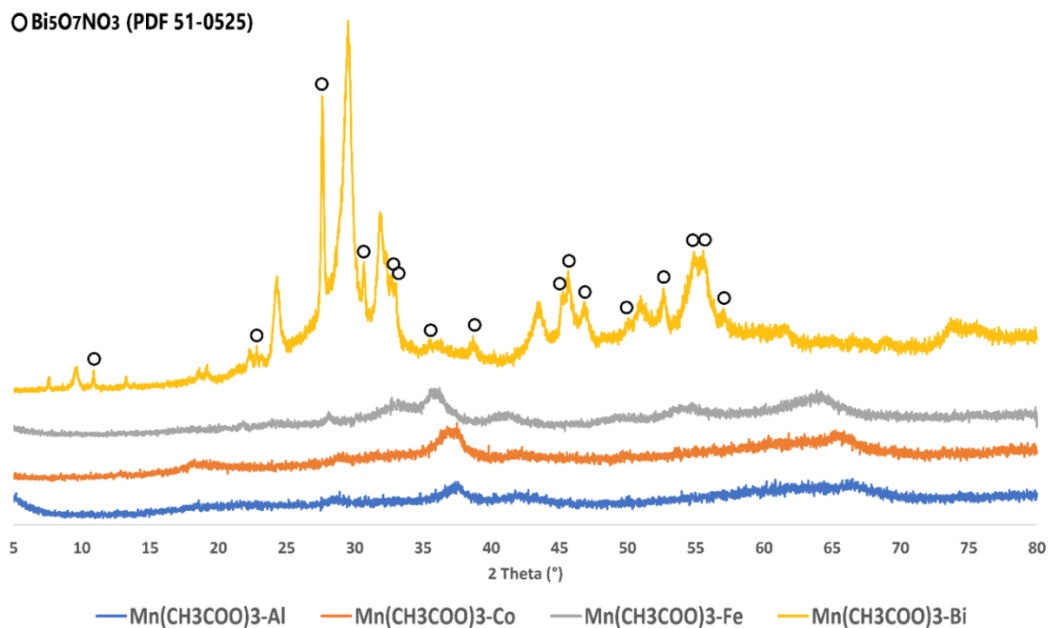


Figure I-5 Diffractogrammes des précipités obtenus pour les mélanges de  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en ratio molaire (50:50) [7]

#### I.2.3.8.2 Hypothèses sur l'effet de l'acétate de manganèse(III)

Suite aux observations citées ci-dessus, deux hypothèses ont pu être émises :

- 1) L'ajout de l'acétate de manganèse(III) au précurseur « sel de Mohr » joue un rôle similaire à la post-décharge [7].
- 2) La présence d'acétate de manganèse(III) permet la précipitation de certains précurseurs qui ont des difficultés à précipiter seuls [7].

### I.3 But de ce mémoire

Les réactions catalytiques d'oxydation totale ou partielle sont indispensables pour une grande partie des procédés chimiques réalisés en industrie. En effet, industriellement, près de 25% des produits chimiques et intermédiaires sont obtenus grâce à un procédé catalytique d'oxydation. De plus, les catalyseurs se présentent comme une solution intéressante pour répondre à certains enjeux environnementaux grâce à la possibilité de les utiliser pour la dépollution de l'air et des eaux usagées. Parmi les différents procédés de synthèse de tels catalyseurs, l'utilisation du plasma à arc glissant s'inscrit comme une technique d'intérêt par rapport aux autres méthodes notamment pour des raisons économiques, écologiques et de facilité de mise en place.

Comme dit précédemment (section I.2.3.7.3), l'utilisation du plasma glidarc présente quelques challenges notamment au vu du nombre de facteurs (la post-décharge, le temps d'exposition,... ) qui influencent le type et la quantité d'espèces créées. De plus, les premières observations réalisées sur l'utilisation de l'acétate de manganèse(III) montrent que ce dernier peut être un outil important pour faciliter l'utilisation de cette méthode. C'est donc dans le but d'apporter des améliorations à la technique de synthèse de catalyseurs par plasma glidarc que l'effet de l'acétate de manganèse(III) est étudié dans ce mémoire.

### I.4 Stratégie

Afin d'étudier l'effet de l'acétate de manganèse(III) sur la synthèse de catalyseurs par plasma glidarc, une stratégie en 3 axes a été mise en place.

La première approche consiste à se focaliser sur la synthèse de catalyseurs grâce à des précurseurs dont on sait qu'ils sont capables de précipiter seuls sous l'influence du plasma glidarc. Cette première partie a pour but de comprendre si l'acétate de manganèse(III) peut aider la précipitation de certains composés, comme observé précédemment pour le sel de Mohr mais également d'étudier les autres propriétés qu'il peut apporter à ces catalyseurs (cristallinité, performances catalytiques,...).

La deuxième approche consiste à étudier l'effet de l'acétate de manganèse(III) sur des précurseurs incapables de précipiter d'eux-mêmes sous l'effet d'une exposition au plasma.



Comme dit dans la section I.2.3.8.2, l'acétate de manganèse(III) semble permettre d'obtenir un précipité avec des précurseurs qui seuls, ne réagissent pas au plasma glidarc. L'intérêt de cette partie du mémoire est de comprendre si l'acétate de manganèse(III) peut jouer un rôle dans la précipitation de ces précurseurs.

Finalement, d'autres types d'acétate sont mis en présence du sel de Mohr. Comme dit dans la section I.2.3.8.2, l'acétate de manganèse(III) joue un rôle dans la précipitation de ce dernier. L'intérêt de tester différents types d'acétate avec ce précurseur est donc de mieux comprendre le mécanisme de cette réaction.

Ces 3 approches suivront les 3 mêmes étapes suivantes :

- 1) Des mélanges entre un précurseur et l'acétate de manganèse(III) ou autre type d'acétate sont exposés au plasma glidarc afin d'obtenir un précipité correspondant à un oxyde simple et/ou mixte.
- 2) Les précipités formés sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS) et analyse dispersive en énergie (EDX) afin de les identifier. Une physisorption d'azote est réalisée pour déterminer la surface spécifique ainsi que la taille des pores des échantillons et des images de microscopie électronique à balayage (MEB) sont générées pour observer leur morphologie.

Finalement, un test catalytique d'oxydation totale du benzène est réalisé sur les échantillons synthétisés afin d'évaluer leur performance.



## **II. Matériel et méthodes**

---

La partie matériel et méthodes détaille les différents précurseurs qui ont été utilisés dans ce mémoire pour la synthèse des produits d'intérêt, ainsi que le dispositif expérimental d'exposition au plasma glidarc. Les techniques de caractérisation des solides synthétisés et la manière suivant laquelle ceux-ci ont été testés catalytiquement seront également développées.

## II.1 Matériel

### II.1.1 Les précurseurs

Les précurseurs utilisés sont :

- ◆ Ammonium-fer (II) sulfate hexahydraté ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ;  $\geq 99\%$  ; 392,14 g/mol) provenant de Roth.
- ◆ Permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$  ;  $\geq 99\%$  ; 158,04 g/mol) provenant de Roth.
- ◆ Nitrate de bismuth (III) pentahydraté ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ;  $\geq 98\%$  ; 485,07 g/mol) provenant de Roth.
- ◆ Nitrate de fer (III) nonahydraté ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ;  $\geq 98\%$  ; 404,00 g/mol) provenant de Sigma Aldrich
- ◆ Heptamolybdate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ;  $>98,5\%$  ; 1235,86 g/mol) provenant de VWR
- ◆ Nitrate d'aluminium nonahydraté ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ;  $\geq 95\%$  ; 375,13 g/mol) provenant de Merck.
- ◆ Acétate de manganèse (III) dihydraté ( $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ; 97% ; 268,10 g/mol) provenant de Sigma Aldrich
- ◆ Acétate de zirconium ( $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ; 207,93 g/mol) provenant de MEL Chemicals
- ◆ Acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$  ; 99% ; 136,08 g/mol) provenant de Sigma Aldrich
- ◆ Acétate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ; 163,09 g/mol) provenant de Fluka

De l'eau distillée provenant du laboratoire a également été utilisée dans ce mémoire.

## II.2 Méthode

### II.2.1 Synthèse des catalyseurs

#### *II.2.1.1 Préparation de la solution*

Les précurseurs et/ou acétates sont pesés puis incorporés dans un ballon jaugé de 500 mL afin que la solution finale atteigne une concentration fixée arbitrairement de 0,01 mol/L. La solution est ensuite portée à la jauge avec de l'eau distillée.

### II.2.1.1.1 Mélanges acétate de manganèse(III) – précurseur d'intérêt

Les solutions préparées dans ce mémoire sont majoritairement des mélanges d'acétate de manganèse(III) avec un précurseur d'intérêt en proportions respectives 25-75. Lorsqu'aucun précipité n'a pu être observé dans ces proportions, le ratio a été revu à 50-50.

Les concentrations choisies pour les mélanges d'acétate de manganèse(III) avec un précurseur d'intérêt sont reprises dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 Concentrations des solutions de mélange d'acétate de manganèse avec un précurseur d'intérêt

Précurseur	Ratio molaire acétate de Mn(III)-Précurseur	Concentration de l'acétate de Mn(III) (g/L)	Concentration du précurseur (g/L)
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25 : 75	0,670	2,957
$\text{KMnO}_4$	25 : 75	0,670	1,185
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25 : 75	0,670	3,638
$\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	25 : 75	0,670	3,030
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	50 : 50	1,340	2,020
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25 : 75	0,670	9,269
$\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50 : 50	1,340	6,179
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	25 : 75	0,670	2,813
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	50 : 50	1,340	1,876

### II.2.1.1.2 Mélanges entre différents types d'acétate et le $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pour les synthèses faisant intervenir différents types d'acétate avec le  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , la concentration finale du mélange est de 0,01 mol/L pour chacun d'entre eux. Les concentrations des différents acétates sont reprises dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 Concentrations des différents types d'acétate avec  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Acétate	Ratio molaire acétate - $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Concentration de l'acétate (g/L)	Concentration de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (g/L)
$CH_3COONa$	25 : 75	0,205	1,4785
$Zr(CH_3COO)_2$		0,818	
$Al(OH)(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$		0,405	

### II.2.1.2 Exposition au plasma glidarc

Le dispositif expérimental utilisé dans ce mémoire pour la synthèse des catalyseurs est un réacteur plasma à arc glissant ou « glidarc » de type batch mis au point par Lesueur et Al. [45] pour le traitement de gaz et adapté aux liquides et solutions aqueuses par Moussa et Al. [23]. Il est illustré sur la Figure II-1.

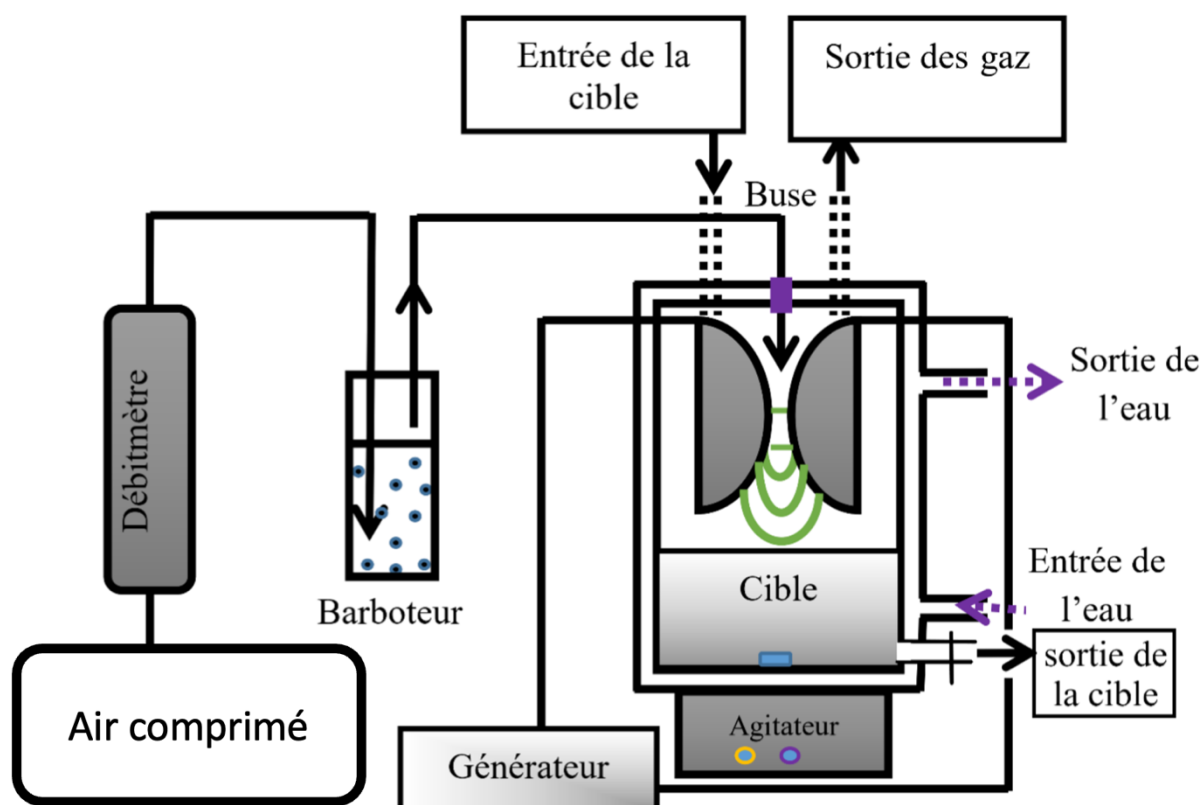


Figure II-1 : Dispositif expérimental du plasma glidarc de type batch [7]

Ce dispositif expérimental se compose de plusieurs éléments dont :

- ◆ Un générateur haute tension (HT) (ABL Transformers ; 9kV ; 100mA) relié à une prise de terre et à des électrodes en inox au profil divergent situées à l'intérieur du réacteur. Le générateur crée une tension de 9 kV.
- ◆ Une alimentation en gaz constituée d'une source d'air comprimé, un barboteur à eau et un débitmètre contrôlant le flux de gaz.

- ◆ Un réacteur central sous forme d'un tube cylindrique en verre à double paroi constitué d'une entrée et d'une sortie pour le liquide de refroidissement (eau), d'une entrée pour la buse permettant de laisser passer le flux d'air humide entre les électrodes et d'une ouverture permettant la sortie des gaz de manière à garder une pression atmosphérique à l'intérieur du réacteur. Finalement, un robinet de sortie permet de récupérer le contenu du réacteur à la fin de l'exposition au plasma.

Dans un premier temps, le pH de la solution est mesuré. Ensuite, 450 mL de cette solution sont incorporés dans le réacteur plasma pour une exposition d'une durée totale de 45 minutes. L'ouverture du gaz (air humide) est fixée à 22,5% ( $\approx 400\text{L/h}$ ). Le pH est à nouveau mesuré à la fin de l'exposition.

### ***II.2.1.3 Centrifugation***

La solution est récupérée via le robinet d'évacuation et est immédiatement centrifugée à 14 000 rpm pour une durée de 30 minutes dans une centrifugeuse Multifuge X1R avec un rotor FiberLite F15-8x50cy, provenant tous deux de Thermo scientific.

### ***II.2.1.4 Lavage***

Après centrifugation, le surnageant est écarté et le culot est redissout à l'eau distillée. La solution est à nouveau centrifugée à 14 000 rpm pendant 30 minutes. Cette opération est effectuée deux fois. À noter que le lavage n'a pas systématiquement été fait pour chacun des solides synthétisés. La mention « non lavé » ou « lavé » permettra de les différencier.

### ***II.2.1.5 Séchage, calcination et broyage***

Le précipité obtenu après centrifugation est récupéré dans un creuset et séché à l'étuve sous air à  $110^{\circ}\text{C}$  pendant  $22\text{h}\pm 2\text{h}$ . Le solide obtenu est ensuite calciné sous air à  $400^{\circ}\text{C}$  pendant 2h dans un four à moufle.

Le solide est finalement broyé à l'aide d'un mortier en agate puis conservé dans un tube en plastique déposé dans un dessiccateur à température ambiante.

Les échantillons seront nommés comme présenté dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 Nomenclature des précipités obtenus dans ce mémoire

Précurseur	Proportion molaire respective (%)		Nomenclature employée pour le précipité obtenu
Mélange de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25	75	Mn + Fe(Mohr) (25:75)
Mélange de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	50	50	Mn + Fe(NO <sub>3</sub> ) (50:50)
Mélange de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50	50	Mn + Mo (50:50)
Mélange de $\text{C}_6\text{H}_9\text{MnO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KMnO}_4$	25	75	Mn + $\text{KMnO}_4$ (25:75)
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100		Fe(Mohr) 0,01 mol/L
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75		Fe(Mohr) 0,0075 mol/L

À titre d'exemple, un mélange contenant 25% de  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et 75% de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ayant subi une exposition au plasma et une calcination sera nommé : Mn + Fe(Mohr) (25:75) + plasma + 400°C. Le même échantillon n'ayant pas subi d'exposition au plasma mais uniquement une calcination sera nommé : Mn + Fe(Mohr) (25 :75) + 400°C.

## II.2.2 Caractérisations

### II.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X est une méthode employée dans le but de déterminer la structure atomique et moléculaire d'un cristal grâce à la manière dont des rayons X, d'une longueur d'onde fixée et à un certain angle incident, sont diffractés par l'échantillon [46]. Il s'agit d'une méthode non destructive et puissante lorsqu'on souhaite vérifier que le produit obtenu est bien sous la forme cristallographique désirée [47].

Lorsqu'ils interfèrent de manière constructive, les rayons X forment un faisceau intense dont la diffraction se produit sous le même angle que celui du faisceau incident. Pour que cette interférence ait lieu, il est nécessaire que les ondes réfléchies par deux plans consécutifs d'atomes soient en phase. En d'autres termes, le déphasage entre ces deux ondes doit être un multiple de la longueur d'onde du rayon X incident ( $\lambda$ ). Pour que cette condition soit respectée, la différence de chemin optique parcouru par le rayonnement entre les plans cristallins ( $2d \sin \theta$ ) doit être égale à un multiple entier de  $\lambda$ . Ceci est exprimé par la loi de Bragg

$2d \sin \theta = n \lambda$  (Eq. II-1), où  $d$  représente la distance entre deux plans cristallins et  $\theta$ , l'angle de diffraction [46].

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Eq. II-1})$$



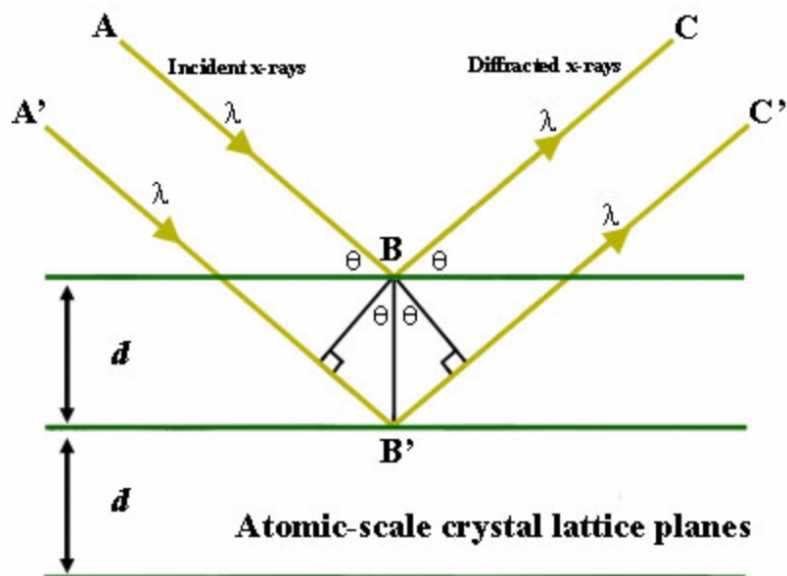


Figure II-2 : Schéma de la diffraction des rayons X dans un cristal [46]

L'intensité relative de chaque pic est obtenue en prenant le rapport de l'intensité absolue du pic considéré avec celui du pic le plus intense. Généralement, les valeurs d'intensité absolue ne sont pas utilisées comme telles car elles dépendent de paramètres instrumentaux et expérimentaux [47].

La méthode de diffraction des rayons X sur poudre a été mise au point par P. Debye et P. Scherrer. Le faisceau de rayons X est dirigé sur l'échantillon de poudre qui est composé d'un très grand nombre de petits monocristaux d'orientation aléatoire. Au vu de ce grand nombre, il en existe toujours pour lesquels une famille de plans réticulaires respecte la relation de Bragg [47].

Le diffractogramme obtenu est spécifique et unique à une seule phase, même si plusieurs phases ont la même composition chimique. L'identification de la ou des phases présentes se réalise grâce à la comparaison de la position des pics ainsi que leurs intensités relatives avec une base de données [47].

D'un point de vue pratique, le produit synthétisé est broyé au préalable puis il est placé sur un porte-échantillon en monocristal de Si poli et recouvert d'une fine couche de crème Nivea®. L'ensemble est ensuite introduit dans un diffractomètre de rayons X (DRX) : D8 ADVANCE avec une géométrie de Bragg-Brentano provenant de Bruker avec un détecteur LynxEye XE-T Technology. Les rayons X qui sont envoyés sur l'échantillon sont produits à l'aide d'une anode de cuivre ( $K\alpha=0,15418$  nm). L'analyse est réalisée pour des angles allant de  $2\theta = 5^\circ$  jusqu'à  $80^\circ$  avec un incrément de  $0,015^\circ$  et  $0,15$  s de temps d'intégration. Les diffractogrammes sont ensuite traités à l'aide de la base de données ICDD-PDF2-2004 [49], [7].

### II.2.2.2 Spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique à rayons X est utilisée dans le but de déterminer la composition élémentaire de la surface d'un solide au niveau des 10 premiers nanomètres grâce à une mesure des photoélectrons émis par un bombardement de rayons X sur la matière [50].

Un rayon monochromatique de rayons X est envoyé sur l'échantillon analysé et provoque son ionisation en éjectant des photoélectrons sur une profondeur d'environ 10 nm. L'énergie cinétique de ces photoélectrons dépend de l'énergie de liaison de l'atome considéré. Cette énergie de liaison ( $E_L$ ) peut être déterminée grâce à l'équation  $E_L = hv - E_c - \varphi$

(Eq. II-2 qui fait intervenir la fonction de travail ( $\varphi$ ), qui est constante pour chaque échantillon, l'énergie cinétique des photoélectrons ( $E_c$ ), qui est mesurée, ainsi que l'énergie des rayons X émis ( $hv$ ) [51].

$$E_L = hv - E_c - \varphi \quad (\text{Eq. II-2})$$

Étant donné que l'énergie de liaison est spécifique à chaque orbitale d'un élément donné, elle permet de déterminer la composition élémentaire de la surface de l'échantillon ainsi que la quantité de chaque élément. Il est aussi possible de déterminer à quels autres éléments ceux-ci sont liés. Pour ce faire, on identifie l'atome auquel correspond chaque pic du spectre d'intensité des photoélectrons en fonction de l'énergie de liaison, puis on calcule le pourcentage atomique de chaque élément présent dans l'échantillon. Afin de détecter un élément, il est nécessaire que sa concentration à la surface soit supérieure à 0,1% atomique [52].

D'un point de vue pratique, les échantillons ont été préalablement broyés puis déposés sur un autocollant double face. L'ensemble est ensuite déposé sur un porte-échantillon en acier inoxydable de 4 mm de diamètre placé dans un carrousel en aluminium. Ils sont ensuite dégazés sous ultra vide à  $10^{-5}$  Pa pendant 12h afin d'éliminer les composés physisorbés avant l'analyse puis introduits dans un spectromètre photoélectronique à rayons X (XPS) : SSX 100/206 Photoelectrons Spectrometer provenant de Surface Science Instruments (USA) avec une source monochromatique Al RX micro-focalisé alimenté à 20 mA et 10 kV. La pression à l'intérieur de la chambre d'analyse est de  $10^{-8}$  Pa et l'angle d'analyse est de  $55^\circ$ . Un canon d'électrons fonctionnant à 8 eV et une grille de Ni placée à 3 mm au-dessus de la surface de l'échantillon sont utilisés pour assurer la stabilisation de la charge de l'échantillon durant l'analyse. Les données sont ensuite traitées à l'aide du programme CasaXPS de Casa Software Ltd, UK. Afin de calibrer l'énergie de liaison, la composante C-(C,H) du pic C 1s est positionnée à 284,8 eV. Le spectre peut alors être décomposé et les fractions molaires sont obtenues en utilisant les aires des pics normalisées sur base des paramètres d'acquisition et les facteurs de sensibilités fournis par le constructeur [7].

Les pourcentages atomiques de chaque élément sont recalculés en retirant les contaminations de carbone dues à l'expérience. Du pourcentage obtenu pour le O 1s, est déduit la quantité d'atomes liés au carbone en tenant compte de 3 sortes de liaisons carbone-oxygène : O-C=O ; O-C-O et C=O ; C-O. L'ensemble des pourcentages restants est ensuite rapporté à une somme de 100% [7].

