

Faculté des Bioingénieurs

Synthèse de catalyseurs de type oxydes métalliques simples et mixtes par plasma glidarc à air humide

Auteur : Fanny Hanon

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

Lecteurs : Prof. Damien Debecker (UCL/IMCN/MOST)

Prof. Michel Devillers (UCL/IMCN/MOST)

Année académique 2019-2020

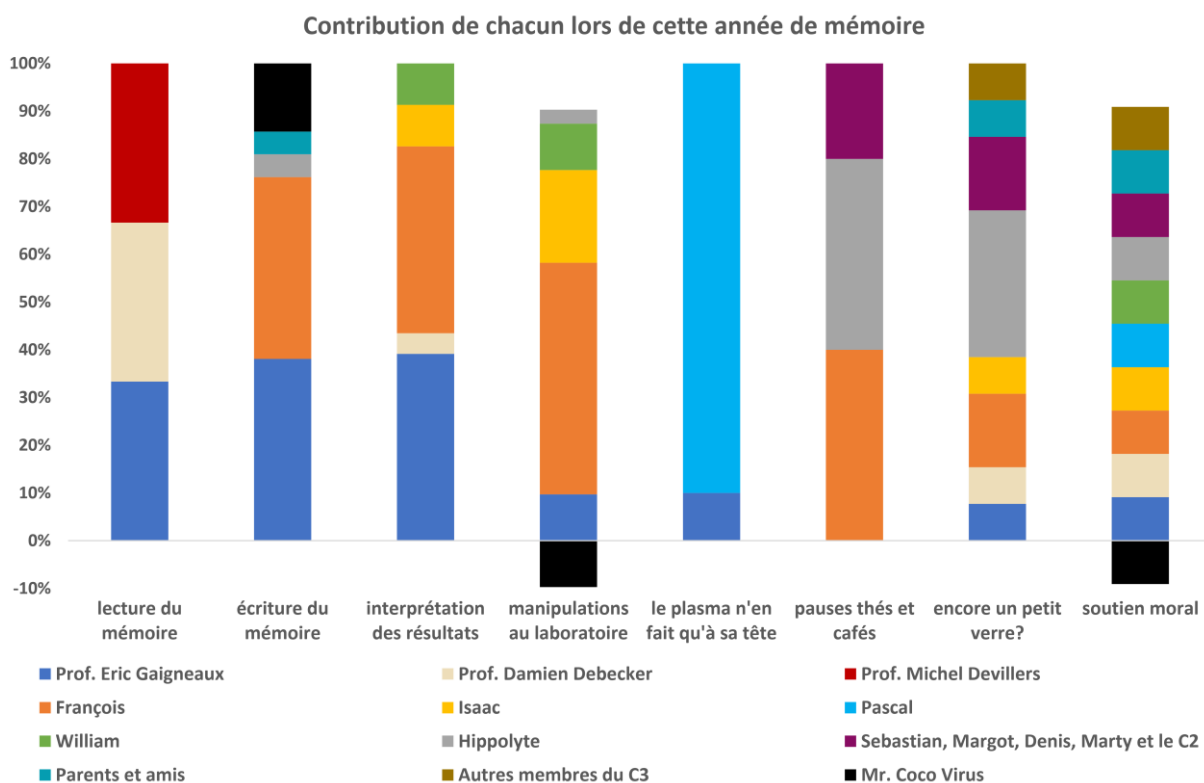
Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme de Bioingénieur en chimie et bioindustries

Remerciements

Lors de cette année, j'ai été entourée par différentes personnes qui ont toutes eu un impact sur le bon déroulement de ce mémoire. Pour plus de clarté, j'ai réparti les responsabilités de chacun dans un diagramme représenté ci-dessous.

Au vu de cela, il est clair que chacun d'entre vous a eu son rôle à jouer pour me permettre de passer une année inoubliable, avec ses moments agréables comme ses moments plus difficiles. Je tiens donc à tous vous remercier pour votre contribution dans les différents niveaux !