### II.2.2.3 Détermination de la surface spécifique par physisorption d'azote grâce à la méthode BET

La physisorption est un phénomène physique d'adsorption de molécules à la surface d'un matériau grâce à des forces de faible interaction de type Van der Waals. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire de l'échantillon et est réversible. En effet, grâce à une diminution de pression ou à une augmentation de température dans la cellule de d'adsorption, les molécules peuvent être facilement désorbées [53].

Avant d'effectuer une mesure, il est nécessaire de procéder à un dégazage afin d'éliminer tout contaminant physisorbé à la surface de l'échantillon. Ensuite, le solide est refroidi sous vide à température cryogénique grâce à de l'azote liquide. De l'azote gazeux à  $-196^{\circ}\text{C}$  (sa température d'ébullition) est ensuite mis en présence de l'échantillon de manière contrôlée et par incrément de façon à permettre à la pression de s'équilibrer au sein de l'échantillon tout au long du processus. Ainsi la quantité de gaz adsorbé nécessaire pour former une monocouche à la surface externe du solide est déterminée. La surface spécifique de l'échantillon est alors calculée grâce à l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller) [54].

Le modèle BET, décrit par l'équation II-4, permet de tenir compte du fait qu'une seconde couche de molécules peut commencer à s'adsorber à la surface d'un matériau avant même qu'une monocouche soit entièrement formée. Cette équation comprend  $n$ , la quantité de gaz adsorbé mesurée lors de l'analyse,  $n_m$  le nombre de molécules de gaz permettant de former une monocouche sur toute la surface de l'échantillon analysé,  $c$ , une valeur constante qui représente l'intensité de l'interaction de la première couche adsorbée par rapport à l'enthalpie de vaporisation de l'adsorbat et  $P/P_0$  la pression relative [55],[56].

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)^2 + c \frac{P}{P_0} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} \quad (\text{Eq. II-3})$$

Dans la zone où le modèle BET est valide, c'est-à-dire pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,3, la courbe est linéaire. L'équation du modèle BET peut alors être réécrite sous sa forme linéaire (Eq. II-5). Sa pente ainsi que son point d'intersection sont obtenus au moyen d'une régression linéaire. Ces deux informations permettent le calcul des valeurs  $n_m$  et  $c$ , connaissant la surface occupée par une molécule d'azote, on peut déduire la surface spécifique de l'échantillon [55].

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n_{\text{absorbé}} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} * P/P_0 \quad (\text{Eq. II-4})$$

Le diamètre des pores a été mesuré en utilisant le modèle BJH (Barrett-Joyner-Halenda) à la désorption [57].

D'un point de vue pratique, les échantillons sont broyés au préalable puis pesés. Ils sont introduits dans des tubes en verre avec un filler rod afin de limiter l'erreur faite sur la mesure due au volume mort des tubes en verre. Un dégazage sous vide de minimum 6 heures à  $140^{\circ}\text{C}$  est réalisé afin d'atteindre un vide primaire d'environ 10 mbar. Ensuite, les tubes en verre sont

introduits dans un analyseur de surface spécifique et de la porosité (TriStar provenant de Micromeritics). L'analyse se fait à l'aide d'azote à -196 °C dans une gamme de pressions relatives allant de 0,01 à 0,99.

#### *II.2.2.4 Microscope électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDX)*

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images en haute résolution de la topographie d'un échantillon et ce, grâce aux interactions électrons-matière. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons créé par un canon à électrons. Ce faisceau permet d'extraire les électrons de l'échantillon qui sont ensuite accélérés par un champ électrique avant d'être détectés. Plusieurs types d'électrons sont émis lors de cette opération mais seuls les électrons secondaires sont analysés dans ce cas-ci, allant jusqu'à une profondeur de 10 nm. Selon leur provenance à la surface de l'échantillon, la quantité d'électrons collectés sera différente ce qui permettra d'établir la topographie de l'échantillon [51].

Suite à l'impact avec le faisceau d'électrons, des rayons X sont également émis. Ceux-ci peuvent être analysés en EDX. Ils permettent d'obtenir des informations sur la nature chimique des atomes présents dans l'échantillon. La résolution latérale est de l'ordre de 1 micron et les éléments présents peuvent être détectés s'ils sont en concentration atomique supérieure à 1% [51].

D'un point de vue pratique, le produit synthétisé est broyé au préalable puis il est placé sur un film adhésif de carbone lui-même déposé sur un support en aluminium. Ensuite, une couche de chrome ou d'or de 10 nm est pulvérisée sous vide avec un Sputter Metal 208HR provenant de Cressington L'échantillon est finalement introduit dans un microscope électronique à balayage JEOL 7600F qui travaille à 15 kV [7].

Les pourcentages atomiques de chaque élément sont recalculés en retirant les contaminations de carbone, aluminium et chrome ou or. L'ensemble des pourcentages restants est ensuite rapporté à une somme de 100% [7].

#### *II.2.2.5 Tests catalytiques*

L'activité catalytique des différents solides synthétisés dans ce mémoire a été mesurée au travers leur capacité à oxyder le benzène en phase gaz. La réaction d'oxydation du benzène est illustrée à la Figure II-3.

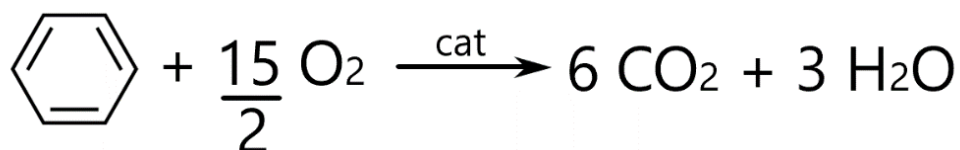


Figure II-3 Réaction d'oxydation totale du benzène [7]

Le test catalytique a été réalisé dans des conditions similaires à celles décrites dans l'article écrit par Bertinchamps et al. [58].

Dans un premier temps, le catalyseur est tamisé de manière à obtenir des grains dont le diamètre est compris entre 200 et 315  $\mu\text{m}$ . La masse de chaque catalyseur analysé est de 100 mg. Il est dilué dans 400 mg de billes de verre d'une dimension comprise entre 350 et 500  $\mu\text{m}$ . Ensuite, la préparation est introduite dans le réacteur entre 2 couches de laine de quartz de façon à ce que le catalyseur occupe toujours le même volume dans le réacteur.

Le gaz réactionnel comprend 200 ppm en volume de benzène pour 10 vol% d' $\text{O}_2$ , le reste étant de l'He. Il est envoyé dans le réacteur avec un flux de 100 mL/min. tout au long de l'analyse. La vitesse volumique horaire (VVH) est donc d'environ 60000  $\text{h}^{-1}$ , ce qui correspond aux conditions habituellement rencontrées dans les industries rejetant des composés organiques volatils (VOC) à traiter.

Durant l'analyse, le réacteur passe d'une température de 50 à 400  $^{\circ}\text{C}$  par palier de 50  $^{\circ}\text{C}$ . 5 injections de benzène sont réalisées par palier afin de calculer une moyenne de l'aire du pic du benzène obtenu pour chaque température testée.

À la sortie du réacteur, le flux de gaz est envoyé dans le chromatographe en phase gazeuse du type CP-3800 provenant de Varian, équipé d'une colonne CP-sil 8CB et de 2 détecteurs (détecteur à conductibilité thermique (TCD) et détecteur à ionisation de flamme (FID)) afin de quantifier le benzène et d'observer la présence de  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et d'éventuels autres hydrocarbures. Le gaz vecteur est l'hélium et la température est de 80  $^{\circ}\text{C}$  tout au long de l'analyse.

Le pic du benzène permet de réaliser la calibration. À la température de départ, à savoir 50 $^{\circ}\text{C}$ , on suppose que le benzène n'est pas transformé et l'aire du pic à cette température représente donc une conversion de 0%. À partir de cette aire, on détermine la conversion du benzène et ce pour chaque valeur à l'aide de l'équation II-6.

$$\frac{\text{Aire du pic à 0\% de conversion} - \text{Aire du pic à analyser}}{\text{Aire du pic à 0\% de conversion}} * 100 \quad (\text{Eq. II-5})$$

Les performances catalytiques sont exprimées grâce à une comparaison de la T50 de chacun des échantillons, la T50 étant la température à laquelle 50% du benzène est converti. Cette dernière est déterminée grâce à une courbe de conversion en fonction de la température à l'aide des 5 points récoltés (moyenne de la conversion à chaque température testée) et en interpolant la valeur de la température où la courbe passe par une conversion de 50%.



# **III. Résultats et discussion**

---

La section « résultats et discussion » sera présentée en trois parties. Premièrement, les résultats obtenus pour les mélanges d'acétate de manganèse(III) avec un précurseur capable de précipiter seul sous l'influence du plasma seront présentés. Ensuite, les résultats des mélanges d'acétate de manganèse(III) avec différents précurseurs incapables de précipiter seuls sous l'influence du plasma seront exposés. Finalement, les résultats des mélanges entre différents types d'acétate avec le sel de Mohr seront développés. Chacune de ces trois parties sera divisée en une section « résultats » et « discussion ».

### III.1 Les mélanges entre l'acétate de manganèse(III) et un précurseur capable de précipiter seul sous l'influence du plasma

L'effet de l'acétate de manganèse(III) sur les précurseurs capables de précipiter seul a été étudié en réalisant des synthèses à partir de 4 solutions : une solution de précurseur seul (sel de Mohr,  $\text{KMnO}_4$ ), une solution d'acétate de manganèse et deux solutions d'un mélange en proportion 25:75 d'acétate de manganèse(III) et d'un autre précurseur (sel de Mohr,  $\text{KMnO}_4$ ). Toutes les synthèses ont été réalisées sans lavage excepté le mélange sel de Mohr-acétate de manganèse(III) et chacune d'entre elle a permis d'obtenir un précipité.

#### III.1.1 Sel de Mohr

##### III.1.1.1 Résultats

###### III.1.1.1.1 Masses synthétisées et pH mesurés

La masse de chaque précipité obtenu ainsi que le pH mesuré avant et après l'exposition au plasma sont repris dans le Tableau III-1. En conditions « non lavé », le mélange de précurseurs a permis d'obtenir une quantité de produit plus élevée que lorsque chaque précurseur a été exposé seul. En outre, une acidification est observée à la fin de l'exposition au plasma pour tous les échantillons, excepté pour l'acétate de manganèse(III) où le pH reste stable.

Tableau III-1 : Masses synthétisées et pH correspondants avant et après exposition au plasma du sel de Mohr, de l'acétate de manganèse(III) et de leur mélange

Précurseur	Proportion molaire	Masse synthétisée (mg)	pH	
			Avant exposition	Après exposition
Fe(Mohr) non lavé	100	87,8	4,1	3,4
Mn non lavé	100	162,7	4,3	4,4
Mn + Fe(Mohr) non lavé	25 : 75	193,9	4,1	3,3
Mn + Fe(Mohr) lavé	25 : 75	/	4,0	3,1



### III.1.1.1.2 DRX

Selon le diffractogramme des RX (Figure III-1), le produit obtenu à partir du sel de Mohr est cristallin et se compose d'une phase de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (PDF 42-0229) et d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (PDF 89-8103). Concernant les mélanges de sel de Mohr et d'acétate de manganèse(III), les diffractogrammes obtenus en conditions non lavé et lavé sont similaires. Ils se composent d'une phase d'hématite (PDF 89-8103) et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (PDF 21-0328).

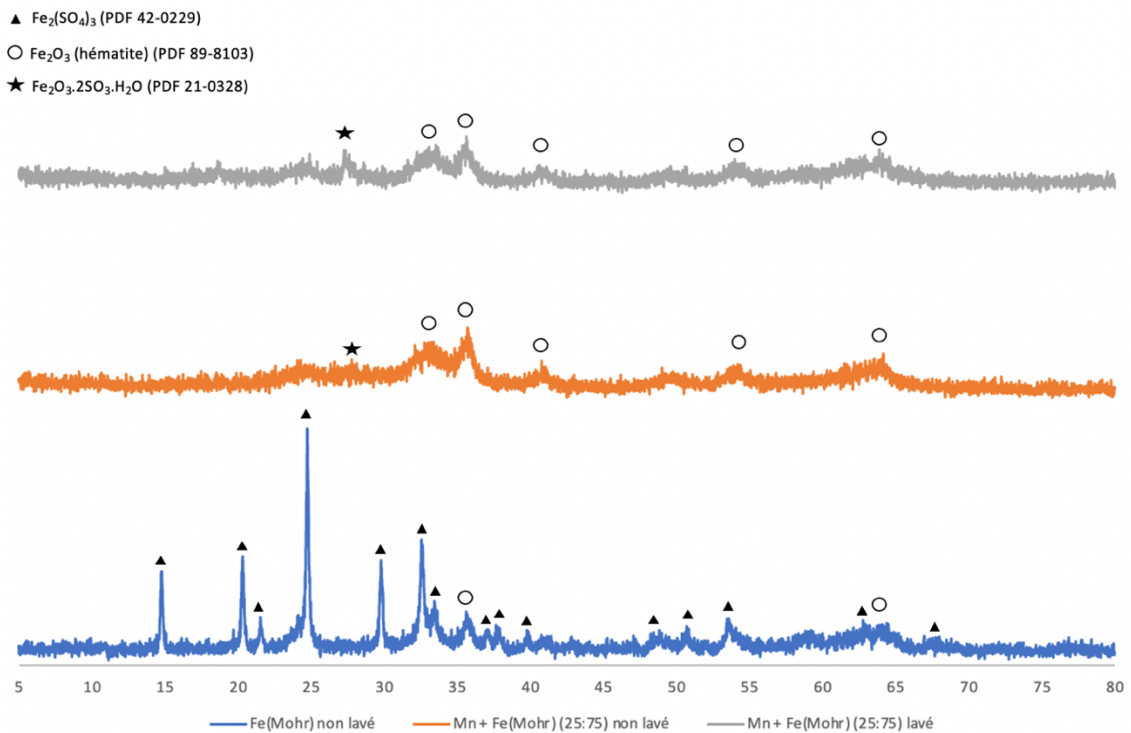


Figure III-1: Diffractogrammes des produits obtenus à partir du sel de Mohr et de l'acétate de manganèse(III)

### III.1.1.1.3 XPS

Les pourcentages atomiques des éléments présents en surface obtenus par XPS sont représentés dans le Tableau III-2.

Premièrement, l'échantillon obtenu à partir du sel de Mohr est celui dont le pourcentage atomique en fer est le plus bas, alors qu'il est le plus élevé pour « Mn + Fe(Mohr) lavé ».

Deuxièmement, le pourcentage atomique du soufre est le plus élevé dans l'échantillon obtenu à partir du sel de Mohr.

Troisièmement, l'azote est présent à hauteur de 6% dans l'échantillon obtenu à partir du sel de Mohr. Il n'a malheureusement pas été mesuré pour les deux autres échantillons.

Finalement, le manganèse peut être considéré comme absent des deux mélanges qu'ils soient lavés ou non.

Il est également important de noter que le lavage a permis d'augmenter le pourcentage atomique du fer et de diminuer celui du soufre.

Tableau III-2 : Pourcentages atomiques identifiés par XPS des produits obtenus à partir du sel de Mohr et des mélanges d'acétate de manganèse(III) et de sel de Mohr

Précurseur \ Élément	O 1s (% atomique)	Fe 2p (% atomique)	S 2p (% atomique)	N 1s (% atomique)	Mn 2p (% atomique)
Fe(Mohr) non lavé	66,5	9,0	18,4	6,0	/
Mn + Fe(Mohr) (25 :75) non lavé	69,7	19,2	10,9	?*	0,2
Mn + Fe(Mohr) (25 :75) lavé	65,8	28,3	5,8	?*	0,0

\*Non analysé

#### III.1.1.1.4 EDX

Les pourcentages atomiques des éléments déterminés par EDX sont représentés dans le Tableau III-3. Les pourcentages atomiques en fer et en soufre sont plus élevés dans l'échantillon obtenu à partir du sel de Mohr que dans ceux obtenus à partir des mélanges. Le manganèse quant à lui se retrouve à 1% atomique dans les deux mélanges, c'est-à-dire dans la marge d'erreur de la méthode. En outre, le lavage a permis de diminuer la quantité de soufre restant dans l'échantillon.

Tableau III-3 : Pourcentages atomiques obtenus par EDX des produits synthétisés à partir du sel de Mohr et des mélanges d'acétate de manganèse(III) et sel de Mohr

Précurseur \ Élément	O (% atomique)	Fe (% atomique)	S (% atomique)	Mn (% atomique)
Fe(Mohr) + 400°C non lavé	55	33	12	/
Mn + Fe(Mohr) (25 :75) + 400°C non lavé	65	29	5	1
Mn + Fe(Mohr) (25 :75) + 400°C lavé	68	29	2	1

#### III.1.1.1.5 Physisorption d'azote

La surface spécifique de chaque échantillon a été mesurée à l'aide du modèle BET. Elles sont reprises dans le Tableau III-4. En conditions « non lavé », le produit obtenu à partir du sel de Mohr a une surface spécifique plus élevée que lorsqu'il est obtenu à partir du mélange avec l'acétate de manganèse(III). Néanmoins, lorsqu'il est lavé, ce mélange donne un échantillon avec la surface spécifique la plus élevée.

Tableau III-4 : Surface spécifique des produits obtenus grâce au modèle BET à partir du sel de Mohr et des mélanges entre l'acétate de manganèse(III) et le sel de Mohr

Précurseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Fe(Mohr) non lavé	28 ± 3
Mn + Fe(Mohr) (25 :75) non lavé	4 <sup>1</sup>
Mn + Fe(Mohr) (25 :75) lavé	140 ± 14

### III.1.1.1.6 Test catalytique

Les résultats des test catalytiques sont repris sur la Figure III-2. En comparant les différents résultats, on observe que le produit obtenu à partir de l'acétate de manganèse est celui dont la T50 est la plus basse. On remarque également que l'échantillon obtenu à partir du mélange a une T50 plus basse que celui obtenu à partir du sel de Mohr. Néanmoins, aucun de ces deux échantillons ne parvient à une conversion totale à l'inverse du produit obtenu à partir de l'acétate de manganèse(III).

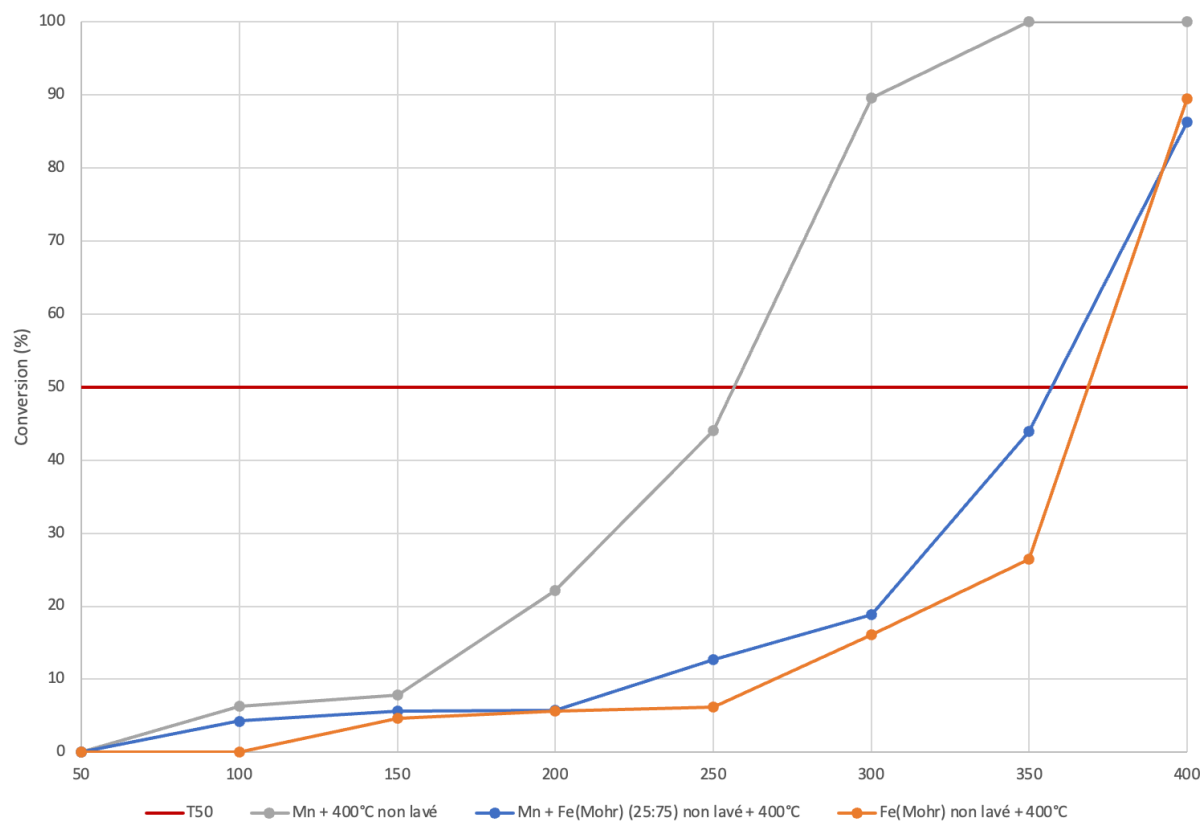


Figure III-2 : Évolution de la conversion du benzène en fonction de la température de réaction des produits obtenus à partir de l'acétate de manganèse(III), le sel de Mohr et du mélange.

<sup>1</sup> La constante C étant négative.

### *III.1.1.2 Discussion*

#### III.1.1.2.1 Identification des composés synthétisés

Les résultats obtenus en DRX montrent que le produit synthétisé à partir du sel de Mohr est composé de sulfate de fer ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ) et d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Pour ce qui est des mélanges, les phases identifiées sont le  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et l'hématite. Cependant, ces derniers étant relativement amorphes, cette identification est donc à prendre avec précaution.

Concernant, l'échantillon « Fe(Mohr) non lavé », les deux phases identifiées en DRX ne peuvent pas être considérées comme étant les seules phases présentes dans le produit synthétisé. En effet, comme le montre le Tableau III-5, les pourcentages atomiques mesurés en XPS ne coïncident pas avec ces deux phases. Si l'on considère que l'entière du soufre contenu dans l'échantillon provient du sulfate de fer, le pourcentage atomique du fer devrait être de minimum 12,3%. Cependant, l'échantillon n'en contient que 9%. Ce qui ne permet donc pas de faire correspondre les phases identifiées en DRX, ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) aux résultats obtenus en XPS. Par conséquent, il est probable qu'une phase soufrée amorphe, et donc non identifiée en DRX soit également présente dans l'échantillon. Le pic S 1s obtenu en XPS ayant une énergie de liaison de 168,9 eV, il correspond parfaitement au pic attendu pour l'ion sulfate. La phase amorphe semble donc être formée de soufre sous la forme de sulfate.

La surface de l'échantillon serait donc composée d'une phase de sulfate de fer, d'hématite et d'une phase amorphe soufrée non identifiée.

En ce qui concerne les mélanges, l'analyse XPS montre que l'échantillon non lavé est le seul à contenir du manganèse. Cependant, ce dernier étant présent à un pourcentage atomique de 0,2%, il sera considéré comme négligeable.

Pour ces mêmes mélanges, les résultats obtenus en DRX permettent de poser l'hypothèse que le soufre présent dans l'échantillon se retrouve uniquement dans la phase «  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ». Dès lors, il est possible de soustraire des pourcentages atomiques identifiés en XPS, le soufre, l'oxygène et le fer associés à cette phase. Ces résultats sont repris dans le Tableau III-5. On observe ainsi que le fer et l'oxygène restant ont un rapport Fe/O de 0,55 pour l'échantillon non lavé et de 0,61 pour l'échantillon lavé. Ces ratios Fe/O ne correspondent pas parfaitement à celui de l'hématite (0,67). Cependant, la méthode XPS tend à surestimer la quantité d'oxygène réellement présente dans l'échantillon. Étant donné les multiples pics coïncidant à la phase hématite en DRX, l'identification de l'hématite semble fiable. Celle de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est moins certaine mais reste une hypothèse valable au vu des résultats obtenus en XPS.

Tableau III-5 : Analyse des résultats obtenus en XPS pour les solides obtenus à partir des mélanges entre l'acétate de manganèse(III) et le sel de Mohr en conditions lavé et non lavé

Élément Composé	O 1s (% at)	Fe 2p (% at)	S 2p (% at)	N 1s (% at)	Fe/O	Ratio attendu selon la DRX
<b>Fe(Mohr) non lavé</b>	66,5	9,0	18,4	6,0	0,14	
<b>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	73,8	12,3	18,4	0,0	0,17	
<b>Mn + Fe(Mohr) non lavé</b>	69,7	19,2	10,9		0,28	
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O</b>	54,5	10,9	10,9		0,20	
<b>Éléments restants</b>	15,2	8,3	0		0,55	0,67
<b>Mn + Fe(Mohr) lavé</b>	65,8	28,3	5,8		0,43	
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O</b>	29,1	5,8	5,8		0,2	
<b>Éléments restants</b>	36,7	22,5	0		0,61	0,67

Les mêmes analyses peuvent être réalisées sur les résultats obtenus en EDX. De la même manière que pour les résultats obtenus en XPS, on observe que le manganèse se retrouve en faible quantité (1% atomique). Il sera donc considéré comme négligeable pour faciliter l'analyse. Une fois de plus, on peut poser l'hypothèse que le soufre contenu dans chaque échantillon provient de la phase soufrée identifiée en DRX, c'est-à-dire, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> pour « Fe(Mohr) non lavé » et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O pour « Mn + Fe(Mohr) non lavé » et « Mn + Fe(Mohr) lavé ». Ceci a été réalisé dans le Tableau III-6. En considérant que l'entièreté du soufre contenu dans l'échantillon « Fe(Mohr) non lavé » provient du Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, on remarque que les pourcentages en fer et en oxygène nécessaires pour correspondre à cette phase sont de 18% et 108% respectivement, ce qui est impossible. Les résultats obtenus en EDX confirment donc qu'il existe une autre phase soufrée que le Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> dans cet échantillon.

Concernant l'échantillon « Mn + Fe(Mohr) non lavé », si l'on y soustrait le pourcentage atomique de soufre, de fer et d'oxygène qui sont associés à la phase de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, les éléments restants ont un ratio Fe/O de 0,60, comme le montre le Tableau III-6. La même opération peut être réalisée sur l'échantillon lavé. Dans ce cas, le ratio Fe/O des éléments restants devient 0,47. Ces deux ratios ne correspondent pas à celui de l'hématite (0,67). Il existe donc dans ces deux échantillons une phase amorphe non identifiable en DRX. Une hypothèse quant à l'identité de cette phase serait la présence d'un (oxo)hydroxyde correspondant, à savoir le Fe(OH)<sub>3</sub> ou la goethite (FeO(OH)) qui n'aurait pas totalement été transformée en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durant la calcination. En effet, cette dernière a été identifiée en DRX par F. Hanon pour le même mélange entre l'acétate de manganèse(III) et le sel de Mohr avant calcination [7]. Le ratio Fe/O de la goethite étant de 0,5, un mélange entre la goethite et l'hématite pourrait expliquer le ratio

Fe/O de 0,60 obtenu pour de l'échantillon « Mn + Fe(Mohr) non lavé », auquel on a soustrait la phase  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ceci ne peut pas être appliqué à l'échantillon « Mn + Fe(Mohr) lavé » étant donné que son ratio Fe/O (0,47) est inférieur à celui de la goethite (0,5). Dans ce cas, un mélange d'hématite et de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ayant un ratio Fe/O de 0,33, pourrait mieux convenir. Cependant, l'identification des différents oxydes et hydroxydes s'avère complexe étant donné que ces composés contiennent les mêmes éléments fer et oxygène. De plus, s'il correspond mieux aux ratios obtenus en XPS, l'identification du  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et de la goethite semblent peu probables étant donné que les échantillons ont tous été calcinés. Pour identifier avec plus de précision les oxydes et hydroxydes obtenus dans ces échantillons, une décomposition du pic du Fe 2p obtenu en XPS pourrait être réalisée. Dans le cadre de ce mémoire, on s'arrêtera à l'hypothèse que les échantillons « Mn + Fe(Mohr) » lavé et non lavé, sont composés d'une phase de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et d'un mélange d'oxydes et d'hydroxydes de fer.

Tableau III-6 : Analyse des résultats obtenus en EDX pour les mélanges entre l'acétate de manganèse(III) et le sel de Mohr lavé et non lavé

Composé \ Élément	O (% at)	Fe (% at)	S (% at)	Fe/O
<b>Fe(Mohr) non lavé</b>	55	33	12	0,6
<b><math>\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3</math></b>	108	18	12	0,17
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	49	33	0	0,67
<b>Mn + Fe(Mohr) non lavé</b>	65	29	5	0,45
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	25	5	5	0,2
<b>Éléments restants</b>	40	24	0	0,6
<b>Mn + Fe(Mohr) lavé</b>	68	29	2	0,43
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	10	2	2	0,2
<b>Éléments restants</b>	58	27	0	0,47

Même si une identification précise du composé obtenu s'avère complexe, les résultats obtenus en EDX peuvent être comparés à ceux issus de l'XPS afin d'étudier son homogénéité. Cette comparaison a été réalisée dans le Tableau III-7.

Dans le Tableau III-7, on observe que le ratio Fe/O de l'échantillon « Fe(Mohr) non lavé » calculé en XPS (0,14) est largement plus faible que celui calculé en EDX (0,6). De plus, la proportion en soufre mesurée en XPS est plus importante que celle issue de l'EDX. En d'autres termes, la surface de l'échantillon semble être constituée d'une plus large proportion en soufre

que sa masse. À l'inverse, le fer semble plus concentré dans la masse de l'échantillon qu'à sa surface.

En conclusion, il existe une hétérogénéité entre la surface et la masse du composé obtenu à partir du sel de Mohr seul.

Concernant les mélanges lavé et non lavé, la proportion de soufre est également plus élevée à la surface de l'échantillon que dans sa masse. Ceci est plus marqué pour l'échantillon non lavé. Concernant la proportion en fer, l'échantillon lavé est relativement plus homogène que le non lavé. Cependant, les résultats obtenus en EDX montrent que, globalement, l'échantillon non lavé a des proportions atomiques similaires à l'échantillon lavé.

Compte tenu des hypothèses réalisées plus haut concernant l'identification de chaque phase, on peut considérer que les mélanges sont composés de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , d'oxydes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et d'hydroxydes de fer ( $\text{FeO}(\text{OH})$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). De plus, la phase soufrée se trouve nettement plus concentrée à la surface de l'échantillon non lavé que dans sa masse alors que cette différence est moins marquée pour l'échantillon lavé.

Tableau III-7 : Comparaison entre les données obtenues en XPS et en EDX pour le composé synthétisé à partir du sel de Mohr et du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et le sel de Mohr lavé et non lavé

Précurseur \ Élément	Méthode	O (% at)	Fe (% at)	S (% at)	Fe/O
Fe(Mohr) non lavé	XPS	66,5	9,0	18,4	0,14
	EDX	55	33	12	0,6
Mn + Fe(Mohr) (25 :75) non lavé	XPS	69,7	19,2	10,9	0,28
	EDX	65	29	5	0,45
Mn + Fe(Mohr) (25 :75) lavé	XPS	65,8	28,3	5,8	0,43
	EDX	68	29	2	0,42

#### III.1.1.2.1 Hypothèse sur le mécanisme de formation des composés identifiés

Au vu des observations réalisées dans la section précédente, dans le cas des échantillons non lavés, on remarque que le mélange entre l'acétate de manganèse(III) et le sel de Mohr permet de synthétiser un composé dont les proportions atomiques en fer sont plus homogènes que lorsque le sel de Mohr est utilisé seul. Pour tenter d'expliquer cet effet, une hypothèse sur le mécanisme de formation des composés sera avancée ci-dessous. Elle est illustrée sur la Figure III-3.

L'hétérogénéité entre la surface et la masse de l'échantillon obtenu à partir du sel de Mohr seul pourrait être expliquée par son mécanisme de formation. Étant donné que les phases soufrées semblent plus concentrées en surface que dans la masse de l'échantillon, ces dernières se forment probablement en dernier lieu.

La réaction de formation de l'hématite à partir du sel de Mohr par plasma glidarc a été proposée par A. Tiya [37]. En premier lieu, les radicaux libres  $\text{OH}^\circ$  réagissent avec les ions ferreux pour former des ions ferriques. Ces derniers peuvent alors interagir avec des ions  $\text{OH}^-$  pour former le  $\text{FeOOH}$  qui se transforme en hématite après calcination. Cependant, les ions ferriques une fois formés ont aussi la possibilité de réagir avec les ions sulfates présents dans la solution pour former le sulfate de fer ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4)_3$ ). Au vu de l'identification qui a été réalisée plus tôt, le cœur du composé est formé de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  alors que le sulfate de fer se trouve plutôt en surface. Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  tendent donc d'abord à réagir préférentiellement avec les ions  $\text{OH}^-$  ce qui donne alors le temps au  $\text{FeOOH}$  de réaliser une croissance de ses cristaux. A l'inverse, le sulfate de fer se formant plus tard, ne possède pas autant de temps pour réaliser sa croissance. Ainsi, il se retrouve en couche moins épaisse à la surface du  $\text{FeOOH}$ . Par la suite, le  $\text{FeOOH}$  formé se transforme en hématite lors de la calcination.

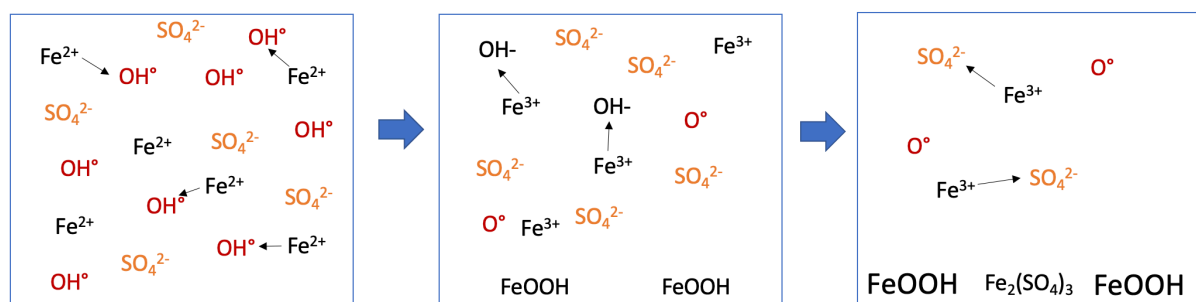


Figure III-3 : Hypothèse du mécanisme de formation de  $\text{FeOOH}$  et du sulfate de fer

Dans le cas où l'acétate de manganèse(III) a été ajouté, on retrouve beaucoup moins cette hétérogénéité entre la surface et la masse. De plus, la proportion de soufre dans le précipité est moindre. On peut donc poser l'hypothèse que les ions ferriques ont moins la possibilité d'interagir avec les ions sulfate lorsque l'acétate de manganèse(III) est présent. Pour que cela soit possible, il faudrait que l'acétate de manganèse(III) soit capable d'interagir avec les ions sulfates sans pour autant former un précipité en fin d'exposition au plasma. En effet, pour rappel, le manganèse est absent dans chacun des précipités obtenus.

Une hypothèse sur l'identification de composé formé dans la solution serait le sulfate de manganèse(II). Ce dernier étant soluble dans l'eau, il ne se retrouve pas dans le précipité formé. Pour confirmer sa présence, une analyse par UV-visible du surnageant pourrait être réalisée. Cette hypothèse de formation du sulfate de manganèse(II) semble plausible grâce à la capacité qu'a l'acétate de manganèse(III) à former une dismutation dans l'eau [59]. En d'autres termes, l'acétate de manganèse(III), dans l'eau, a la possibilité de jouer tant le rôle d'oxydant que de réducteur. Après réaction avec l'eau, il est donc plausible que ce dernier ait formé des ions  $\text{Mn}^{2+}$  capable d'interagir avec les ions sulfates présents dans le milieu (issus du sel de Mohr). Ainsi, en interagissant avec les ions sulfates, les ions  $\text{Mn}^{2+}$  diminuent les possibilités pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$  de former le  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Cette hypothèse pourrait donc expliquer comment l'acétate de manganèse(III) permet de réduire la quantité de sulfate de fer(III) formé à la surface du catalyseur synthétisé.



### III.1.1.2.2 Analyse de l'activité catalytique des composés obtenus

Les tests catalytiques réalisés sur ces échantillons ont montré que la T50 du composé obtenu à partir du mélange est plus basse que celle obtenue à partir du sel de Mohr. La surface spécifique ne permet pas d'expliquer cette différence étant donné qu'elle est plus élevée pour le composé obtenu à partir du sel de Mohr. Une hypothèse qui pourrait expliquer cette différence d'activité serait que le composé obtenu à partir du mélange possède à sa surface des sites plus actifs que le celui issu du sel de Mohr. Les analyses réalisées en XPS semblent renforcer cette idée étant donné que l'échantillon issu du sel de Mohr est celui possédant le plus faible pourcentage atomique en fer et le plus haut pourcentage atomique en soufre. D'autre part, la présence de soufre à la surface d'un catalyseur diminue généralement ses performances catalytiques ([60]–[62]). Le fait que l'activité catalytique de l'échantillon obtenu à partir du sel de Mohr peut donc également s'expliquer par sa teneur plus élevée en soufre à sa surface.

### III.1.1.2.3 Conclusion sur l'effet de l'acétate de manganèse(III) sur la synthèse d'hématite à partir de sel de Mohr

L'acétate de manganèse(III) permet d'homogénéiser le composé synthétisé à partir du sel de Mohr en favorisant la précipitation de l'hématite et en diminuant la teneur en soufre à sa surface. Il permet ainsi d'améliorer l'activité catalytique du composé obtenu. En d'autres termes, l'addition de l'acétate de manganèse(III) au sel de Mohr lors d'une exposition au plasma glidarc semble être une méthode pertinente pour la synthèse de l'hématite.

## III.1.2 $\text{KMnO}_4$

### *III.1.2.1 Résultats*

#### III.1.2.1.1 Masses synthétisées et pH mesurés

Les masses des différents produits obtenus sont reprises dans le Tableau III-8. Le mélange entre l'acétate de manganèse(III) et le  $\text{KMnO}_4$  a permis d'obtenir une quantité plus importante de précipité que chacun de ces composés exposés seuls. De plus, le pH reste stable et est identique en fin d'exposition pour tous les échantillons, excepté pour le  $\text{KMnO}_4$  dont le pH initial est plus élevé. Cet échantillon est donc le seul à s'être acidifié pendant l'exposition.

Tableau III-8 : Masses synthétisées et pH correspondants avant et après exposition au plasma de  $KMnO_4$ , de l'acétate de manganèse(III) et de leurs mélanges

Précurseur	Proportion molaire	Masse synthétisée (mg)	pH	
			Avant exposition	Après exposition
$KMnO_4$ non lavé	100	88,3	6,3	3,5
Mn non lavé	100	162,7	4,3	4,4
Mn + $KMnO_4$ non lavé	25 : 75	244,8	3,9	3,7
Mn + $KMnO_4$ lavé	25 : 75	/	3,7	3,6

### III.1.2.1.2 DRX

Les diffractogrammes obtenus en DRX sont repris sur la Figure III-4.

L'unique phase identifiée dans chacun des échantillons est  $MnO_2$  (PDF 79-1982). Les solides obtenus à partir des mélanges ont généré chacun un diffractogramme similaire, qu'ils soient lavés ou non. Les pics présents sur le diffractogramme de l'acétate de manganèse(III) ne se situent pas aux mêmes endroits que ceux retrouvés sur celui de  $KMnO_4$  même si ces derniers se rapportent à la même phase. Cependant, dans le mélange, on retrouve à la fois les pics présents dans l'échantillon de  $KMnO_4$  et d'acétate de manganèse(III).

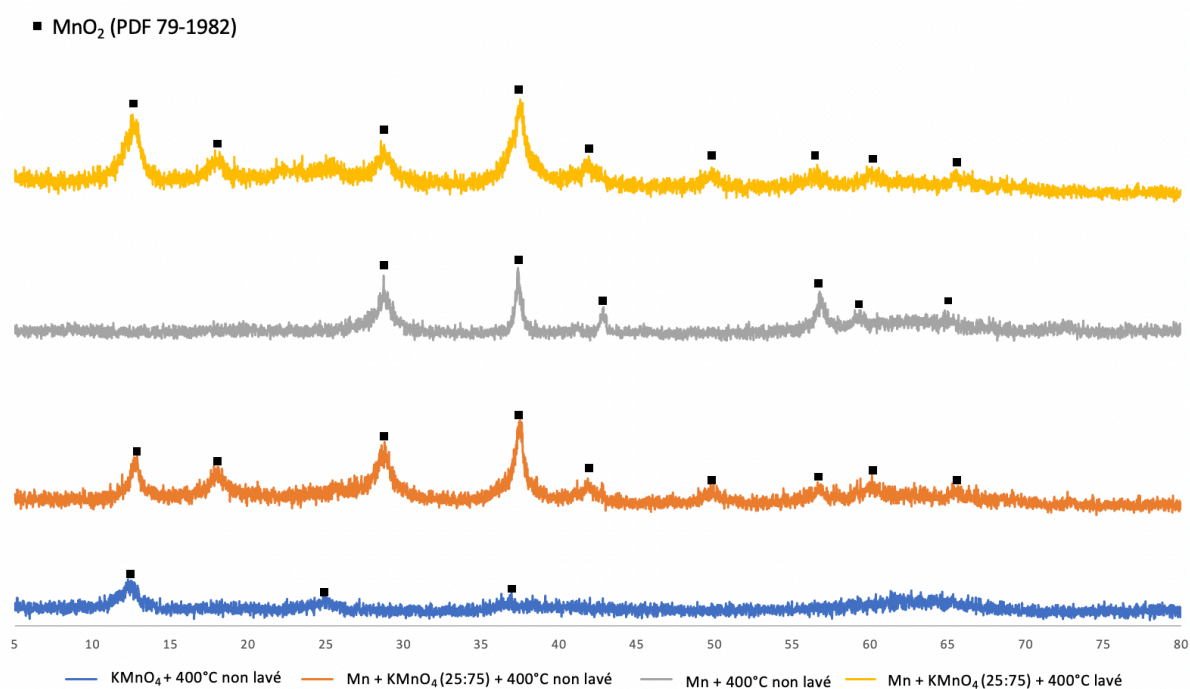


Figure III-4 : Diffractogramme des produits obtenus à partir du  $KMnO_4$ , de l'acétate de manganèse(III) et des mélanges.

### III.1.2.1.3 XPS

Les pourcentages atomiques des éléments présents en surface obtenus par XPS sont représentés dans le Tableau III-9.

Premièrement, le pourcentage atomique en manganèse est le plus élevé dans l'échantillon obtenu à partir de l'acétate de manganèse(III). Il est le moins élevé dans celui obtenu à partir de  $\text{KMnO}_4$ .

Ensuite, le pourcentage atomique en potassium est plus élevé dans l'échantillon obtenu à partir de  $\text{KMnO}_4$  que dans ceux obtenus à partir du mélange.

Finalement, les pourcentages atomiques des échantillons issus du mélange sont similaires qu'ils soient lavés ou non.

Tableau III-9 : Pourcentages atomiques identifiés par XPS des produits obtenus à partir du  $\text{KMnO}_4$ , de l'acétate de manganèse(III) et des mélanges d'acétate de manganèse(III) et de  $\text{KMnO}_4$

Précurseur \ Élément	O 1s (% at)	Mn 2p (% at)	K 2p (% at)	Mn/O
<b><math>\text{KMnO}_4</math> non lavé</b>	64,9	23,9	11,2	0,37
<b>Mn non lavé</b>	69,8	30,2	/	0,43
<b>Mn + <math>\text{KMnO}_4</math> (25 :75) non lavé</b>	66,1	27,3	6,6	0,37
<b>Mn + <math>\text{KMnO}_4</math> (25 :75) lavé</b>	67,1	27,6	5,3	0,41

### III.1.2.1.4 Physisorption d'azote

La surface spécifique de chaque échantillon a été mesurée à l'aide du modèle BET. Elles sont reprises dans le Tableau III-10. L'échantillon issu du mélange possède la surface spécifique la plus élevée. En effet, elle est environ 3 fois plus élevée que celle de «  $\text{KMnO}_4$  non lavé » et 6 fois plus élevée que « Mn non lavé ».

Tableau III-10 : Surface spécifique (modèle BET) des produits obtenus à partir du  $\text{KMnO}_4$ , l'acétate de manganèse(III) et des mélanges entre l'acétate de manganèse(III) et le  $\text{KMnO}_4$

Précurseur	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<b><math>\text{KMnO}_4</math> non lavé</b>	$45 \pm 5$
<b>Mn non lavé</b>	$22 \pm 2$
<b>Mn + <math>\text{KMnO}_4</math> (25 :75) non lavé</b>	$145 \pm 15$

La distribution des pores pour chacun des trois composés est reprise sur la Figure III-5. L'échantillon « Mn+KMnO<sub>4</sub> (25 :75) » possède la distribution de pores la plus fine, avec une majorité de pores d'un diamètre proche de 100 Å. Des pores d'un diamètre encore plus petit se retrouvent également dans cet échantillon ainsi que dans « KMnO<sub>4</sub> non lavé » mais en quantité moindre. Ce dernier possède également d'autres pores de tailles très variées. Le « Mn non lavé » quant à lui ne semble pratiquement pas contenir de pores.

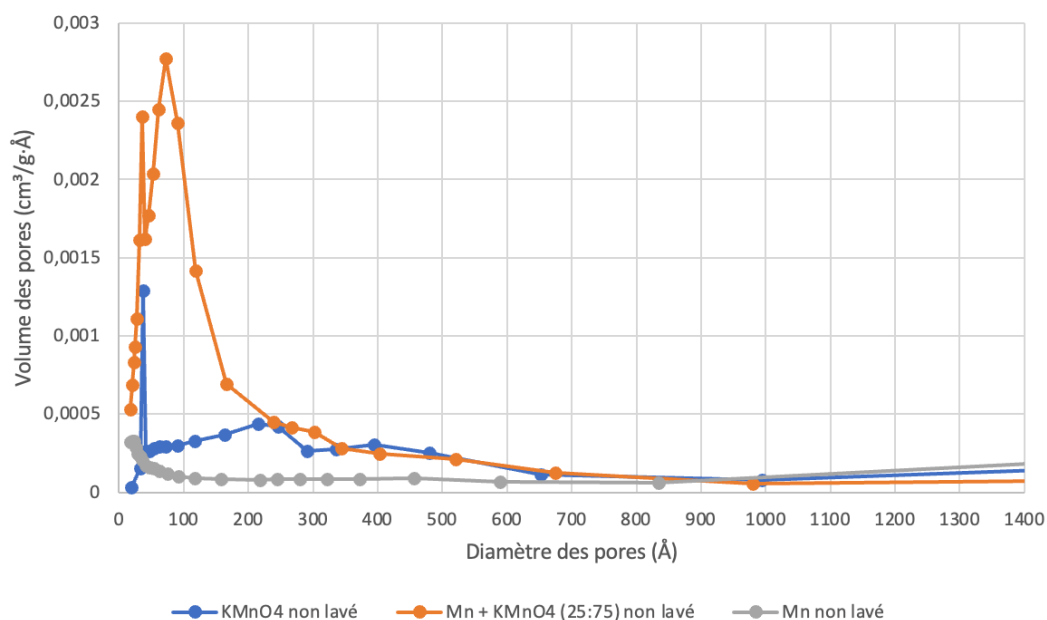


Figure III-5 : Distribution de tailles des pores des échantillons obtenus à partir de l'acétate de manganèse(III), du KMnO<sub>4</sub> et de leur mélange en proportion (25:75)

#### III.1.2.1.5 Tests catalytiques

Les résultats des test catalytiques sont repris sur la Figure III-8.

Les composés issus des mélanges possèdent la T50 la plus basse. Cela s'observe davantage en condition « lavé ».

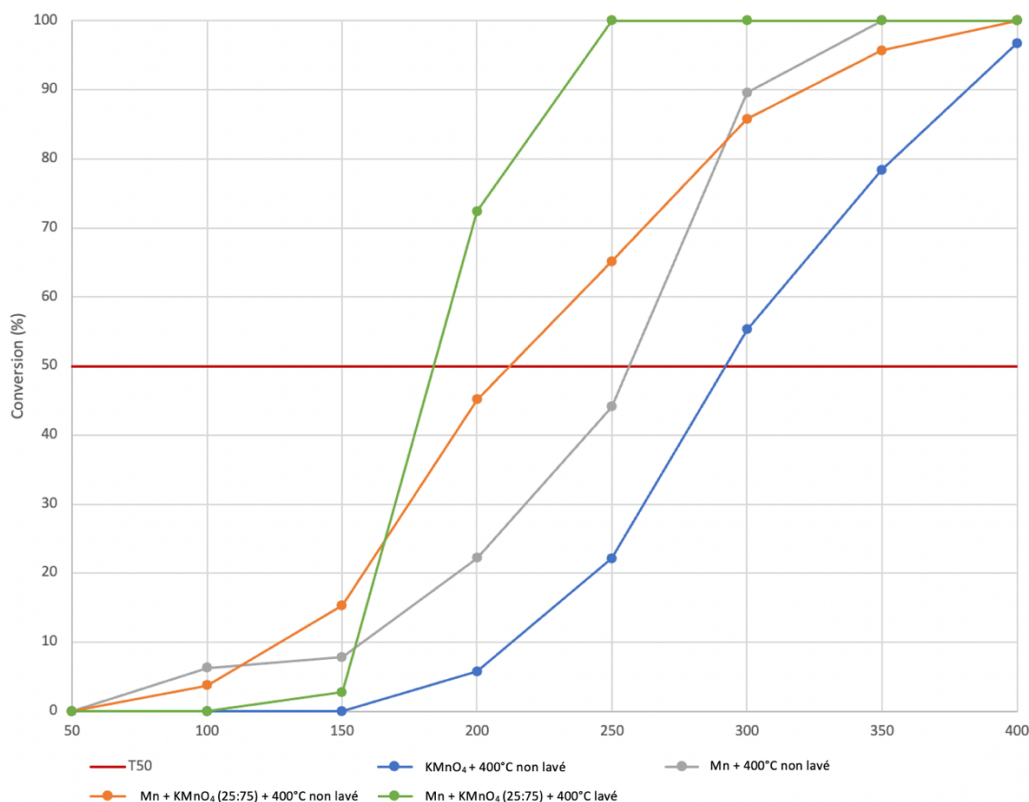


Figure III-6: : Évolution de la conversion du benzène en fonction de la température de réaction des produits obtenus à partir de l'acétate de manganèse(III), le  $KMnO_4$  et le mélange.