Je tiens tout de même à remercier plus particulièrement le Professeur Eric Gaigneaux et François Devred pour avoir été présents pour moi tout au long de l'année. Je tiens également à remercier le Professeur Damien Debecker et le Professeur Michel Devillers pour avoir pris le temps de lire ce mémoire et d'assister à ma défense. A l'inverse, je ne tiens pas à remercier Mr. Coco virus, on s'en serait bien tous passé.



Abstract

Dans l'optique de toujours rechercher de nouvelles méthodes de synthèse de catalyseurs afin de diminuer le nombre d'étapes polluantes et coûteuses et d'obtenir des catalyseurs aux propriétés intéressantes, l'utilisation du plasma glidarc apparaît comme une possible alternative. Le but de ce mémoire est donc d'utiliser un réacteur plasma de type glidarc à air humide pour synthétiser des catalyseurs de type oxydes métalliques massiques simples, à partir de précurseurs de Mn, Fe, Bi, Co, Al, Mo et Ni, et mixtes, à partir de mélanges de précurseurs de Mn-Fe et de Bi-Mo. Si leurs performances sont validées au travers d'oxydation totale ou partielle, ceci prouvera le potentiel intérêt du plasma glidarc comme nouvelle méthode de synthèse de catalyse

L'utilisation du plasma glidarc pour la synthèse d'oxydes simples et mixtes s'est avérée concluante. En effet, des oxydes simples de Mn, Fe et Bi ainsi que des oxydes mixtes de type Bi-Mo ont pu être synthétisés. Cependant, cette méthode ne fonctionne pas à partir de tous types de précurseurs dans les conditions étudiées dans ce mémoire puisque les précurseurs de type nitrate de Mn, Fe, Al, Co et Ni ainsi que le précurseur de Mo d'ammonium, n'ont donné aucun précipité. Des hypothèses pouvant expliquer pourquoi seuls certains précurseurs réagissent par plasma glidarc pour former un précipité ont été posées. Parmi celles-ci, figurent l'acidification du milieu lors de l'exposition qui rendrait le milieu trop acide pour permettre à certains oxydes/hydroxydes de s'y former et également l'implication des réactions rédox entre les espèces précurseurs et les radicaux OH° et NO° créés par plasma. En outre, il a été suggéré que l'acétate de manganèse exerce un effet catalytique sur la capacité de certains précurseurs à réagir avec les espèces formées par plasma glidarc. Au-delà de l'obtention d'un précipité, la nature et les propriétés des oxydes simples et mixtes synthétisés varient selon les conditions appliquées après exposition au plasma glidarc (post-décharge et calcination). Ceci suggère qu'il est possible de synthétiser des catalyseurs variés simplement en optimisant différents paramètres de synthèse.

Pour l'oxydation totale du benzène, les oxydes simples de Fe et Mn synthétisés par plasma glidarc présentent des performances catalytiques comparables à d'autres catalyseurs préparés au laboratoire dans le passé. Pour les oxydes mixtes de Bi-Mo, lors de l'oxydation partielle du propène, les catalyseurs plasmasynthétisés possèdent une activité similaire à ceux développés au laboratoire par combustion de solution. Ceci suggère que la synthèse par plasma glidarc de catalyseurs possédant une activité catalytique similaire voire supérieure à celle de ceux synthétisés par d'autres méthodes est réellement possible. En outre, l'optimisation des paramètres de synthèse et une compréhension approfondie des phénomènes mis en jeu lors de la réaction, rendraient cette méthode prometteuse pour la synthèse de catalyseurs.

Abréviations

- ETL : équilibre thermodynamique local
- PD : post-décharge
- DRX : diffractométrie des rayons X
- XPS : spectrométrie photoélectronique à rayons X
- MEB : microscope électronique à balayage
- EDX : analyse dispersive en énergie
- 400° : calcination à 400°C pendant 2h
- Mn : précipité obtenu via le précurseur de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ exposé au plasma glidarc
- KMn : précipité obtenu via le précurseur de KMnO_4 exposé au plasma glidarc
- Fe : précipité obtenu via le précurseur de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ exposé au plasma glidarc
- Bi : précipité obtenu via le précurseur de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ exposé au plasma glidarc
- Mn-Fe : précipité obtenu via le mélange de précurseurs de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ exposé au plasma glidarc
- KMn-Fe : précipité obtenu via le mélange de précurseurs de KMnO_4 + $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ exposé au plasma glidarc
- Bi-Mo : précipité obtenu via le mélange de précurseurs de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ exposé au plasma glidarc
- E° : potentiel standard de réduction
- K° : constante d'équilibre standard de réaction
- EO : étage d'oxydation