### III.1.2.2 Discussion

#### III.1.2.2.1 Identification des composés synthétisés

Le diffractogramme des RX obtenu pour l'échantillon «  $KMnO_4$  non lavé » étant relativement amorphe, la phase identifiée ( $MnO_2$ ) est à considérer avec précaution. Cependant, dans le cas des 3 autres échantillons, cette phase semble fiable au vu des différents pics concordant avec celle-ci. Pour approfondir l'identification de la surface des composés synthétisés, les résultats obtenus en XPS ont également été analysés. Pour ce faire, le pic Mn 2p a été décomposé pour chacun des échantillons afin d'identifier les potentiels différents oxydes synthétisés. Cette décomposition a permis d'identifier les proportions des différentes phases de manganèse. Celles-ci sont reprises dans le Tableau III-11. La décomposition du pic Mn 2p pour le  $KMnO_4$  est illustrée sur la Figure III-7, à titre d'exemple. On remarque que les proportions des différents oxydes de manganèse sont similaires pour chaque échantillon. La phase majoritairement obtenue est systématiquement le  $Mn_2O_3$ . Cependant, le rapport Mn/O calculé à partir de cette décomposition du pic ne correspond pas à celui calculé dans le Tableau III-9.

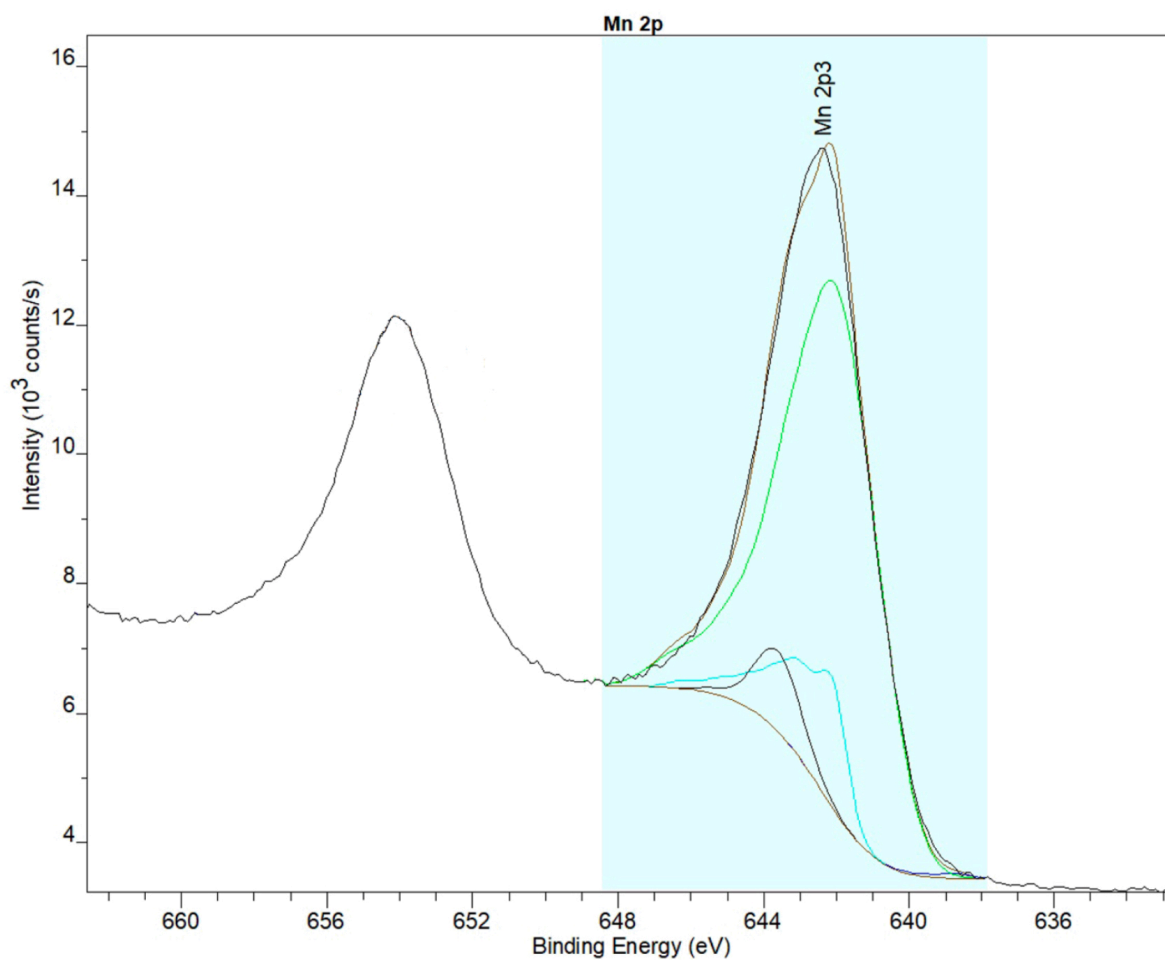


Figure III-7 : Décomposition du pic de Mn 2p pour l'échantillon "KMnO<sub>4</sub>"

Tableau III-11 : Proportions des différentes phases de manganèse dans les produits obtenus à partir de KMnO<sub>4</sub>, l'acétate de manganèse(III) et leurs mélanges

Phase Précurseur	Mn (0) (% at)	MnO (% at)	MnO <sub>2</sub> (% at)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% at)	KMnO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Mn/O
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	0,4	0	13,3	80,1	0,2	5,9	0,65
<b>Mn</b>	0,9	4,1	9,9	85,1	/	/	0,66
<b>Mn + KMnO<sub>4</sub> 25:75 non lavé</b>	0,8	7,8	9,9	77,6	0	4,0	0,67
<b>Mn + KMnO<sub>4</sub> 25:75 lavé</b>	1,0	4,3	13,3	75,9	0,5	4,9	0,66

### III.1.2.2.2 Analyse de l'activité catalytique des composés obtenus

Les tests catalytiques ont montré que les échantillons obtenus à partir des mélanges possèdent la T50 la plus basse. Le mélange non lavé est aussi celui qui présente la surface spécifique la plus élevée.

Selon Hyung Bum et al., les différents oxydes de manganèse pour l'oxydation du benzène sont classés du plus actif au moins actif de la façon suivante :  $Mn_2O_3 > MnO_2 > MnO$  avec une activité encore meilleure pour la forme  $\alpha-Mn_2O_3$  grâce à la distribution uniforme de ses pores dans sa structure mésoporeuse [63]. À noter que le  $Mn_2O_3$  a été rapporté comme moins actifs catalytiquement que  $MnO_2$  pour d'autres réactions comme l'élimination du méthylthiol [64]. Cependant, les observations effectuées ici montrent que l'échantillon « Mn +  $KMnO_4$  25:75 non lavé » a une meilleure activité catalytique que «  $KMnO_4$  non lavé » et « Mn non lavé » alors que sa proportion en  $Mn_2O_3$  est moins élevée. Néanmoins, si l'on compare la distribution des pores de l'échantillon « Mn +  $KMnO_4$  25:75 non lavé » avec celles de «  $KMnO_4$  non lavé » et « Mn non lavé » sur la Figure III-5, on observe que les pores sont plus petits et distribués plus uniformément dans le cas des mélanges que dans les cas de «  $KMnO_4$  non lavé » et « Mn non lavé » seuls. L'hypothèse est donc que le  $Mn_2O_3$  présent dans l'échantillon « Mn +  $KMnO_4$  25:75 non lavé » se trouve sous la forme «  $\alpha-Mn_2O_3$  » décrit par Hyung Bum et al. [63] comme particulièrement actif pour la réaction d'oxydation du benzène. Cela expliquerait donc la meilleure activité catalytique de l'échantillon « Mn +  $KMnO_4$  25:75 non lavé ».

En conclusion, si l'échantillon obtenu à partir du mélange est celui dont la proportion en  $Mn_2O_3$  semble la plus basse, il reste néanmoins le plus performant catalytiquement parlant en raison de sa meilleure distribution de pores.

### III.1.2.2.3 Discussion sur l'effet de synergie entre $KMnO_4$ et l'acétate de manganèse

Le  $KMnO_4$  et l'acétate de manganèse(III) présentent une surface spécifique plus faible que leur mélange. La masse de précipité obtenue pour chacun d'entre eux est également plus faible que celle obtenue lorsqu'on soumet au plasma leur mélange. De plus, en condition non lavé, les pourcentages atomiques du  $K_2MnO_4$  et du  $KMnO_4$  baissent lorsqu'on rajoute de l'acétate de manganèse(III). En effet, ceux-ci sont respectivement de 5,9% et 0,2% dans l'échantillon «  $KMnO_4$  non lavé » alors qu'ils sont à 4,0% et 0,0% pour l'échantillon «  $KMnO_4$  + Mn non lavé ». Ces phénomènes montrent qu'il y a un effet de synergie entre le  $KMnO_4$  et l'acétate de manganèse(III) sur le type de précipité obtenu ainsi que sa quantité. Cet effet est complexe à étudier étant donné que la composition chimique des composés obtenus est similaire.

## **III.2 Les mélanges entre l'acétate de manganèse(III) et un précurseur incapable de précipiter seul sous l'influence du plasma**

L'effet de l'acétate de manganèse(III) sur les précurseurs incapables de précipiter seuls a été étudié en comparant le produit synthétisé par plasma issu d'un mélange entre l'acétate de

manganèse(III) et un autre précurseur ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en proportions 25:75 avec le précipité obtenu pour un même mélange non exposé au plasma. Lorsque la proportion 25:75 ne permettait pas d'obtenir un solide, l'opération a été répétée en proportions 50:50, auquel cas, un précipité a toujours été obtenu.

Le but de ces manipulations est d'analyser les précipités obtenus à partir de ces mélanges afin de s'assurer qu'ils ne sont pas uniquement composés d'oxydes de manganèse.

Ces mélanges sont ensuite comparés à un blanc, c'est-à-dire à un mélange de composition identique, non exposé au plasma. Chaque blanc est mis sous agitation pendant la durée d'une exposition au plasma (45 minutes) avant de subir les mêmes manipulations que les mélanges ayant été exposés au plasma (centrifugation, séchage, calcination). Le but de cette comparaison est de vérifier la pertinence de l'utilisation du plasma pour la synthèse d'oxydes et hydroxydes à l'aide de l'acétate de manganèse(III).

### III.2.1 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

#### III.2.1.1 Résultats

##### III.2.1.1.1 Masses synthétisées et pH mesurés

Le mélange entre l'acétate de manganèse(III) et le nitrate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) en proportions 25:75 n'a donné aucun précipité après exposition au plasma. Les proportions ont donc été modifiées à 50:50 et un précipité a pu être observé. Les masses obtenues et les pH mesurés sont repris dans le Tableau III-12 pour le mélange avec et sans exposition au plasma.

Le pH des deux échantillons est resté stable entre la mesure initiale et finale. De plus, la masse du produit obtenu est plus élevée dans le cas où l'échantillon n'a pas été exposé au plasma.

Tableau III-12 : Masses synthétisées et pH correspondants du produit obtenu à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  avec et sans exposition au plasma

Précurseur	Proportion molaire	Masse synthétisée (mg)	pH	
			initial	final
Mn + Al + plasma	50:50	50,3	3,7	4,0
Mn + Al sans plasma	50:50	115,1	3,8	3,9

##### III.2.1.1.2 DRX

Tous les échantillons obtenus ont été analysés en DRX afin d'identifier leurs phases. Le diffractogramme obtenu est repris sur la Figure III-8. On observe que les produits synthétisés sont amorphes et aucune identification de phase n'est donc possible par DRX.



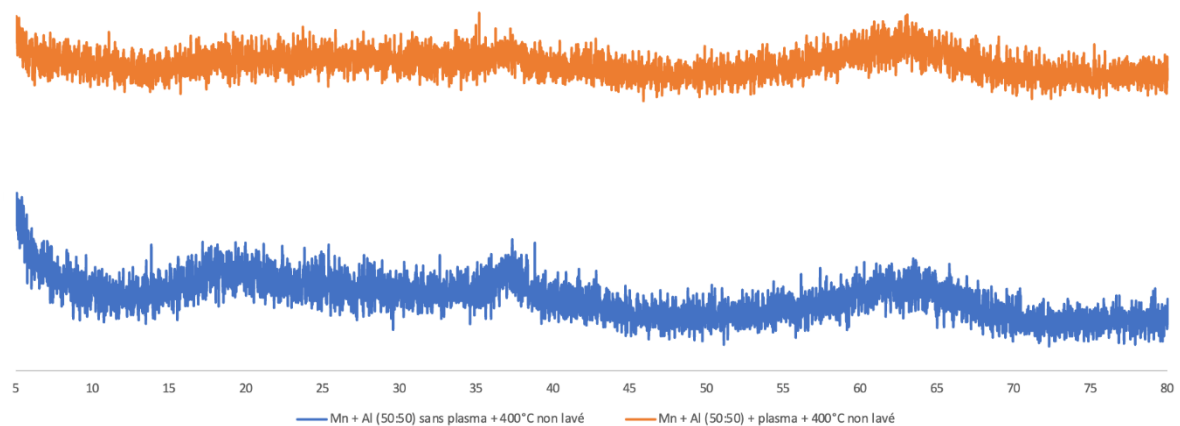


Figure III-8 : Diffractogrammes des produits obtenus à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et de l' $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  avec et sans plasma

### III.2.1.1.3 XPS

L'analyse XPS révèle que chaque échantillon contient de l'aluminium. Le produit obtenu ne provient donc pas uniquement de la précipitation de l'acétate de manganèse(III).

L'échantillon exposé au plasma présente le pourcentage atomique en aluminium le plus élevé. De plus, son pourcentage atomique en manganèse est moindre comparé à l'échantillon non exposé. Concernant l'azote, il est présent à hauteur de 0,6% dans l'échantillon « Mn + Al (50:50) + plasma » et à 13,5% dans « Mn + Al (50:50) sans plasma ». On observe que l'exposition au plasma a diminué cette quantité d'azote dans l'échantillon.

Tableau III-13 : Pourcentages atomiques identifiés par XPS des produits obtenus à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  avec et sans exposition au plasma

Précurseur \ Élément	O 1s (% at)	Mn 2p (% at)	Al 2p (% at)	N 1s (% at)
<b>Mn + Al (50:50) + plasma</b>	68,1	17,8	13,5	0,6
<b>Mn + Al (50:50) sans plasma</b>	66,1	23,2	9,4	1,4

### III.2.1.1.4 EDX

Les résultats obtenus en EDX sont repris dans le Tableau III-14.

On peut observer que le pourcentage atomique d'aluminium est le plus élevé pour l'échantillon exposé au plasma. En outre, le pourcentage atomique de manganèse est plus élevé dans le cas où on ne réalise pas d'exposition au plasma.

Tableau III-14 : Pourcentages atomiques identifiés par EDX des produits obtenus à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  avec et sans exposition au plasma

Précurseur \ Élément	O (% at)	Mn (% at)	Al (% at)
<b>Mn + Al (50:50) + plasma</b>	60	27	13
<b>Mn + Al (50:50) sans plasma</b>	60	35	5

### III.2.1.1.5 Physisorption d'azote

La surface spécifique de chaque échantillon a été mesurée à l'aide du modèle BET. Elles sont reprises dans le Tableau III-15.

Les surfaces spécifiques sont toujours les plus élevées lorsque l'échantillon est exposé au plasma et sont d'autant plus élevées lorsque les produits obtenus sont lavés.

Tableau III-15 : Surfaces spécifiques des produits obtenus grâce au modèle BET à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  avec et sans exposition au plasma, lavé et non lavé

Précurseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
<b>Mn + Al + plasma non lavé</b>	105 ± 10
<b>Mn + Al sans plasma non lavé</b>	11 ± 1
<b>Mn + Al + plasma lavé</b>	494 ± 50
<b>Mn + Al sans plasma lavé</b>	291 ± 30

### III.2.1.1.6 Tests catalytiques

Un test catalytique d'oxydation du benzène a été réalisé sur le produit issu du mélange entre  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  et l'acétate de manganèse(III) avec et sans exposition au plasma en condition « non lavé ». Ces résultats ont été comparés à celui obtenu dans le cas de l'échantillon obtenu à partir de l'acétate de manganèse(III) seul (Figure III-9).

La T50 la plus basse est celle issue du mélange entre  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  et l'acétate de manganèse(III). C'est d'autant plus le cas lorsque l'échantillon n'a pas été exposé au plasma.

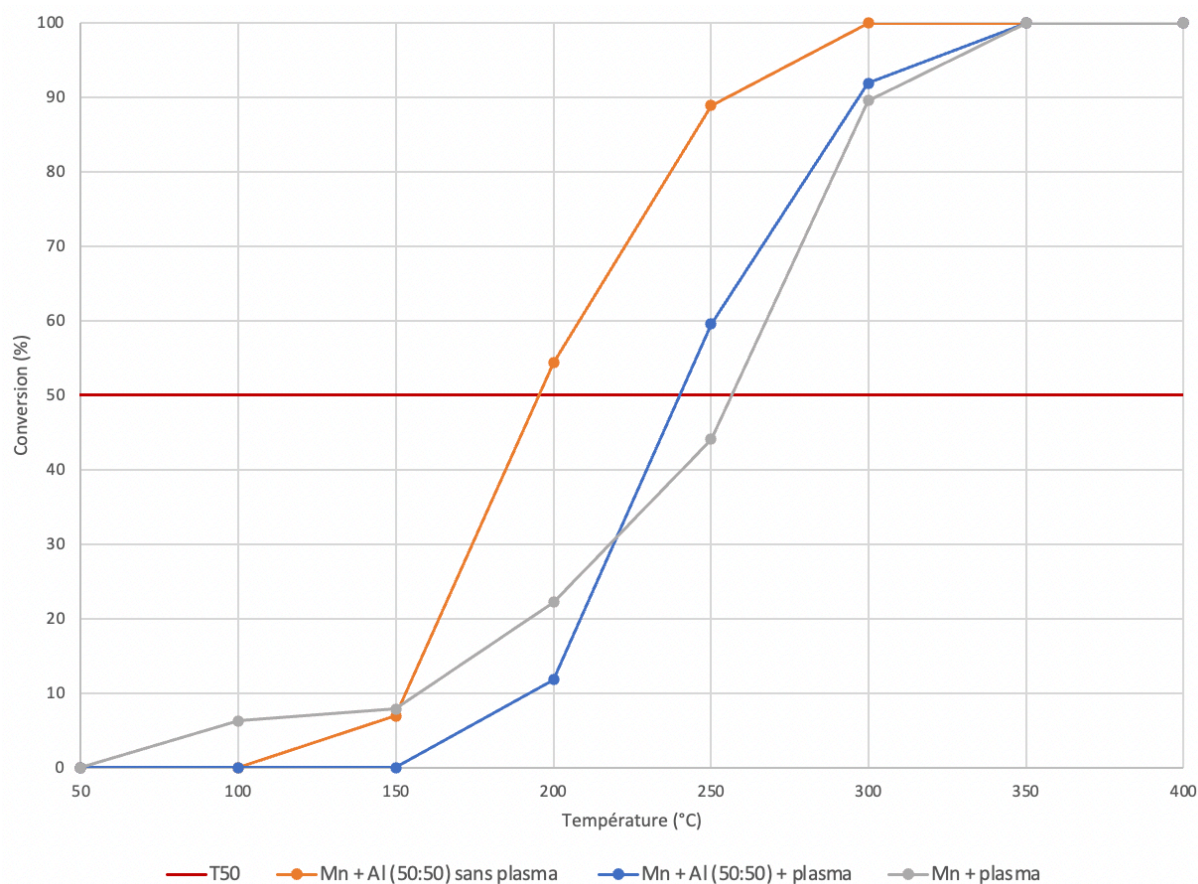


Figure III-9 : Évolution de la conversion du benzène en fonction de la température de réaction des produits obtenus à partir de l'acétate de manganèse(III) et le mélange avec  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  avec et sans exposition au plasma.

### III.2.1.2 Discussion

#### III.2.1.2.1 Identification des composés synthétisés

Étant donné que le composé obtenu est amorphe, ce dernier n'a pas pu être identifié par DRX. Seuls les résultats en XPS et en EDX seront donc utilisés pour son identification.

Premièrement, les résultats XPS montrent la présence d'oxygène, d'aluminium, de manganèse et d'azote. Pour faciliter l'identification des phases, l'azote sera négligé puisque présent en faible quantité.

Ensuite, l'énergie de liaison ( $E_b$ ) identifiée pour l'aluminium en XPS est de 73,6 eV pour l'échantillon exposé au plasma et 73,7eV pour celui non exposé. L'identification la plus proche qui peut être réalisée est celle de la gibbsite ( $AlO(OH)$ ) dont l' $E_b$  attendue est de 73,9 [65]. Cependant, les oxydes et hydroxydes d'aluminium étant extrêmement difficiles à différencier en XPS [66], on ne peut donc pas écarter la possibilité que l'aluminium présent dans l'échantillon soit en fait sous la forme d' $Al_2O_3$  ou d' $Al(OH)_3$ . Si l'on pose l'hypothèse que tout l'aluminium contenu dans l'échantillon se retrouve sous la forme d' $Al(OH)_3$ , on peut soustraire des résultats obtenus en XPS, l'aluminium et l'oxygène qui lui sont liés. Les résultats sont repris dans le Tableau III-16.

Tableau III-16 : Analyse des résultats obtenus en XPS pour les échantillons obtenus au départ des mélanges d'acétate de manganèse(III) et d'  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  avec et sans exposition au plasma, en considérant la présence d'Al sous la phase «  $Al(OH)_3$  »

Composé \ Élément	O 1s (% at)	Mn 2p (% at)	Al 2p (% at)	Mn/O
<b>Mn + Al</b> + plasma	68,1	17,8	13,5	0,26
<b><math>Al(OH)_3</math></b>	40,5	0	13,5	/
<b>Éléments restants</b>	27,6	17,8	0	0,64
<b>Mn + Al</b> sans plasma	66,1	23,2	9,4	0,35
<b><math>Al(OH)_3</math></b>	28,2	0	9,4	/
<b>Éléments restants</b>	37,9	23,2	0	0,61

Le rapport Mn/O des éléments restants est de 0,64 pour l'échantillon exposé au plasma et de 0,61 pour l'échantillon non exposé. Ces ratios ne correspondant pas rigoureusement à celui d'un type oxyde de manganèse en particulier, il est probable que le manganèse soit présent dans plusieurs phases différentes. Le pic de Mn 2p a donc été décomposé pour identifier ces phases. Le résultat de cette décomposition est repris dans le Tableau III-17.

Tableau III-17 : Résultats de la décomposition du pic de Mn 2p

Précurseur \ Élément	Mn (0) (% at)	MnO (% at)	MnO <sub>2</sub> (% at)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% at)	Mn/O
<b>Mn + Al</b> + plasma	1	17,6	2,7	78,7	0,69
<b>Mn + Al</b> sans plasma	1,4	20,7	2,4	75,6	0,70

En décomposant le pic, on obtient un rapport Mn/O de 0,69 pour l'échantillon exposé au plasma et de 0,70 pour celui non exposé. Ces rapports ne sont pas rigoureusement identiques à ceux des éléments restants issus du Tableau III-16 mais ils s'en rapprochent fortement. Cette légère différence peut provenir du fait d'avoir négligé l'azote. En effet, en considérant que l'oxygène n'est lié qu'à l'aluminium et au manganèse, on sous-estime le rapport Mn/O par rapport à la réalité dans le Tableau III-17.

Étant donné qu'une calcination a été réalisé pour chacun des échantillons, l'identification de l' $Al(OH)_3$  reste très hypothétique. En effet, lors de la calcination, ces hydroxydes ont tendance à réagir pour former l'oxyde correspondant [5]. Il est donc nécessaire de réaliser les mêmes analyses avec la gibbsite et l' $Al_2O_3$ . Cependant, en faisant cela, on réalise que le rapport

Mn/O des éléments restants s'éloignent de celui attendu par la décomposition des pics (tableaux III-18 et III-19).

Tableau III-18 : Analyse des résultats obtenus en XPS pour les mélanges d'acétate de manganèse(III) et d' $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  avec et sans exposition au plasma en considérant la présence de l'Al sous la phase «  $Al_2O_3$  »

Composé \ Élément	O 1s (% at)	Mn 2p (% at)	Al 2p (% at)	Mn/O	Mn/O attendu
<b>Précurseur Mn + Al + plasma</b>	68,1	17,8	13,5	0,26	
<b><math>Al_2O_3</math></b>	20,2	0	13,5	/	
<b>Éléments restants</b>	47,8	17,8	0	0,37	0,69
<b>Précurseur Mn + Al sans plasma</b>	66,1	23,2	9,4	0,35	
<b><math>Al_2O_3</math></b>	14,1	0	9,4	/	
<b>Éléments restants</b>	52,0	23,2	0	0,45	0,70

Tableau III-19 : Analyse des résultats obtenus en XPS pour les mélanges d'acétate de manganèse(III) et d' $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  avec et sans exposition au plasma en considérant la présence de l'Al sous la phase « gibbsite »

Composé \ Élément	O 1s (% at)	Mn 2p (% at)	Al 2p (% at)	Mn/O
<b>Mn + Al + plasma</b>	68,1	17,8	13,5	0,26
<b>Gibbsite (AlO(OH))</b>	27,0	0	13,5	/
<b>Éléments restants</b>	41,1	17,8	0	0,43
<b>Mn + Al sans plasma</b>	66,1	23,2	9,4	0,35
<b>Gibbsite (AlO(OH))</b>	18,8	0	9,4	/
<b>Éléments restants</b>	47,3	23,2	0	0,49

L'hypothèse que l'aluminium présent dans les échantillons soit sous la forme  $Al(OH)_3$  semble donc meilleure que celle de la présence de gibbsite et d' $Al_2O_3$ . Une décomposition du pic de l'aluminium permettrait d'obtenir une identification plus précise mais cela ne sera pas fait dans le cadre de ce mémoire. On considèrera donc ici que la surface des échantillons obtenus avec et sans exposition au plasma est composée d' $Al(OH)_3$  et d'un mélange de différents oxydes

de manganèse, principalement de  $Mn_2O_3$ . Les proportions en  $Al(OH)_3$  et en phases de manganèse peuvent être calculées pour les deux échantillons grâce au pourcentage atomique de l'oxygène. Elles sont reprises dans le Tableau III-20. La proportion de  $Al(OH)_3$  est la plus élevée pour l'échantillon exposé au plasma.

Tableau III-20 : Proportions d' $Al(OH)_3$  et d'oxydes de manganèse avec et sans exposition au plasma

Précurseur	Composé	
	$Al(OH)_3$	Oxydes de manganèse
<b>Mn + Al + plasma</b>	41,5	58,5
<b>Mn + Al sans plasma</b>	26,4	73,6

Les mêmes analyses peuvent être réalisées sur les résultats obtenus en EDX. Dans ce cas-ci, on remarque que si l'on pose l'hypothèse que l'aluminium provient uniquement de son oxyde ( $Al_2O_3$ ), le rapport Mn/O des éléments restants est de 0,67 ce qui correspond rigoureusement au rapport Mn/O de  $Mn_2O_3$ , comme le montre le Tableau III-21. Si l'on effectue la même opération sur l'échantillon non exposé au plasma, les pourcentages atomiques correspondent également rigoureusement à un mélange d' $Al_2O_3$  et de  $Mn_2O_3$ .

Tableau III-21 : Analyse des résultats obtenus en EDX pour les mélanges d'acétate de manganèse(III) et d' $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  avec et sans exposition au plasma en considérant la présence de l'Al sous la phase «  $Al_2O_3$  »

Composé	Élément			
	O (% at)	Mn (% at)	Al (% at)	Mn/O
<b>Mn + Al + plasma</b>	60	27	13	0,26
<b><math>Al_2O_3</math></b>	19,5	0	13	/
<b>Éléments restants</b>	40,5	27	0	0,67
<b>Mn + Al sans plasma</b>	60	35	5	0,35
<b><math>Al_2O_3</math></b>	7,5	0	5	/
<b>Éléments restants</b>	52,5	35	0	0,67

Dès lors, il est plausible de considérer que le produit formé, avec et sans exposition au plasma, est constitué majoritairement d'une phase d' $Al_2O_3$  et d'une autre phase de  $Mn_2O_3$ . Néanmoins, la surface du composé diffère de sa composition globale. Cette dernière semble être composée d'un mélange d' $Al(OH)_3$  et d'oxydes de manganèse, dont majoritairement de  $Mn_2O_3$ . De plus, la surface se compose d'une phase non identifiée, laquelle contiendrait de l'azote, expliquant la faible proportion d'azote. Il existe donc une hétérogénéité entre la surface et la masse de l'échantillon synthétisé.

### III.2.1.2.2 Analyse de l'activité catalytique des composés obtenus

Les tests catalytiques ont montré que l'exposition au plasma du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et le nitrate d'aluminium augmentait sa T50. Obtenir l'échantillon en exposant son précurseur au plasma a donc diminué sa performance catalytique. Cependant, la physisorption d'azote a montré que l'exposition au plasma a permis d'augmenter la surface spécifique de ce même échantillon. La diminution de la performance catalytique de l'échantillon synthétisé par plasma ne s'explique donc pas par une perte de surface spécifique.

L'activité catalytique de ces échantillons semble donc plutôt reposer sur leur composition. Comme le montre le Tableau III-20, sans exposition au plasma, on obtient une proportion de phases d'oxydes de manganèse plus importante qu'avec exposition. Cette différence pourrait être expliquée par une plus grande activité catalytique pour la réaction d'oxydation du benzène pour le  $Mn_2O_3$  par rapport au  $Al(OH)_3$ . La littérature renseigne de nombreux exemples d'oxydation du benzène catalysée par le  $Mn_2O_3$  [2, 5, 6] alors qu'aucun n'a été trouvé pour l' $Al(OH)_3$ . À ce stade, on ne peut donc pas assurer que l'augmentation de l'activité catalytique de l'échantillon provienne de l'augmentation de la proportion de la phase  $Mn_2O_3$ . De plus, lorsque qu'on compare les échantillons « Mn + Al 50:50 non lavé » avec ou sans plasma, avec le composé obtenu à partir de l'acétate de manganèse(III) seul, on observe que l'activité catalytique des mélanges est meilleure. Pourtant, le composé obtenu à partir de « Mn non lavé » est majoritairement composée de  $Mn_2O_3$ . Néanmoins, si l'utilisation de l' $Al(OH)_3$  en tant que catalyseur de la réaction d'oxydation du benzène n'est pas (ou peu) documentée, on observe l'inverse pour les catalyseurs supportés sur l' $Al_2O_3$  [7, 8].

L'hypothèse est donc la suivante : la phase de  $Mn_2O_3$  est plus active qu' $Al(OH)_3$ . Cependant, la phase  $Mn_2O_3$  est encore plus active lorsqu'elle est en présence d' $Al_2O_3$ .

En conclusion, l'exposition au plasma a diminué l'activité catalytique de l'échantillon. Cependant, elle a permis de favoriser la précipitation de l' $Al(OH)_3$  par rapport aux oxydes de manganèse. Même si une phase pure d'hydroxyde ou d'oxyde d'aluminium n'a pas pu être synthétisée, la présence des deux types d'oxyde ( $Al_2O_3$  et  $Mn_2O_3$ ) dans l'échantillon final a formé un composé plus apte à catalyser la réaction de type oxydation du benzène. Cependant, la T50 du solide obtenu sans plasma étant bien plus basse, l'utilisation du plasma pour synthétiser ce type de phase ne semble donc pas pertinente.

### III.2.1.2.3 Conclusion sur l'effet de l'acétate de manganèse sur la synthèse d'oxyde à partir de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

L'acétate de manganèse(III) permet d'aider  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  à précipiter sous forme d'hydroxyde et d'oxyde. Cependant, l'activité catalytique du produit obtenu semble meilleure sans exposition au plasma. La synthèse d'un oxyde simple par cette méthode ne semble donc pas adéquate.

## III.2.2 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O

### III.2.2.1 Résultats

#### III.2.2.1.1 Masses synthétisées et pH mesurés

Le mélange entre l'acétate de manganèse(III) et le nitrate de fer (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) en proportions 25:75 n'a pas permis d'obtenir un précipité après exposition au plasma. Les proportions ont donc été modifiées à 50:50 et un précipité a ainsi pu être observé. Chacun des échantillons a été obtenu en condition « non lavé ». Les masses synthétisées ainsi que les pH mesurés sont repris dans le Tableau III-22.

La masse de produit synthétisé avec ou sans plasma est similaire pour le mélange acétate de manganèse(III) - Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O. On remarque également que le pH est resté stable dans les deux cas.

Tableau III-22 : Masses synthétisées et pH correspondants du composé obtenu à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O avec et sans exposition au plasma

Précurseur	Proportion molaire	Masse synthétisée (mg)	pH	
			Initial	Final
Mn + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + plasma non lavé	50:50	50,3	2,7	2,8
Mn + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> sans plasma non lavé	50:50	50,5	2,6	2,6

#### III.2.2.1.2 DRX

Les diffractogrammes RX sont repris sur la Figure III-10. Les mêmes phases ont été identifiées pour les deux échantillons. Il s'agit de l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (PDF 89-0599) et de l'akhtenskite (MnO<sub>2</sub>) (PDF 89-5171). Cependant, étant donné le caractère amorphe de ces échantillons, ces identifications sont à considérer avec précaution.



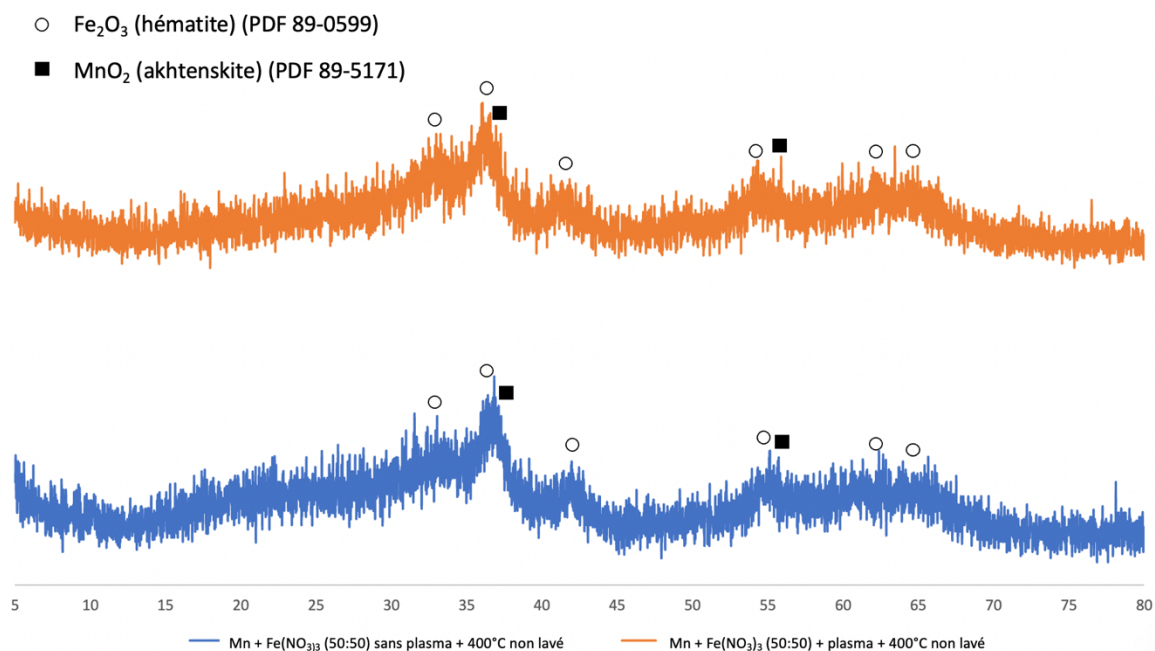


Figure III-10 : Diffractogramme des produits obtenus à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  avec et sans plasma

### III.2.2.1.3 XPS

Les résultats obtenus en XPS sont repris dans le Tableau III-23. Le pourcentage atomique de la plupart des éléments est similaire pour les deux échantillons. Cependant, dans le cas où aucune exposition au plasma n'a été réalisée, le pourcentage atomique du manganèse est légèrement plus élevé.

Tableau III-23 : Pourcentages atomiques identifiés par XPS des produits obtenus à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  avec et sans exposition au plasma

Précurseur \ Élément	O 1s (% atomique)	Mn 2p (% atomique)	Fe 2p (% atomique)	N 1s (% atomique)
<b>Mn + <math>Fe(NO_3)_3</math> + plasma non lavé</b>	64,8	16,4	17,9	0,9
<b>Mn + <math>Fe(NO_3)_3</math> sans plasma non lavé</b>	63,2	18,6	17,4	0,7

### III.2.2.1.4 Physisorption d'azote

La surface spécifique de chaque échantillon a été mesurée à l'aide du modèle BET. Elles sont reprises dans le Tableau III-24. La surface spécifique du composé exposé au plasma est 3 fois plus faible que celui obtenu sans plasma.

Tableau III-24 : Surface spécifique (modèle BET) des produits obtenus à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  avec et sans exposition au plasma

Précurseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
<b>Mn + Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + plasma non lavé</b>	62 ± 6
<b>Mn + Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sans plasma non lavé</b>	199 ± 20

### III.2.2.2 Discussion

#### III.2.2.2.1 Identification des composés synthétisés

Les phases identifiées en DRX sont l'hématite ( $Fe_2O_3$ ) et le  $MnO_2$ . Cependant, les solides étant amorphes, ces résultats sont à considérer avec précaution.

Toutefois, si l'on fait l'hypothèse que le fer est présent sous forme d'hématite comme le suggère la DRX, on peut soustraire le fer et l'oxygène de cette phase aux pourcentages atomiques obtenus par XPS. Le résultat est repris dans le Tableau III-25. Le rapport Mn/O des éléments restants est de 0,43 pour l'échantillon exposé au plasma et de 0,5 pour l'échantillon non exposé au plasma. La phase  $MnO_2$  identifiée en DRX coïncide donc rigoureusement avec le ratio Mn/O calculé pour l'échantillon non exposé au plasma et légèrement moins avec l'échantillon exposé au plasma.

Tableau III-25 : Analyse des résultats obtenus en XPS pour « Mn +  $Fe(NO_3)_3$  + plasma » et « Mn +  $Fe(NO_3)_3$  sans plasma »

Composé \ Élément	O 1s (% at)	Mn 2p (% at)	Fe 2p (% at)	Mn/O
<b>Mn + Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + plasma</b>	64,8	16,4	17,9	0,25
<b>Hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	26,8	0	17,9	0
<b>Éléments restants</b>	37,9	16,4	0	0,43
<b>Mn + Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sans plasma</b>	63,2	18,6	17,4	0,29
<b>Hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	26,1	0	17,4	0
<b>Éléments restants</b>	38,7	18,6	0	0,5

Si une identification complète du composé obtenu semble complexe, il est toutefois possible de comparer les échantillons obtenus avec et sans plasma. En effet, leur composition atomique est similaire mais la surface spécifique de l'échantillon non exposé au plasma vaut plus du triple de celle obtenue pour l'échantillon exposé (199 contre 62 m<sup>2</sup>/g).

En conclusion, le plasma ne semble pas avoir eu d'effet sur la composition atomique de l'échantillon, en revanche, ce dernier aurait diminué la surface spécifique de l'échantillon. Un

test catalytique pourrait permettre d'évaluer la pertinence de l'utilisation de cette technique pour la synthèse de ce type de catalyseur mais au vu de leur composition identique et de la baisse de la surface spécifique, on peut s'attendre à une diminution de l'activité catalytique du composé exposé au plasma.

### III.2.3 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

#### III.2.3.1 Résultats

##### III.2.3.1.1 Masses synthétisées et pH mesurés

Aucun précipité n'a pu être observé pour le mélange entre l'acétate de manganèse(III) et l'heptamolybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en proportions 25:75. Les proportions ont donc été modifiées à 50:50 et un précipité a été obtenu. Chacun des échantillons a été obtenu en condition « non lavé ». Les pH mesurés sont repris dans le Tableau III-26. On peut observer que le pH reste stable avec ou sans plasma.

Tableau III-26 : pH du composé obtenu à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  avec et sans exposition au plasma

Précurseur	Proportion molaire	Précipité	pH	
			Initial	Final
Mn + Mo + plasma	25:75	Non	5,1	4,9
Mn + Mo + plasma	50:50	Oui	4,8	4,8
Mn + Mo sans plasma	50:50	Oui	4,8	4,8

##### III.2.3.1.2 DRX

Les diffractogrammes RX obtenus sont repris sur la Figure III-11. Le produit synthétisé est cristallin avec ou sans exposition au plasma. De plus, le diffractogramme est similaire dans les deux cas. Les phases identifiées en DRX sont le  $\text{MoO}_3$  (PDF 05-0508) et le  $\text{MnMoO}_4$  (PDF 72-0285) dont tous les pics identifiés se superposent aux pics de  $\text{MoO}_3$ . La présence du  $\text{MnMoO}_4$  est donc purement hypothétique selon les résultats obtenus en DRX mais l'analyse en XPS révèle que le manganèse est bien présent dans les deux échantillons. La phase  $\text{MnMoO}_4$  est alors la seule identifiée en DRX qui permet d'expliquer la présence de manganèse.

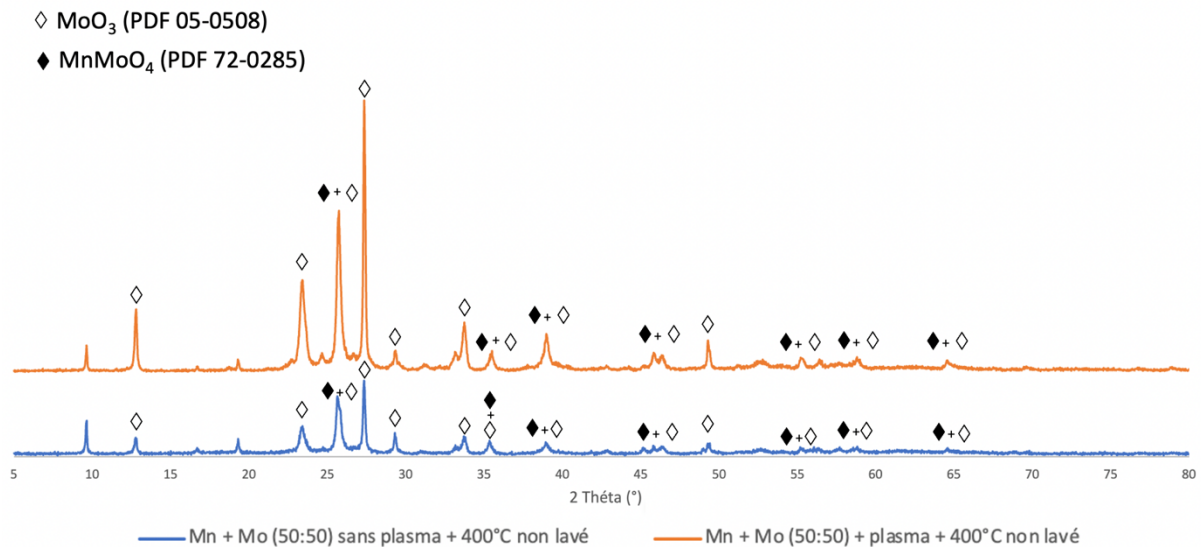


Figure III-11 : Diffractogrammes des produits obtenus à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O avec et sans plasma

### III.2.3.1.3 XPS

Les résultats obtenus en XPS sont repris dans le Tableau III-27. Les pourcentages atomiques sont similaires pour les deux échantillons, excepté celui du manganèse qui est légèrement plus élevé dans le cas où l'échantillon est exposé au plasma.

Tableau III-27 : Pourcentages atomiques identifiés par XPS des produits obtenus à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O avec et sans exposition au plasma

Précurseur \ Élément	O 1s (% at)	Mn 2p (% at)	Mo 3d (% at)
	<b>Mn + Mo + plasma</b>	73,3	2,9
<b>Mn + Mo sans plasma</b>	72,2	4,1	23,6

### III.2.3.1.4 EDX

Les résultats obtenus en EDX sont repris dans le Tableau III-28. On peut observer que le pourcentage atomique du manganèse et celui du molybdène sont légèrement plus élevés dans l'échantillon qui n'a pas été exposé au plasma.

Tableau III-28 : Pourcentages atomiques identifiés par EDX des produits obtenus à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  avec et sans exposition au plasma

Précurseur \ Élément	O (% at)	Mn (% at)	Mo (% at)
<b>Mn + Mo + plasma</b>	87	2	11
<b>Mn + Mo sans plasma</b>	80	6	14

### III.2.3.1.5 Physisorption d'azote

La surface spécifique de chaque échantillon est reprise dans le Tableau III-29. On peut observer qu'elles sont similaires avec ou sans exposition au plasma.

Tableau III-29 : Surface spécifique (modèle BET) des produits obtenus à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  avec et sans exposition au plasma

Précurseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
<b>Mn + Mo + plasma</b>	9 ± 1
<b>Mn + Mo sans plasma</b>	13 ± 1

### III.2.3.1.6 Test catalytique

Un test catalytique d'oxydation du benzène a été réalisé sur le produit issu du mélange entre  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et l'acétate de manganèse(III) avec et sans exposition au plasma en condition « non lavé ». Ces résultats ont été comparés à celui obtenu dans le cas de l'acétate de manganèse(III) seul. Ils sont repris sur la Figure III-12.

Premièrement, on observe que les échantillons obtenus à partir des mélanges entre  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et l'acétate de manganèse(III) ne permettent pas une oxydation complète du benzène.

Ensuite, l'échantillon exposé au plasma permet une plus grande conversion du benzène aux températures de 350°C et 400°C, alors qu'on observe l'inverse aux températures inférieures.

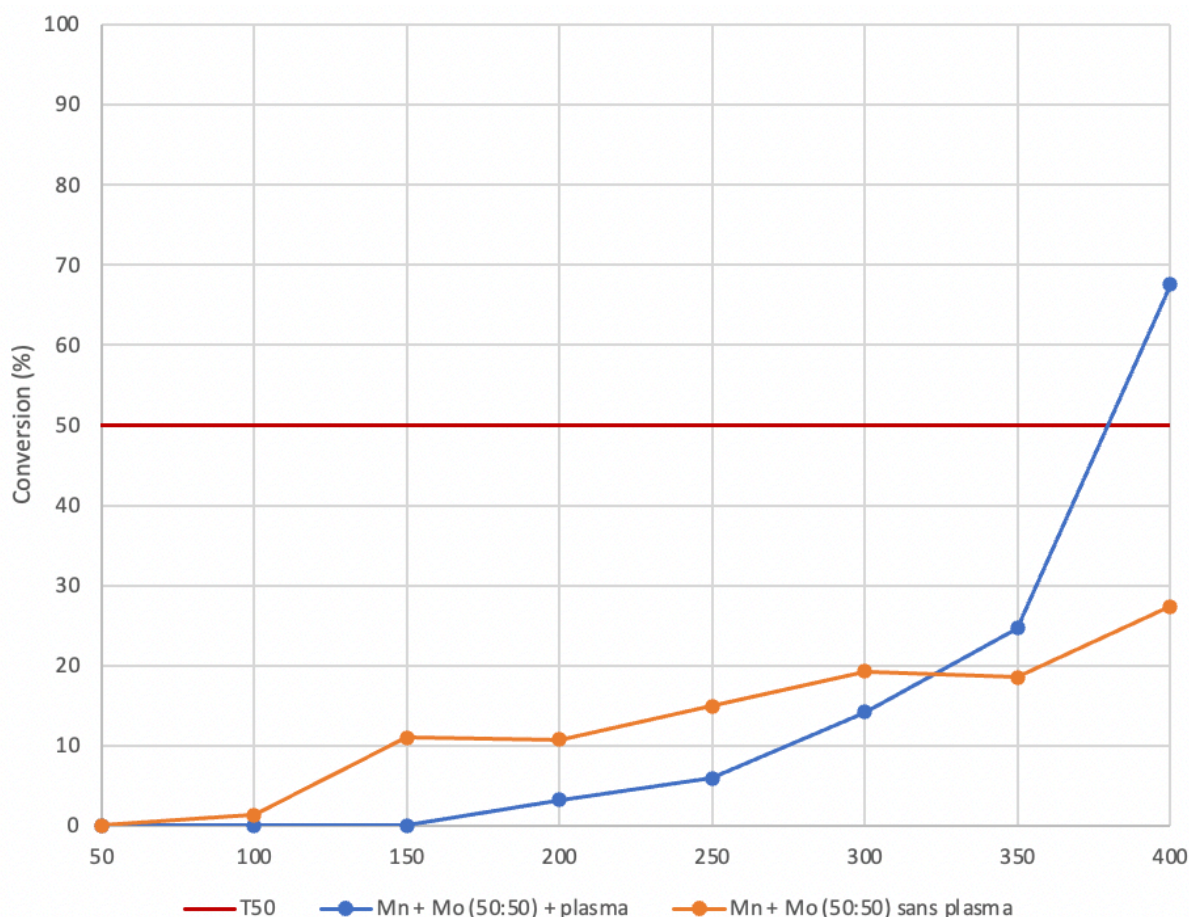


Figure III-12 : Évolution de la conversion du benzène en fonction de la température de réaction des produits obtenus à partir de l'acétate de manganèse(III) et le mélange avec  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  avec et sans exposition au plasma.

### III.2.3.2 Discussion

#### III.2.3.2.1 Identification des composés synthétisés

Les résultats de la DRX permettent une première identification du produit obtenu, à savoir un mélange de  $\text{MoO}_3$  et de  $\text{MnMoO}_4$ . Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus en XPS, on remarque que les pourcentages atomiques semblent cohérents pour ces deux phases. En effet, en considérant que l'entièreté du manganèse contenu dans l'échantillon se trouve sous la forme  $\text{MnMoO}_4$ , on peut en déduire les pourcentages atomiques de l'oxygène et du molybdène restants. Cela a été fait dans le Tableau III-30. Le rapport Mo/O des deux échantillons est alors de 0,33 ce qui correspond rigoureusement au rapport Mo/O du  $\text{MoO}_3$ .

Tableau III-30 : Analyse des résultats obtenus en XPS pour les échantillons Mn-Mo

Composé \ Élément	O 1s (% at)	Mn 2p (% at)	Mo 3d (% at)	Mo/O
<b>Mn + Mo</b> + plasma	73,3	2,9	23,8	0,33
<b>MnMoO<sub>4</sub></b>	11,6	2,9	2,9	0,25
<b>Éléments restants</b>	61,6	0	20,9	0,34
<b>Mn + Mo</b> sans plasma	72,2	4,1	23,6	0,33
<b>MnMoO<sub>4</sub></b>	12,0	4,0	4,0	0,25
<b>Éléments restants</b>	58,8	0	19,3	0,33

Grâce à cette identification, les proportions de MoO<sub>3</sub> et MnMoO<sub>4</sub> de chaque échantillon peut être déterminée. Elles sont reprises dans le Tableau III-31. On observe que l'exposition au plasma a permis de favoriser légèrement la précipitation du MoO<sub>3</sub> par rapport à celle du MnMoO<sub>4</sub>.

Tableau III-31 : Proportion de MoO<sub>3</sub> et MnMoO<sub>4</sub> dans les échantillons Mn-Mo avec et sans plasma

Composé \ Précurseur	MoO <sub>3</sub>	MnMoO <sub>4</sub>
<b>Mn + Mo</b> + plasma	87,8	12,2
<b>Mn + Mo</b> sans plasma	82,5	17,5

La surface de l'échantillon est donc composée d'une phase majoritaire de MoO<sub>3</sub> et d'une phase minoritaire d'oxyde mixte de type MnMoO<sub>4</sub>. La présence d'un shift des pics Mn 2p en XPS entre le mélange Mn-Mo + plasma et l'acétate de Mn seul exposé au plasma, et illustré à la Figure III-13, témoigne de la différence d'environnement chimique de ces 2 échantillons qui peut être dû à la présence de l'oxyde mixte MnMoO<sub>4</sub> dans le mélange.

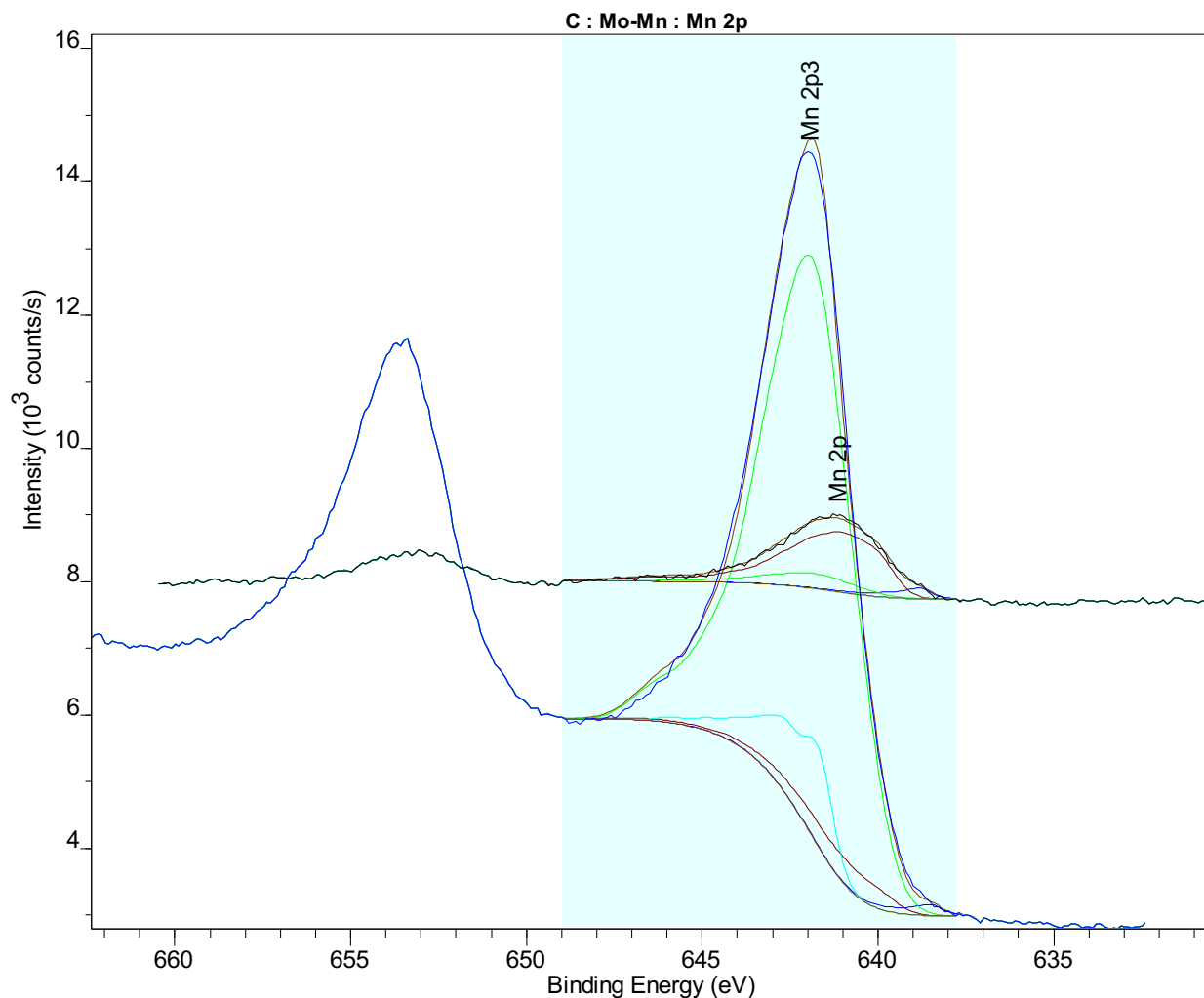


Figure III-13 : Pics Mn 2p obtenus en XPS pour les échantillons « Mn + Mo + plasma » (noir) et « Mn + plasma » (bleu)

### III.2.3.2.2 Analyse de l'activité catalytique des composés obtenus

Lorsque l'échantillon est obtenu suite à une exposition de son précurseur au plasma, il présente une meilleure activité catalytique aux hautes températures (350 et 400°C). À l'inverse, aux plus basses températures, c'est l'échantillon obtenu sans exposition au plasma qui présente la meilleure activité catalytique. Cette différence d'activité ne peut pas être expliquée par la surface spécifique puisque cette dernière est similaire pour les deux échantillons. Cet écart d'activité s'explique donc plutôt par la différence de composition de leur surface si l'on pose l'hypothèse que la phase MoO<sub>3</sub> est la plus active aux températures les plus élevées. La littérature ne permet malheureusement pas de confirmer cette hypothèse.

### III.2.3.2.3 Conclusion sur l'effet de l'acétate de manganèse sur la synthèse d'oxyde à partir de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O

L'acétate de manganèse(III) a permis de favoriser la précipitation du (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O. Cela est d'autant plus vrai dans le cas où l'échantillon est exposé au plasma. Cependant, pour évaluer la pertinence de cette méthode de synthèse, le catalyseur obtenu devrait être testé sur une autre réaction susceptible d'être mieux catalysée par le MoO<sub>3</sub>. En outre, l'échantillon



synthétisé par cette méthode contient du manganèse et ne permet donc pas directement d'obtenir un composé pur. Cette technique n'est donc pas pertinente pour synthétiser des oxydes simples mais elle peut être utilisée pour la synthèse d'oxydes mixtes.

### III.2.4 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O

#### III.2.4.1 Résultats

##### III.2.4.1.1 Masses synthétisées et pH mesurés

Le mélange d'acétate de manganèse(III) et de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O en proportion 25:75 a permis d'obtenir un précipité après exposition au plasma. La masse du produit obtenu avec et sans plasma est repris dans le Tableau III-32, ainsi que le pH mesuré initialement et en fin de réaction.

On peut observer que le pH reste stable que l'échantillon ait été exposé au plasma ou non. De plus, on remarque que le précipité obtenu sans plasma a une masse plus élevée que celui issu de l'exposition au plasma.

Tableau III-32 : Masses synthétisées et pH correspondants au composé obtenu à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O avec et sans exposition au plasma

Précurseur	Proportion molaire	Masse synthétisée (mg)	pH	
			Initial	Final
Mn + Bi + plasma lavé	25:75	108,6	1,9	2,1
Mn + Bi sans plasma lavé	25:75	368,2	2,2	2,0

##### III.2.4.1.2 DRX

Les échantillons ont été analysés en DRX (Figure III-14). Les phases identifiées sont le Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> (PDF 51-0525) et le Bi<sub>7.72</sub>Mn<sub>0.28</sub>O<sub>12.14</sub> (PDF 43-0208). Celles-ci sont présentes que le mélange ait été exposé au plasma ou non.

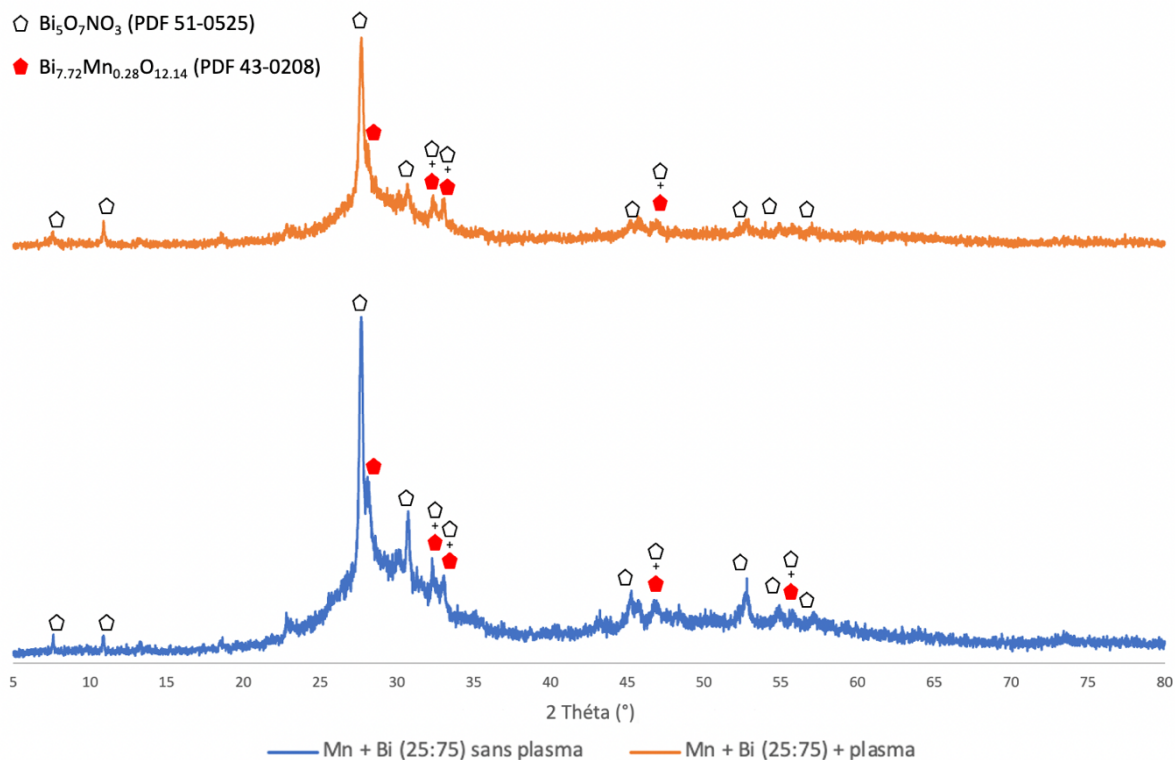


Figure III-14 : Diffractogramme des produits obtenus à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  avec et sans plasma

### III.2.4.1.3 XPS

Le pourcentage atomique de l'oxygène, du manganèse et du bismuth ont été analysés en XPS pour les produits issus du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Les résultats obtenus sont repris dans le Tableau III-33. À noter que l'azote n'a pas été analysé pour l'échantillon exposé au plasma. Les observations faites à partir de ces résultats sont donc à considérer avec précaution.

On observe que le pourcentage atomique du manganèse est identique pour les deux échantillons alors que celui du bismuth est plus élevé dans le cas où une exposition au plasma est réalisée. De plus, le bismuth se retrouve en proportion plus importante que le manganèse pour chacun des deux composés obtenus.

Tableau III-33 : Pourcentages atomiques identifiés par XPS des produits obtenus à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  avec et sans exposition au plasma

Précurseur	Élément		
	O 1s (% at)	Mn 2p (% at)	Bi 4f (% at)
<b>Mn + Bi + plasma lavé</b>	56,9	5,9	37,2
<b>Mn + Bi sans plasma lavé</b>	66,5	5,9	27,6

#### III.2.4.1.4 EDX

Les résultats obtenus en EDX sont repris dans le Tableau III-34.

Le pourcentage atomique du bismuth est le plus élevé pour l'échantillon exposé au plasma. À l'inverse, le pourcentage atomique du manganèse est plus élevé dans l'échantillon Mn + Bi + plasma.

Tableau III-34 : Pourcentages atomiques identifiés par EDX des produits obtenus à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  avec et sans exposition au plasma

Précurseur \ Élément	O (% at)	Mn (% at)	Bi (% at)
<b>Mn + Bi + plasma</b>	57	7	36
<b>Mn + Bi sans plasma</b>	62	10	28

#### III.2.4.1.5 Physisorption d'azote

La surface spécifique de chaque échantillon est reprise dans le Tableau III-35. On peut observer qu'elle est la plus élevée pour l'échantillon exposé au plasma.

Tableau III-35 : Surfaces spécifiques (modèle BET) des produits obtenus à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  avec et sans exposition au plasma

Précurseur	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<b>Mn + Bi + plasma</b>	$216 \pm 21$
<b>Mn + Bi sans plasma</b>	$368 \pm 37$

#### III.2.4.1.6 Test catalytique

Un test catalytique d'oxydation du benzène a été réalisé sur le produit issu du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et le  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Le résultat est repris sur la Figure III-15. L'activité catalytique est nettement meilleure pour le composé non exposé au plasma.

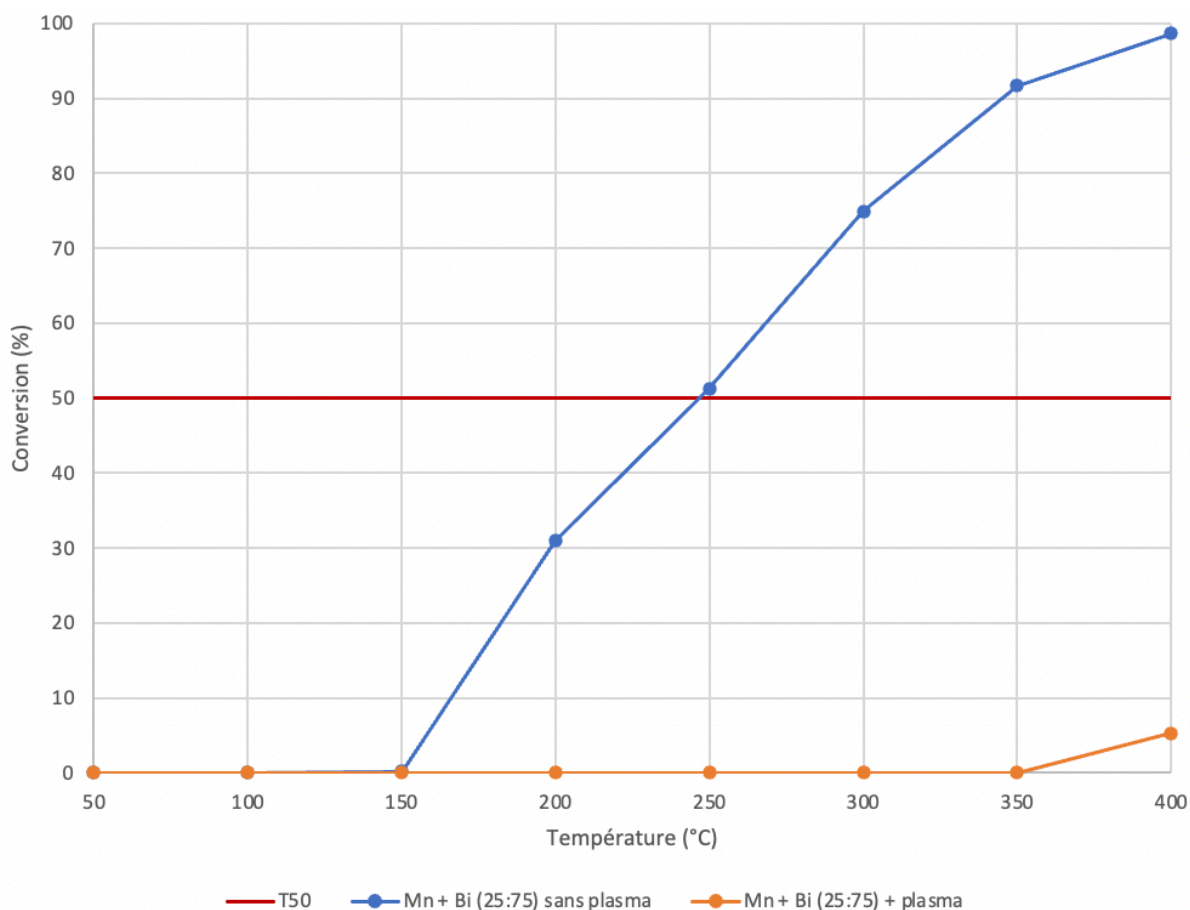


Figure III-15 : Évolution de la conversion du benzène en fonction de la température de réaction des produits obtenus à partir de l'acétate de manganèse(III) et le mélange avec  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  avec et sans exposition au plasma.

### III.2.4.2 Discussion

#### III.2.4.2.1 Identification des composés obtenus

Les résultats obtenus en DRX suggèrent la présence de  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$  (PDF 51-0525) et de  $\text{Bi}_{7.72}\text{Mn}_{0.28}\text{O}_{12.14}$  (PDF 43-0208) dans les deux échantillons. L'azote n'ayant pas été analysé en XPS pour ces deux échantillons, seul le survey permet d'estimer sa présence. L'analyse de celui-ci est représentée dans le Tableau III-36. Il semblerait alors que bien que l'azote soit absent de l'échantillon exposé au plasma, celui-ci soit présent dans l'échantillon non exposé. La phase  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$  ne pourrait donc exister que dans ce dernier.

Tableau III-36 : Résultat du Survey obtenu en XPS pour l'échantillon Mn + Bi sans plasma lavé

Élément Précurseur	O 1s (% at)	Mn 2p (% at)	Bi 4f (% at)	N 1s (% at)	C 1s (% at)
<b>Mn + Bi</b> sans plasma lavé	50,4	4,1	18,1	4,8	22,5

Le pic de Mn 2p pour ces 2 mélanges a été décomposé et les résultats sont exposés dans le Tableau III-37. Ces derniers montrent que le manganèse est présent majoritairement sous la forme de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tableau III-37 : Décomposition du pic Mn 2p pour les échantillons « Mn + Bi + plasma lavé » et « Mn + Bi sans plasma lavé »

Précurseur \ Élément	Mn (0) (% atomique)	MnO (% atomique)	MnO <sub>2</sub> (% atomique)	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% atomique)	Mn/O
<b>Mn + Bi</b> + plasma lavé	1,7	0,0	10,4	87,9	0,66
<b>Mn + Bi</b> sans plasma lavé	0,0	0,0	36,7	63,3	0,62

Le ratio Mn/O permet de soustraire le manganèse des résultats XPS ainsi que l'oxygène qui lui est associé afin de déterminer les autres phases présentes dans l'échantillon. Cela a été réalisé dans le Tableau III-38. Dès lors, on obtient un ratio Bi/O de 0,77 pour les éléments restants de l'échantillon non exposé au plasma.

D'autre part, l'énergie de liaison mesurée en XPS pour le pic Bi 4f est de 159,0 eV ce qui se rapproche de l'E<sub>b</sub> attendue pour le Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (159,3 eV) [65] dont le ratio Bi/O est de 0,67.

Étant donné que l'azote n'a pas été analysé pour l'échantillon non exposé, il n'est pas possible de réaliser une quantification précise des différents atomes sur ce dernier.

Tableau III-38 : Analyse des résultats obtenus en XPS pour les échantillons « Mn + Bi + plasma lavé » et « Mn + Bi sans plasma lavé »

Composé \ Élément	O 1s (% at)	Mn 2p (% at)	Bi 4f (% at)	Bi/O
<b>Mn + Bi + plasma lavé</b>	56,9	5,9	37,2	0,65
<b>MnO<sub>x</sub></b>	8,9	5,9	0	/
<b>Éléments restants</b>	48,0	0	37,2	0,77
<b>Mn + Bi sans plasma lavé</b>	66,5	5,9	27,6	0,42*
<b>MnO<sub>x</sub></b>	9,5	5,9	0	/
<b>Éléments restants</b>	57,0	0	27,6	0,48

\*ratio négligeant le pourcentage atomique de l'azote

Même si une identification précise du composé obtenu ne peut pas être réalisée ici, il est possible de comparer les deux échantillons entre eux pour mieux comprendre l'effet du plasma sur ces derniers. On observe que le pourcentage atomique du bismuth dans l'échantillon exposé au plasma est plus élevé lorsqu'une exposition au plasma a été réalisée. D'un point de vue des résultats obtenus par EDX (Tableau III-34), l'exposition au plasma a permis de favoriser la

précipitation du bismuth par rapport au manganèse. Si l'on compare les résultats obtenus par EDX et XPS, on remarque que, pour les deux échantillons, la surface est composée d'une proportion en oxygène plus élevée que la masse de l'échantillon.

#### III.2.4.2.2 Activité catalytique des composés obtenus

Les tests catalytiques ont montré que l'échantillon obtenu sans exposition de son précurseur au plasma a une activité catalytique largement plus élevée que le composé obtenu par exposition. Cela peut en partie être expliqué par la plus large surface spécifique de l'échantillon non exposé, cependant, la différence d'activité entre les deux composés est telle qu'un autre facteur rentre sûrement en jeu. Une hypothèse serait qu'une erreur de manipulation soit survenue pendant le test catalytique de l'échantillon exposé au plasma car une telle différence d'activité semble peu plausible au vu de la composition assez similaire des deux échantillons. Dès lors, il serait nécessaire de répéter cette manipulation pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

### **III.3 Les mélanges entre les différents acétates et le sel de Mohr**

Afin de mieux comprendre quelle partie (l'acétate ou le métal) de l'acétate de manganèse(III) a un effet sur les précurseurs, l'effet de 3 différents acétates sur la précipitation du sel de Mohr a été étudié. Des mélanges en proportion 25:75 de chaque acétate avec le sel de Mohr ont été effectués. Toutes les manipulations ont été réalisées sans lavage.

#### **III.3.1 Résultats**

##### *III.3.1.1 Masses synthétisées et pH mesurés*

Tous les précurseurs utilisés ont permis d'obtenir un précipité. La masse des produits obtenus est reprise dans le Tableau III-39, ainsi que le pH mesuré avant et après chaque exposition. Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus pour le mélange entre l'acétate de manganèse(III) et le sel de Mohr ainsi que celui du sel de Mohr seul.

Chaque mélange entre un acétate et le sel de Mohr s'est acidifié au cours de l'exposition. La différence de pH entre le début et la fin de l'exposition au plasma est la plus marquée pour le mélange entre l'acétate de sodium et le sel de Mohr. Cependant, pour tous les mélanges, le pH final est identique, excepté pour le mélange impliquant l'acétate d'aluminium.

Tableau III-39 : Masses synthétisées et pH correspondants avant et après exposition au plasma du sel de Mohr, de l'acétate de manganèse(III) et des mélanges entre l'acétate de manganèse(III), l'acétate de sodium, l'acétate d'aluminium et l'acétate de zirconium avec le sel de Mohr

Précurseur	Proportion molaire	Masse synthétisée (mg)	pH	
			Avant exposition	Après exposition
<b>Fe(Mohr)</b>	100	87,8	4,1	3,4
<b>Mn + Fe(Mohr)</b>	25 : 75	193,9	4,1	3,3
<b>Na + Fe(Mohr)</b>	25 : 75	128,4	5,6	3,3
<b>Al(acétate) + Fe(Mohr)</b>	25 : 75	136,5	4,9	4,0
<b>Zr + Fe(Mohr)</b>	25 : 75	349,6	4,8	3,3

### III.3.1.2 DRX

Chaque échantillon a été analysé en DRX afin d'identifier leur phase. Les diffractogrammes obtenus sont repris sur la Figure III-16.

On observe que les mélanges impliquant l'acétate de zirconium et d'aluminium sont amorphes. Aucune identification de phase n'a donc pu être réalisée pour ces deux échantillons.

Le diffractogramme obtenu pour le mélange entre l'acétate de sodium et le sel de Mohr est similaire à celui du précurseur seul. On peut identifier les phases de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (PDF 42-0229) et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (PDF 21-0328).

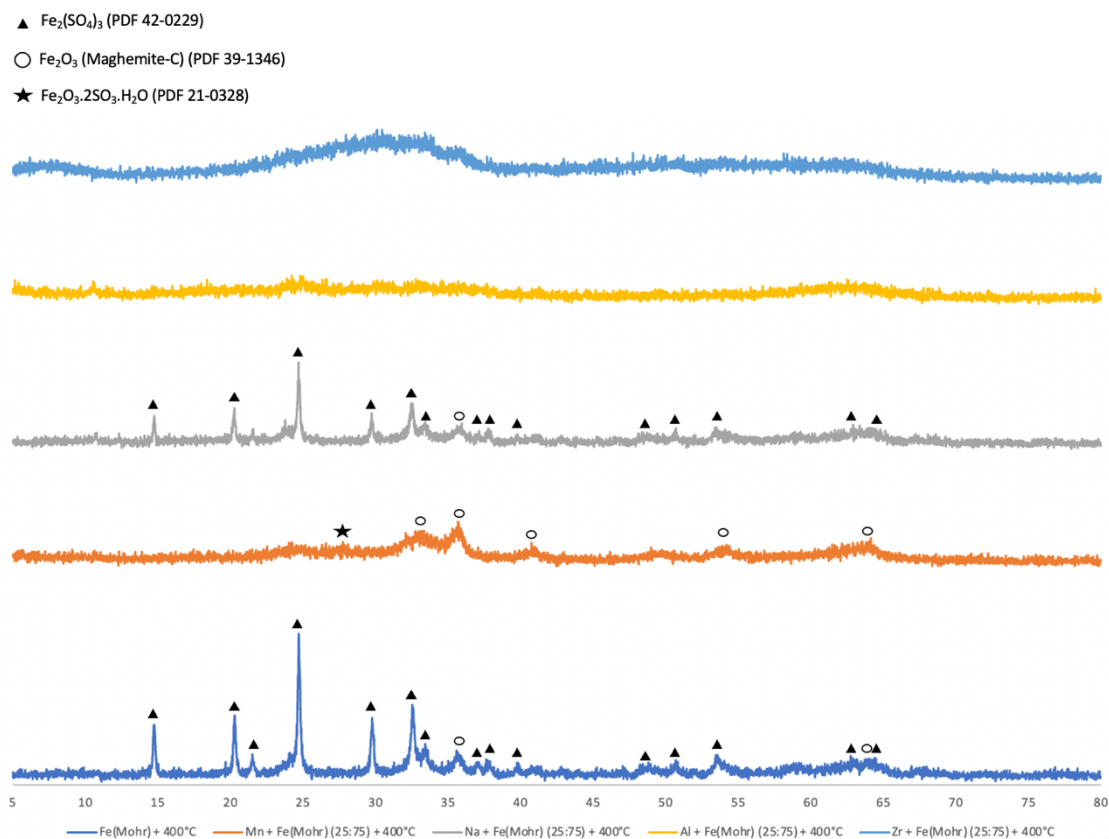


Figure III-16 : Diffractogrammes des produits obtenus à partir du mélange entre les différents acétates et le sel de Mohr

### III.3.1.3 XPS

Les différents échantillons ont été analysés par XPS afin de déterminer leur pourcentage atomique en oxygène, fer, soufre, azote ainsi qu'en cation initialement lié à l'acétate (Mn, Na, Zr). Par manque de temps, l'analyse n'a pas pu être réalisée sur le mélange impliquant l'acétate d'aluminium. Les résultats obtenus sont repris dans le Tableau III-40.

Premièrement, le pourcentage atomique de fer est le plus élevé dans l'échantillon impliquant l'acétate de manganèse(III). À l'inverse, il est le moins élevé dans celui faisant intervenir l'acétate de zirconium.

Ensuite, le mélange contenant le pourcentage atomique de soufre le plus élevé est celui impliquant l'acétate de sodium alors qu'il est similaire pour les deux autres types d'acétates.

Finalement, le pourcentage atomique d'azote est similaire pour les échantillons impliquant l'acétate de zirconium et de sodium.



Tableau III-40 : Pourcentages atomiques identifiés par XPS des produits obtenus à partir du mélange entre différents acétates et le sel de Mohr

Élément Précurseur	O 1s (% at)	Fe 2p (% at)	S 2p (% at)	N 1s (% at)	X (Mn, Na, Zr) (% at)
<b>Fe(Mohr)</b>	66,5	9,0	18,4	6,0	/
<b>Mn + Fe(Mohr)</b>	69,7	19,2	10,9	?*	X = Mn 2p 0,2
<b>Na + Fe(Mohr)</b>	67,3	13,4	14,0	4,0	X = Na 1s 1,4
<b>Zr + Fe(Mohr)</b>	68,7	4,2	11,3	4,2	X = Zr 3d 14,2

\*Non analysé

### III.3.1.4 EDX

L'analyse en EDX a permis de déterminer les pourcentages atomiques en oxygène, en fer, en soufre et en cation initialement lié à l'acétate (Mn, Na, Zr) dans des profondeurs supérieures à l'XPS. Par manque de temps, l'échantillon impliquant l'acétate d'aluminium n'a pas pu être analysé. Les résultats obtenus sont repris dans le Tableau III-41.

Le pourcentage atomique de Fe est le plus élevé pour l'échantillon faisant intervenir l'acétate de manganèse(III). Il est le plus bas lorsqu'on utilise l'acétate de zirconium. Du soufre est présent dans chacun des échantillons en proportions atomiques similaires. Le cation initialement lié à l'acétate se retrouve en proportion atomique plus importante dans le cas de l'acétate de zirconium.

Tableau III-41 : Pourcentages atomiques identifiés par EDX des produits obtenus à partir du mélange entre différents acétates et le sel de Mohr

Élément Précurseur	O (% at)	Fe (% at)	S (% at)	Mn, Na, Zr (% at)
<b>Fe(Mohr)</b>	55	33	12	/
<b>Mn + Fe(Mohr)</b>	65	29	5	1
<b>Na + Fe(Mohr)</b>	67	25	7	1
<b>Zr + Fe(Mohr)</b>	78	9	4	9

### III.3.1.5 Adsorption d'azote

La surface spécifique de chaque échantillon est reprise dans le Tableau III-42. On observe que la surface spécifique mesurée pour l'échantillon impliquant l'acétate d'aluminium est la plus élevée, alors que celle impliquant l'acétate de zirconium est nulle.

Tableau III-42 : Surfaces spécifiques (modèle BET) des produits obtenus à partir des mélanges entre les différents acétates et le sel de Mohr

Précurseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
<b>Mn + Fe(Mohr)</b>	4 <sup>2</sup> ± 1
<b>Na + Fe(Mohr)</b>	21 <sup>2</sup> ± 2
<b>Al(acétate) + Fe(Mohr)</b>	40 ± 4
<b>Zr + Fe(Mohr)</b>	0 <sup>2</sup>

### III.3.1.6 Test catalytique

Un test catalytique d'oxydation du benzène a été réalisé sur les quatre acétates et les résultats obtenus sont repris sur la Figure III-17.

On peut observer que l'échantillon impliquant l'acétate de manganèse(III) présente la T50 la plus basse. Dans le cas des 3 autres acétates, l'évolution de la conversion du benzène en fonction de la température de réaction est similaire et leur T50 est plus élevée que celle obtenue pour le sel de Mohr seul.

---

<sup>2</sup> La constante C étant négative

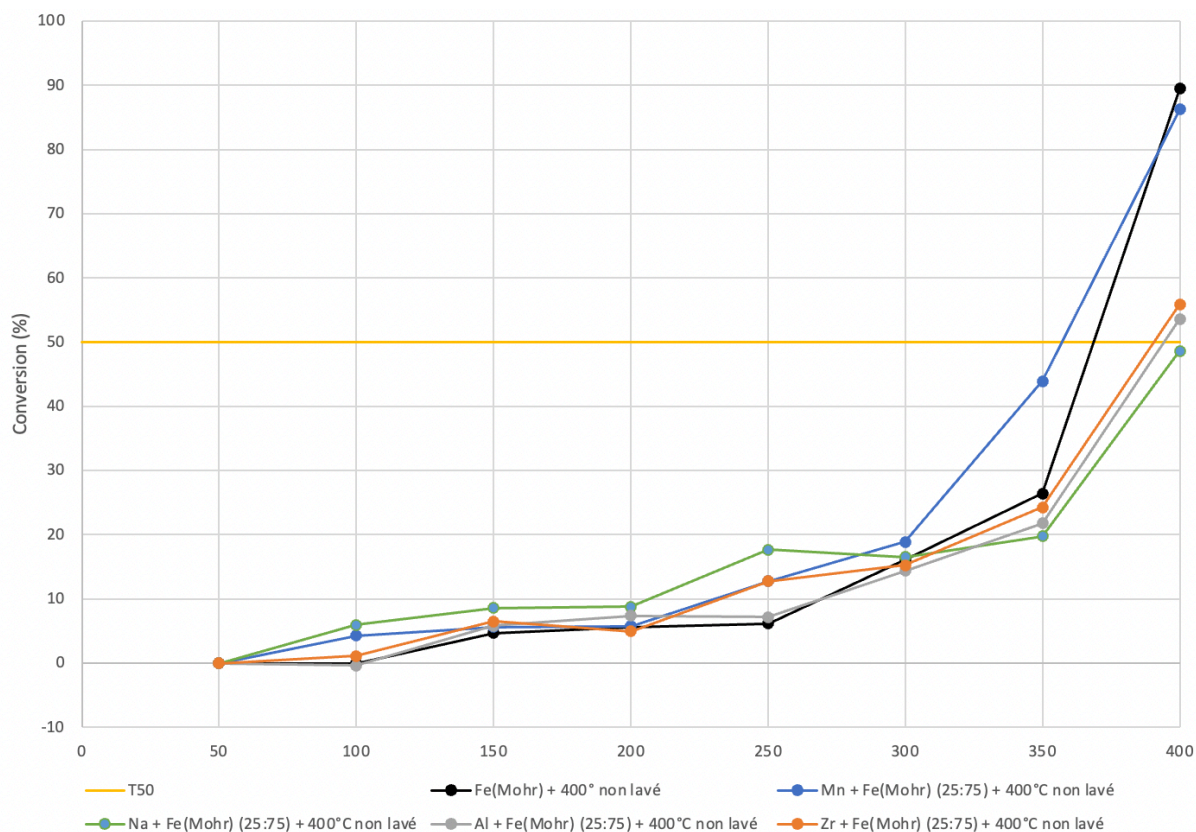


Figure III-17 : Évolution de la conversion du benzène en fonction de la température de réaction des produits obtenus à partir des mélanges entre les différents acétates et le sel de Mohr

### III.3.1 Discussion

#### III.3.1.1.1 Comparaison des résultats obtenus en XPS et EDX

Les résultats obtenus en XPS et en EDX montrent que le mélange entre l'acétate de manganèse(III) et le sel de Mohr est le plus intéressant à utiliser pour encourager la précipitation du fer. En effet, lorsqu'on utilise l'acétate de zirconium, le zirconium est toujours présent à hauteur de 14,2% atomique à la surface du précipité. Pour cette raison, la synthèse d'oxyde ou d'hydroxyde de fer à l'aide de l'acétate de zirconium ne semble pas pertinente. Pour cet aspect, l'acétate de sodium semble plus adéquat puisque le sodium ne se trouve qu'à hauteur de 1,4% atomique à la surface de l'échantillon final. Le composé obtenu avec l'acétate de sodium ne se différencie de celui obtenu avec l'acétate de manganèse(III) que par les proportions de fer et de soufre présents. En effet, l'échantillon préparé avec de l'acétate de manganèse est celui qui possède la plus grande proportion de fer mais aussi la plus petite proportion en soufre.

#### III.3.1.1.2 Analyse de l'activité catalytique des composés obtenus

Les tests catalytiques montrent que l'utilisation de l'acétate de sodium, d'aluminium et de zirconium ne permet pas d'augmenter l'activité catalytique du composé obtenu à partir du sel de Mohr, comme le fait l'acétate de manganèse(III). Au contraire, l'ajout de l'un de ces trois acétates a systématiquement diminué l'activité du composé obtenu. Étant donné que la surface

spécifique des composés obtenus à l'aide de l'acétate de sodium et d'aluminium est plus élevée que celle obtenue à l'aide de l'acétate de manganèse(III), la diminution d'activité ne peut pas être expliquée par une différence de surface spécifique. Ce changement d'activité s'explique donc plus probablement par le fait que la surface du composé obtenu à l'aide de l'acétate de manganèse(III) est constituée de sites plus actifs catalytiquement. Les résultats obtenus en XPS permettent de conforter cette idée. En effet, le ratio Fe/S étant le plus élevé pour l'échantillon obtenu à partir de l'acétate de manganèse(III), on peut poser l'hypothèse que la proportion d'hématite-composés soufrés est la plus importante pour ce composé que pour ce issu des mélanges entre les autres acétates et le sel de Mohr.

#### III.3.1.1.3 Discussion sur l'effet de l'acétate ou du métal

Les résultats obtenus pour les différents types d'acétate suggèrent que l'effet de l'acétate de manganèse(III) sur la synthèse par plasma repose sur la partie métallique de la molécule plutôt que sur la présence d'acétate.

Pour confirmer cela, des analyses similaires avec différents types de manganèse sont nécessaires. Cela a été réalisé par F. Hanon dans son mémoire [7]. Le composé obtenu par F. Hanon à partir du mélange entre l'acétate de manganèse(III) et le sel de Mohr en proportion 25:75 a été comparé avec un mélange de  $\text{KMnO}_4$  et de sel de Mohr en proportions 25:75. Cette comparaison a montré que le pourcentage atomique en fer était plus important dans l'échantillon obtenu à l'aide de l'acétate de manganèse(III) alors que le pourcentage atomique en manganèse, lui était plus important dans l'échantillon obtenu à l'aide du  $\text{KMnO}_4$ . Ces différences sont d'autant plus observables lorsqu'on diminue la proportion de sel de Mohr. L'utilisation du  $\text{KMnO}_4$  à la place de l'acétate de manganèse(III) n'est donc pas pertinente. D'une part il ne permet pas de privilégier la précipitation de l'oxyde de fer de façon aussi efficace que le fait l'acétate de manganèse(III). D'autre part le manganèse précipite également alors que ce n'est pas le cas lorsqu'on utilise l'acétate de manganèse(III).

En d'autres termes, l'utilisation de l'acétate de manganèse(III) semble être la plus pertinente lorsqu'il s'agit d'aider la précipitation du fer et cet effet ne semble pas non plus uniquement reposer sur le métal. Cependant, le manganèse ayant un étage d'oxydation plus bas dans l'acétate de manganèse(III) que dans le  $\text{KMnO}_4$ , la comparaison n'est pas parfaite. Un test similaire avec un précurseur de manganèse de même étage d'oxydation serait donc plus pertinent pour réaliser cette comparaison.

L'effet de l'acétate de manganèse(III) sur la précipitation de composés par plasma glidaric semble donc reposer tant sur la partie acétate que sur le métal. Il est probable que sa structure de complexe explique ses effets. Pour vérifier cela, il pourrait être intéressant de répéter les manipulations faites avec l'acétate de manganèse(II) qui, lui, ne se présente pas sous la forme d'un complexe.

## **IV. Conclusion**

---

## IV.1 Conclusion générale

L'utilisation de l'acétate de manganèse(III) comme outil pour favoriser la synthèse d'oxydes simples et mixtes par plasma glidarc s'est montrée intéressante dans de nombreux cas que cela soit pour sa capacité à encourager la précipitation d'une phase voulue ou pour sa capacité à augmenter l'activité catalytique du produit obtenu.

L'un des résultats les plus concluants sont ceux obtenus pour le  $\text{KMnO}_4$ . En effet, dans ce cas, l'acétate de manganèse(III) a permis d'obtenir des pores d'un diamètre plus petit avec une distribution plus fine. Il en résulte alors une activité catalytique plus élevée que dans le cas où la synthèse a été réalisée à partir du  $\text{KMnO}_4$  seul.

Le mélange entre le sel de Mohr et l'acétate de manganèse(III) a permis de favoriser la précipitation de l'oxyde de fer et d'homogénéiser sa proportion entre la surface et la masse du produit obtenu. De plus, la quantité de soufre, connu comme étant un poison pour les catalyseurs, a diminué à la surface du solide synthétisé. Ces effets ont donc eu pour conséquence d'augmenter l'activité catalytique du produit obtenu.

Ainsi, l'acétate de manganèse(III) s'avère être un outil intéressant dans la synthèse de catalyseurs à partir de précurseurs capables de précipiter seuls puisqu'il permet d'augmenter leur activité catalytique.

En ce qui concerne les précurseurs incapables de précipiter seuls, l'acétate de manganèse(III) a permis d'obtenir les oxydes ou hydroxydes correspondants au métal du précurseur. Cependant, dans le cas de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , la diminution de la surface spécifique suite à l'exposition au plasma suggère que cette méthode de synthèse n'est pas optimale. À l'inverse, pour le précurseur  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , l'ajout de l'acétate de manganèse(III) est pertinent puisqu'il a pour effet d'engendrer la précipitation de «  $\text{MnMoO}_4$  », ce qui signifie qu'il peut potentiellement être utilisé pour la synthèse d'oxydes mixtes.

Pour le cas du «  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  » ainsi que du «  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  », il serait nécessaire de faire (ou refaire) un test catalytique afin d'établir une véritable conclusion sur l'effet de l'acétate de manganèse(III) sur ces précurseurs.

Le principal avantage de l'utilisation de l'acétate de manganèse(III) dans la synthèse de catalyseurs de type oxydes simples et mixtes est donc sa capacité à améliorer l'activité catalytique de certains produits formés en affinant la distribution des pores ( $\text{KMnO}_4$ ) ou en encourageant la précipitation d'une phase d'intérêt ( $\text{FeO}_x$  pour le sel de Mohr,  $\text{MnMoO}_4$  pour le  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Concernant la compréhension de l'impact de l'acétate de manganèse(III), l'analyse des différents types d'acétates a montré que ces effets ne sont pas issus uniquement de la partie « acétate » de la molécule. D'autre part, la littérature a révélé que l'utilisation du  $\text{KMnO}_4$  à la place de l'acétate de manganèse n'avait pas le même effet sur le produit synthétisé. En effet, il ne permet pas d'encourager la précipitation du fer aussi efficacement que l'acétate de manganèse(III). La simple présence du manganèse n'explique donc pas non plus tout l'impact

l'acétate de manganèse(III). En d'autres termes, l'effet apporté par l'utilisation de l'acétate de manganèse(III) ne provient pas uniquement de sa partie acétate ou de sa partie métallique mais bien de l'ensemble. De fait, ceci pourrait s'expliquer par sa structure de complexe. Cette théorie pourrait être vérifiée en analysant un mélange entre l'acétate de manganèse(II), qui ne se présente pas sous la forme d'un complexe, et le sel de Mohr. Si les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec l'acétate de manganèse(III), cela signifierait que ses effets ne sont pas nécessairement liés à sa structure de complexe.

Finalement, l'utilisation de l'acétate de manganèse(III) comme outil d'aide à la synthèse de catalyseurs de type oxydes simples et oxydes mixtes semble être une approche pertinente bien que les résultats obtenus peuvent varier d'un précurseur à l'autre. Il est donc nécessaire d'étudier ses effets sur le composé voulu avant de l'utiliser en tant qu'outil. Néanmoins, si son utilisation est suffisamment approfondie, elle permettrait, à l'aide d'une étape simple, c'est-à-dire l'ajout de l'acétate de manganèse(III) à la solution de précurseur, d'améliorer la synthèse de catalyseurs par plasma glidarc.

## IV.2 Perspectives

Afin de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de l'acétate de manganèse(III) comme outil pour la synthèse de catalyseurs, certains points devraient être approfondis.

Premièrement, le surnageant dans lequel le précipité obtenu baigne pourrait être analysé en UV-visible afin d'établir la nature des composés restants dans la solution. Dans le cas du sel de Mohr, cela permettrait d'identifier sous quelle forme le manganèse se trouve et ainsi de mieux comprendre le mécanisme de réaction de l'acétate de manganèse(III) au sein de la solution.

Deuxièmement, pour mieux comprendre le mécanisme de réaction de l'acétate de manganèse(III), il pourrait être intéressant, dans un premier temps, de le remplacer par d'autres types de manganèse(III) comme le sulfate de manganèse(III) pour comprendre si ses effets sont liés à son étage d'oxydation. Dans un deuxième temps, utiliser l'acétate de manganèse(II) permettrait de comprendre si son effet est lié à sa structure de complexe.

Finalement, l'ajout de l'acétate de manganèse(III) pour la synthèse de catalyseur devrait être testé avec d'autres précurseurs afin de voir si de nouveaux catalyseurs de type oxydes simples ou mixtes peuvent être synthétisés grâce à lui.





# **V. Bibliographie**

---

- [1] J. K. Nørskov, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, et J. K. Nørskov, *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*. Somerset, UNITED STATES: John Wiley & Sons, Incorporated, 2014. Consulté le: 10 novembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/uclouvainbe/detail.action?docID=1775208>
- [2] A. Czernichowski, « Gliding arc: Applications to engineering and environment control », *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, n° 6, p. 1301-1310, janv. 1994, doi: 10.1351/pac199466061301.
- [3] J. Wisniak, « The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes », *Educ. Quím.*, vol. 21, n° 1, p. 60-69, janv. 2010, doi: 10.1016/S0187-893X(18)30074-0.
- [4] R. Barthes, « Éléments de sémiologie », *Communications*, vol. 4, n° 1, p. 120-121, 1964, doi: 10.3406/comm.1964.1029.
- [5] P. G. Ashmore, *Catalysis and inhibition of chemical reactions*. London: Butterworths, 1963.
- [6] E. Gaigneaux, « LBRNA2201 Principes de catalyse hétérogène ». 2021
- [7] F. Hanon, « Synthèse de catalyseurs de type oxydes métalliques simples et mixtes par plasma glidarc à air humide », 2020.
- [8] J. F. L. Page, *Applied Heterogeneous Catalysis: Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts*. Technip, 1987.
- [9] J. C. Védrine, « Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides », *Catalysts*, vol. 7, n° 11, Art. n° 11, nov. 2017, doi: 10.3390/catal7110341.
- [10] X. Carrier, S. Royer, et E. Marceau, « 2 - Synthesis of metal oxide catalysts », in *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, J. C. Védrine, Éd. Elsevier, 2018, p. 43-103. doi: 10.1016/B978-0-12-811631-9.00002-8.
- [11] F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry Second Edition*, 2nd edition. John Wiley & Sons, 1966.
- [12] G. J. Hutchings et J. C. Védrine, « Heterogeneous Catalyst Preparation », in *Basic Principles in Applied Catalysis*, M. Baerns, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004, p. 215-258. doi: 10.1007/978-3-662-05981-4\_6.
- [13] D. P. Debecker, « Approches sol-gel pour la préparation de catalyseurs hétérogènes nano-structurés, hybrides, et chémo-enzymatiques », p. 19.
- [14] J. Regalbuto, *CATALYST PREPARATION Science and Engineering*. Taylor & Francis Group, 2007.
- [15] A. Styskalik, D. Skoda, C. E. Barnes, et J. Pinkas, « The Power of Non-Hydrolytic Sol-Gel Chemistry: A Review », *Catalysts*, vol. 7, n° 6, Art. n° 6, juin 2017, doi: 10.3390/catal7060168.
- [16] J. F. Le Page, *Catalyse de contact: conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels*. Paris: Technip, 1978.
- [17] B. Delmon, « Preparation of heterogeneous catalysts », *J. Therm. Anal. Calorim. Int. Forum Therm. Stud.*, vol. 90, n° 1, p. 49, 2007, Consulté le: 4 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://dial.uclouvain.be/pr/boreal/object/boreal:37330>
- [18] R. J. Goldston et P. H. Rutherford, *Introduction to plasma physics*. Bristol, UK ; Philadelphia: Institute of Physics Pub, 1995.
- [19] I. Langmuir, « Oscillations in Ionized Gases », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 14, n° 8, p. 627-637, août 1928, doi: 10.1073/pnas.14.8.627.
- [20] B. Tatchemo et F. William, « Synthèse par plasma d'arc glissant des dioxydes de manganèse MnO<sub>2</sub> : application à la dégradation catalytique de la Tartrazine Jaune dans les eaux usées », UCL - Université Catholique de Louvain, 2018. Consulté le: 18 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://dial.uclouvain.be/pr/boreal/object/boreal:210256>
- [21] A. Fridman, « Plasma Chemistry », p. 1022, 2008.

- [22] T.-J. Koyaouili, « Etude des procédés plasmas dans l'élimination des polluants organiques persistants dans les effluents aqueux », p. 181, 2016.
- [23] A. Doubla, É. Tsagou-Sobze, D. Moussa, R. Burlica, E. Hnatiuc, et J.-L. Brisset, « Destruction plasmachimique d'urée et de thiourée par décharge électrique à pression atmosphérique », *Rev. Sci. Eau J. Water Sci.*, vol. 20, n° 3, p. 265-272, 2007, doi: 10.7202/016171ar.
- [24] J.-L. Brisset et J. Pawlat, « Chemical Effects of Air Plasma Species on Aqueous Solutes in Direct and Delayed Exposure Modes: Discharge, Post-discharge and Plasma Activated Water », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 36, mars 2016, doi: 10.1007/s11090-015-9653-6.
- [25] A. Czernichowski et M. Czernichowski, « Further development of plasma sources: the GlidArc-III », janv. 2005.
- [26] J. Čech *et al.*, « ROTATING GLIDING ARC: INNOVATIVE SOURCE FOR VOC REMEDIATION », vol. 6, n° 2, 2019, Consulté le: 10 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.muni.cz/en/research/publications/1557716>
- [27] « Evidence of Temporal Postdischarge Decontamination of Bacteria by Gliding Electric Discharges: Application to *Hafnia alvei* | Applied and Environmental Microbiology ». <https://journals.asm.org/doi/10.1128/AEM.00120-07> (consulté le 10 avril 2022).
- [28] A. Doubla, L. Bouba Bello, M. Fotso, et J.-L. Brisset, « Plasmachemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure », *Dyes Pigments*, vol. 77, n° 1, p. 118-124, janv. 2008, doi: 10.1016/j.dyepig.2007.03.016.
- [29] J. Zhu *et al.*, « Spatiotemporally resolved characteristics of a gliding arc discharge in a turbulent air flow at atmospheric pressure », *Phys. Plasmas*, vol. 24, n° 1, p. 013514, janv. 2017, doi: 10.1063/1.4974266.
- [30] J.-L. Brisset *et al.*, « Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, n° 16, p. 5761-5781, août 2008, doi: 10.1021/ie701759y.
- [31] G. Mouffok Redouane, F. Abdelmalek, N. Benderdouche, et A. Addou, « Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO<sub>2</sub> », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 72, p. 304-313, mars 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.11.008.
- [32] R. Burlica, M. Kirkpatrick, et B. Locke, « Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water », *J. Electrostat.*, vol. 64, p. 35-43, janv. 2006, doi: 10.1016/j.elstat.2004.12.007.
- [33] S. R. Sun, S. Kolev, H. X. Wang, et A. Bogaerts, « Coupled gas flow-plasma model for a gliding arc: investigations of the back-breakdown phenomenon and its effect on the gliding arc characteristics », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 26, n° 1, p. 015003, nov. 2016, doi: 10.1088/0963-0252/26/1/015003.
- [34] A. Tiya-Djowe, S. Laminsi, G. L. Noupeyi, et E. M. Gaigneaux, « Non-thermal plasma synthesis of sea-urchin like  $\alpha$ -FeOOH for the catalytic oxidation of Orange II in aqueous solution », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176-177, p. 99-106, oct. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.03.053.
- [35] A. Tiya-Djowe, E. Acayanka, A. P. Mbouopda, F. W. Boyom Tatchemo, S. Laminsi, et E. M. Gaigneaux, « Producing oxide catalysts by exploiting the chemistry of gliding arc atmospheric plasma in humid air », *Catal. Today*, vol. 334, p. 104, 2019, Consulté le: 10 novembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://dial.uclouvain.be/pr/boreal/object/boreal:214336>
- [36] A. Tiya Djowe, N. Ruth, G. Kamgang Youbi, E. Acayanka, S. Laminsi, et E. Gaigneaux, « FeO x -kaolinite catalysts prepared via a plasma-assisted hydrolytic precipitation

- approach for Fenton-like reaction », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 255, juill. 2017, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.07.036.
- [37] F. W. Boyom-Tatchemo, F. Devred, G. Ndiffo-Yemeli, S. Laminsi, et E. M. Gaigneaux, « Plasma-induced redox reactions synthesis of nanosized  $\alpha$ -,  $\gamma$ - and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> catalysts for dye degradation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 260, p. 118159, janv. 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118159.
- [38] E. Acayanka *et al.*, « Plasma-Assisted Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanorods by Gliding Arc Discharge Processing at Atmospheric Pressure for Photocatalytic Applications », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 33, n° 4, p. 725-735, août 2013, doi: 10.1007/s11090-013-9455-7.
- [39] A. Tiya Djowe, M.-A. Dourges, et H. Deleuze, « Tuning the “O” vacancies density in SnO<sub>2</sub> nanocrystals during and after humid air plasma synthesis: implications on the photocatalytic performances under UV light », *J. Mater. Sci.*, vol. 55, avr. 2020, doi: 10.1007/s10853-019-04335-5.
- [40] E. Acayanka, D. Kuete Saa, G. Kamgang Youbi, S. Nzali, S. Laminsi, et P. Ndifon, « Synthesis, Characterization and Photocatalytic Application of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Nanocomposite Obtained Under Non-thermal Plasma Condition at Atmospheric Pressure », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 36, mai 2016, doi: 10.1007/s11090-016-9699-0.
- [41] F. W. B. Tatchemo *et al.*, « Gliding Arc Plasma Synthesis of MnO<sub>2</sub> Nanorods for the Plasma-Catalytic Bleaching of Azoic Amaranth Red Dye », *Top. Catal.*, vol. 60, n° 12, p. 962-972, août 2017, doi: 10.1007/s11244-017-0761-9.
- [42] F. Abdelmalek, R. A. Torres, E. Combet, C. Petrier, C. Pulgarin, et A. Addou, « Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 63, n° 1, p. 30-37, 2008, Consulté le: 10 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.academia.edu/24326863/Gliding\\_Arc\\_Discharge\\_GAD\\_assisted\\_catalytic\\_degradation\\_of\\_bisphenol\\_A\\_in\\_solution\\_with\\_ferrous\\_ions](https://www.academia.edu/24326863/Gliding_Arc_Discharge_GAD_assisted_catalytic_degradation_of_bisphenol_A_in_solution_with_ferrous_ions)
- [43] J. Čech *et al.*, « Rotating Gliding Arc: Innovative Source for VOC Remediation », *PLASMA Phys. Technol.*, vol. 6, n° 2, Art. n° 2, sept. 2019, doi: 10.14311/ppt.2019.2.156.
- [44] A. Tiya Djowe, « Adsorbants et catalyseurs à base d’argile préparés par voie plasmachimique pour la dépollution des eaux résiduaires industrielles », UCL - Université Catholique de Louvain, 2014.
- [45] A. Czernichowski, « Glidarc Assisted Preparation of the Synthesis Gas from Natural and Waste Hydrocarbons Gases », *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 56, n° 2, p. 181-198, mars 2001, doi: 10.2516/ogst:2001018.
- [46] D. Henry, « X-ray reflection in accordance with Bragg’s Law », *Montana State University*. [https://serc.carleton.edu/msu\\_nanotech/methods/BraggsLaw.html](https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/BraggsLaw.html) (consulté le 22 mars 2022).
- [47] F. SERNA, J. LAGNEAU, et J.-M. CARPENTIER, « La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes - PDF Téléchargement Gratuit ». <https://docplayer.fr/19852681-La-diffraction-des-rayons-x-une-technique-puissante-pour-la-diffraction-des-rayons-x-une-technique-puissante-pour-resoudre-certains-problemes.html> (consulté le 8 mars 2022).
- [48] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*. Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub. Co., 1956.
- [49] « ICDD – International Centre for Diffraction Data ». <https://www.icdd.com/> (consulté le 22 mars 2022).

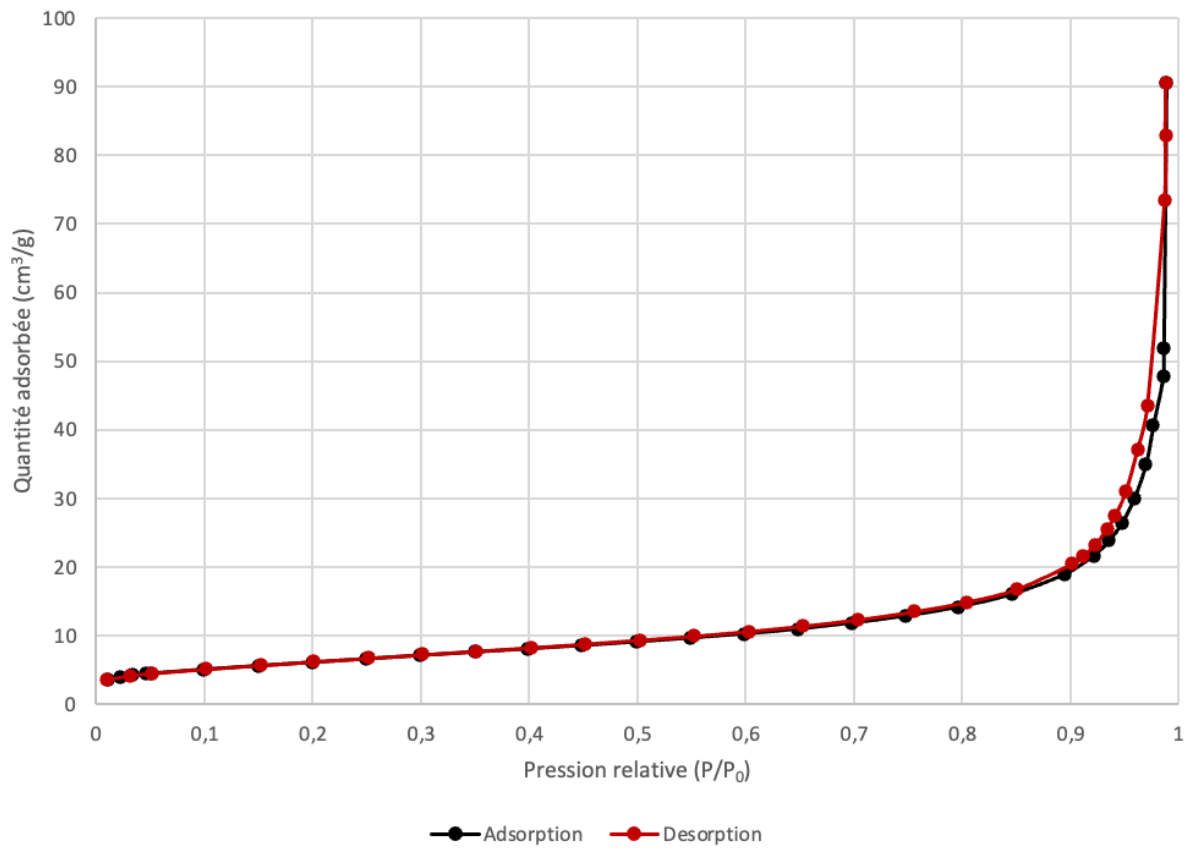
- [50] P. van der Heide, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*. Hoboken, UNITED STATES: John Wiley & Sons, Incorporated, 2011. Consulté le: 22 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/uclouvainbe/detail.action?docID=818502>
- [51] J. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: Third Edition*. Springer US, 2003.
- [52] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*. John Wiley & Sons, 2007.
- [53] A. RAZAFITIANAMAHARAVO, « Fiche caractérisation des surfaces | Laboratoire interdisciplinaire des environnements continentaux ». <https://liec.univ-lorraine.fr/content/fiche-caracterisation-des-surfaces> (consulté le 22 mars 2022).
- [54] « Surface | Taille des pores | BET et BJH | Laboratoires EAG », *EAG Laboratories*. <https://www.eag.com/fr/techniques/phys-chem/bet-bjh/> (consulté le 22 mars 2022).
- [55] C. C. Instruments Michelle Mercer; Mercer, « Mesures de surface BET - méthode de mesure, analyse, et calcul de surface spécifique. » <https://mercervinstruments.com/fr/applications/BET-surface-area-analysis.html> (consulté le 22 mars 2022).
- [56] E. Gaigneaux, « LBRNA2102 : Caractérisation de surface de matériaux ». 2021 2020.
- [57] J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, et K. Sapag, « Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 200, p. 68-78, déc. 2014, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.08.017.
- [58] F. Bertinchamps, C. Grégoire, et E. Gaigneaux, « Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics: Part I: Identification of the optimal main active phases and supports », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 66, p. 1-9, juin 2006, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.02.011.
- [59] B. B. Snider, « Manganese(III) Acetate », in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, 2001. doi: 10.1002/047084289X.rm018.
- [60] G. Corro, C. Cano, et J. L. G. Fierro, « A study of Pt–Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane oxidation resistant to deactivation by sulfur poisoning », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 315, n° 1, p. 35-42, janv. 2010, doi: 10.1016/j.molcata.2009.08.023.
- [61] L. J. Hoyos, M. Primet, et H. Praliaud, « Sulfur poisoning and regeneration of palladium based catalysts », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 88, n° 22, p. 3367-3373, 1992, doi: 10.1039/FT9928803367.
- [62] C. Xie, Y. Chen, Y. Li, X. Wang, et C. Song, « Sulfur poisoning of CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported mono- and bi-metallic Ni and Rh catalysts in steam reforming of liquid hydrocarbons at low and high temperatures », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 390, n° 1, p. 210-218, déc. 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.10.012.
- [63] H. B. An *et al.*, « Catalytic oxidation of benzene using mesoporous alpha-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, n° 11, p. 7472-7476, nov. 2013, doi: 10.1166/jnn.2013.7910.
- [64] C. Cellier, « Catalytic removal of nitrogen- and sulfur-containing volatile organic compounds/Destruction catalytique des composés organiques volatils contenant de l'azote ou du soufre », UCL - Université Catholique de Louvain, 2003. Consulté le: 30 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://dial.uclouvain.be/pr/boreal/fr/object/boreal%3A206218>
- [65] « X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages: Aluminum ». <http://www.xpsfitting.com/search/label/Aluminum> (consulté le 19 mai 2022).

- [66] M. Stubičar, A. Tonejc, K. Kosanović, B. Subotić, et I. Šmit, « Transformation of  $\gamma$ -AlOOH (Boehmite) and Al(OH)<sub>3</sub> (Gibbsite) to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Corundum) Induced by High-Energy Ball-milling », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 13, p. 519-520, janv. 1994, doi: 10.1007/BF00540186.
- [67] M. Jin *et al.*, « Effect of calcination temperature on the oxidation of benzene with ozone at low temperature over mesoporous  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *Powder Technol.*, vol. 214, n° 3, p. 458-462, déc. 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2011.08.046.
- [68] Z. Huang *et al.*, « Three-dimensional (3D) hierarchical Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with the highly efficient purification of benzene combustion », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 255, p. 117633, janv. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117633.
- [69] H. Einaga et A. Ogata, « Benzene oxidation with ozone over supported manganese oxide catalysts: Effect of catalyst support and reaction conditions », *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, n° 2, p. 1236-1241, mai 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.032.
- [70] Z. Chen, J. Li, P. Yang, Z. Cheng, J. Li, et S. Zuo, « Ce-modified mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pd-Pt nanoparticle catalysts and their structure-function relationship in complete benzene oxidation », *Chem. Eng. J.*, vol. 356, p. 255-261, janv. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.09.040.

## **VI. Annexes**

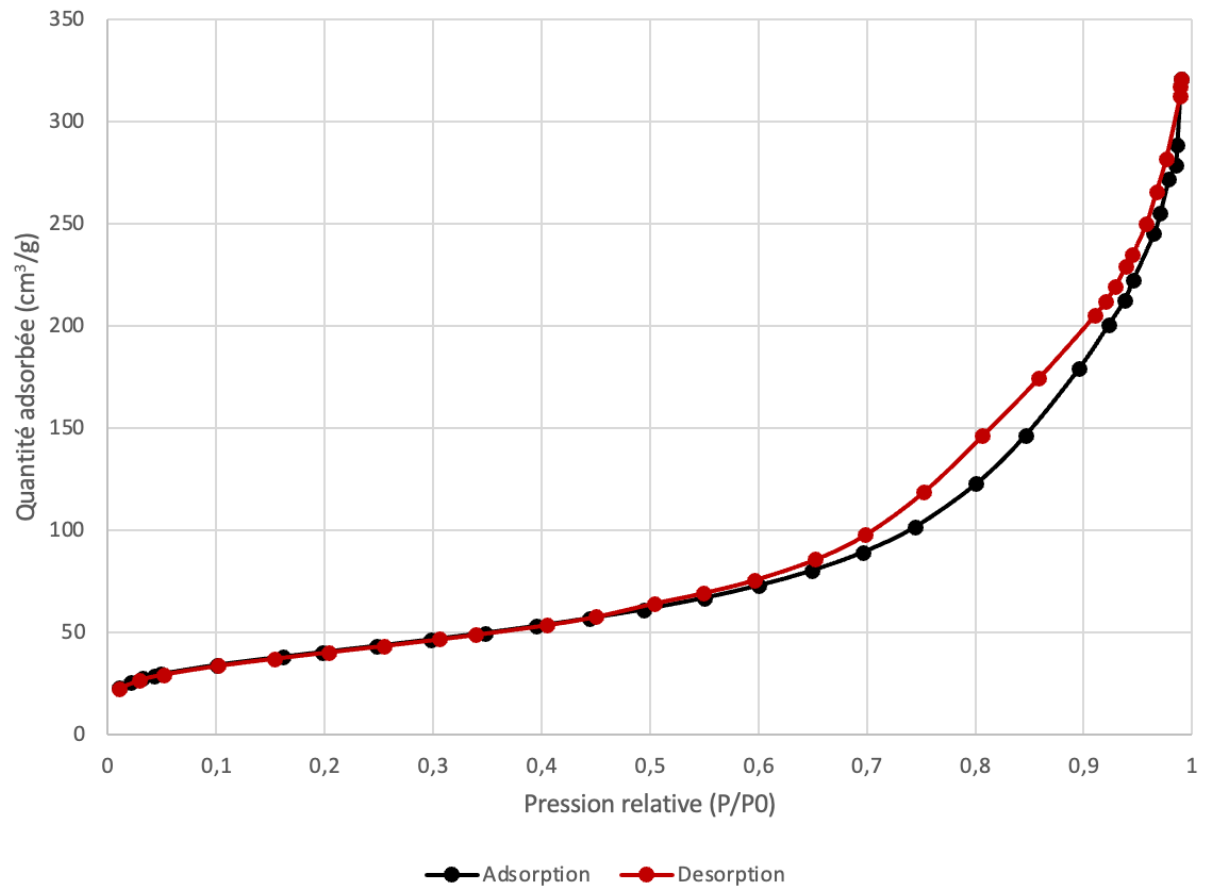
---

# 1. Isotherme de l'échantillon « Mn non lavé »

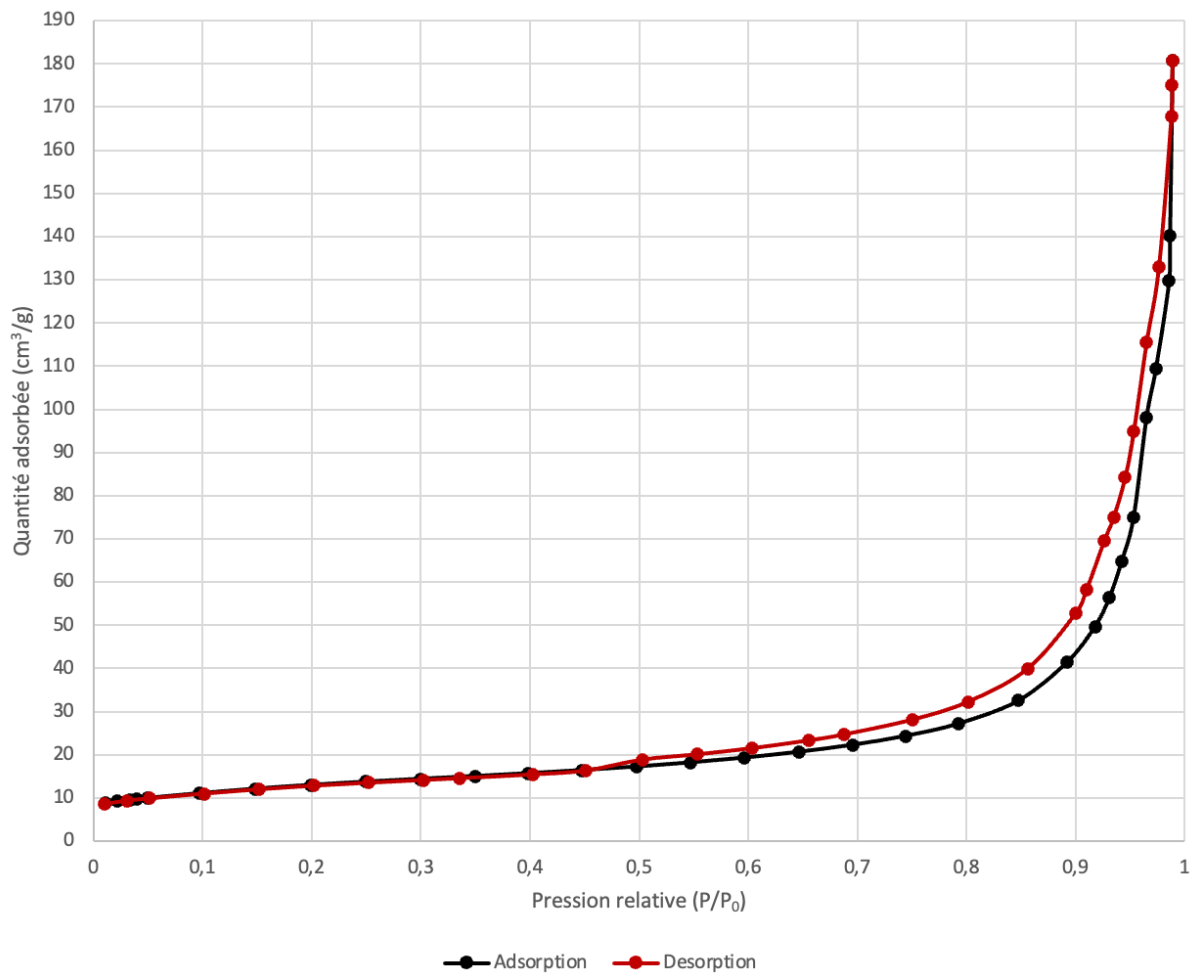




## 2. Isotherme de l'échantillon « Mn + KMnO<sub>4</sub> non lavé »



### 3. Isotherme de l'échantillon « KMnO<sub>4</sub> non lavé »



# L'effet de l'acétate de manganèse(III) sur la synthèse d'oxydes métalliques par plasma glidarc à air humide

Présenté par Caroline Dumortier

L'utilisation du plasma glidarc s'inscrit comme une nouvelle méthode de synthèse de catalyseurs prometteuse grâce à son nombre réduit d'étapes polluantes et coûteuses. Celle-ci présente néanmoins encore quelques défis à relever étant donné le nombre de facteurs influençant le type de solide obtenu. Ce mémoire a pour but d'exploiter l'acétate de manganèse(III) comme nouvel outil d'aide à la synthèse de catalyseurs de types oxydes métalliques par plasma d'arc glissant à partir de précurseurs de Mn, Fe, Bi, Al et Mo. Cet outil s'est montré prometteur dans la synthèse de certains types d'oxydes pour lesquels leur activité catalytique (oxydation totale du benzène) s'est améliorée lorsqu'ils ont été synthétisés en présence de cet acétate. Dans un second temps, d'autres types d'acétates ont été testés dans la synthèse de l'oxyde de fer à partir de sel de Mohr afin de mieux comprendre l'origine des effets de l'acétate de manganèse(III).

L'ajout d'acétate de manganèse(III) aux solutions de précurseurs de sel de Mohr, de  $\text{KMnO}_4$  et d'heptamolybdate d'ammonium s'est avéré concluant. En effet, ceci a permis de synthétiser des oxydes simples de Fe et de Mn dont l'activité catalytique s'est améliorée comparativement à une méthode de synthèse par plasma glidarc n'utilisant pas l'addition d'acétate de manganèse(III). Dans le cas de l'heptamolybdate d'ammonium, l'ajout de l'acétate de manganèse(III) a permis de former un oxyde mixte de type Mn-Mo alors qu'aucun précipité n'est habituellement obtenu en son absence. Dans le cas des précurseurs de Bi et d'Al, l'ajout de l'acétate de manganèse(III) a permis de générer un précipité là où ce n'était pas le cas en son absence. Cependant, les produits obtenus à l'aide d'un simple mélange de ces mêmes précurseurs en présence d'acétate de manganèse(III) sans exposition au plasma ont montré une meilleure activité catalytique que ceux obtenus lors de leur exposition au plasma glidarc. L'ajout de l'acétate de manganèse(III) n'est donc pas un outil pertinent dans la synthèse de ces oxydes à partir des précurseurs considérés.

Des hypothèses expliquant le mécanisme de réaction entre l'acétate de manganèse(III) et les précurseurs considérés ont été avancées. Il a été suggéré que l'acétate de manganèse(III), grâce à sa structure de complexe, diminue les interactions entre les précurseurs et les espèces qui interfèrent avec la réaction de formation des oxydes métalliques. Ceci suggère que l'utilisation de l'acétate de manganèse(III) comme outil d'aide à la synthèse d'oxydes permet de favoriser la formation de solides possédant une plus grande quantité de phase d'intérêt, augmentant ainsi l'activité catalytique de ceux-ci. Cette découverte rend dès lors la méthode de synthèse de catalyseurs par plasma glidarc d'autant plus prometteuse.