Table des matières

Remerciements	I
Abstract	III
Abréviations	IV
Table des matières	V
I. Introduction	1
I.1. Contexte d'étude : la catalyse hétérogène :.....	2
I.2. Revue de la littérature :	3
I.2.1. Types de catalyseurs hétérogènes :.....	3
I.2.2. Méthodes "classiques" de synthèse d'un catalyseur hétérogène massique :	4
I.2.2.1. Les transformations thermiques :	4
I.2.2.2. La précipitation en phase aqueuse :	4
I.2.2.3. Le procédé Sol-gel :.....	5
I.2.2.4. Autres méthodes de synthèse :.....	5
I.2.3. Le procédé plasma :	7
I.2.3.1. Définition d'un plasma :.....	7
I.2.3.2. Dispositif expérimental pour la formation d'un plasma :.....	7
I.2.3.3. Les différents types de plasma :	7
I.2.3.4. Le plasma à arc glissant ou « glidarc » :.....	9
I.2.3.5. Réactions chimiques dans le plasma glidarc à air humide :	10
I.2.3.6. Utilisation industrielle du plasma glidarc :.....	11
I.3. But :	14
I.4. Stratégie :	15
II. Matériel et méthodes	17
II.1. Matériel :	18
II.2. Méthodes :	18
II.2.1. Synthèse des catalyseurs :	18
II.2.1.1. Préparation de la solution précurseur :.....	18
<i>Oxydes simples</i> :	18
<i>Oxydes mixtes</i> :.....	19
II.2.1.2. Exposition de la solution au plasma :.....	20

II.3.1.3. Récupération de la solution :	22
II.3.1.4. Séchage et calcination :	22
II.3.2. Caractérisations :	23
II.3.2.1. Diffractométrie des rayons X (DRX) :	23
II.3.2.2. Spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS) :	24
II.3.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDX) :	25
II.3.3. Tests catalytiques :	25
II.3.3.1. Oxydation totale du benzène :	25
II.3.3.2. Oxydation sélective du propène en acroléine :	27
III. Résultats et discussion	29
III.A. Première partie : les oxydes simples :	30
III.A.1. Résultats :	30
III.A.1.1. Premières observations après exposition au plasma glidarc :	30
III.A.1.2. DRX :	31
III.A.1.3. Tests catalytiques :	35
III.A.2. Discussion:	35
III.A.2.1. Hypothèses de la raison de la précipitation ou non-précipitation des précurseurs :	35
III.A.2.2. Effet de la post-décharge (PD) :	39
III.A.2.3. Identification du solide Bi + PD + 400° plasmasythétisé :	40
III.A.2.3. Raison de la formation d'un type de polymorphe plutôt qu'un autre et impact sur l'activité catalytique :	41
III.A.3. Conclusion de la 1ere partie :	43
III.B. Deuxième partie : les oxydes mixtes :	44
III.B.1. Résultats :	44
III.B.1.1. Premières observations après exposition au plasma glidarc :	44
III.B.i. Partie manganèse – fer :	45
III.B.i.1. Résultats :	45
<i>III.B.i.1.1. DRX :</i>	<i>45</i>
<i>III.B.i.1.2. XPS :</i>	<i>49</i>
<i>III.B.i.1.3. MEB + EDX :</i>	<i>52</i>
<i>III.B.i.1.4. Tests catalytiques :</i>	<i>54</i>
III.B.i.2. Discussion :	54
<i>III.B.i.2.1. Discussion de l'absence du Mn dans les échantillons Mn-Fe :</i>	<i>54</i>

III.B.i.2.1. L'objectif de synthèse d'un oxyde mixte est-il atteint ?	58
III.B.i.2.2. Comparaison de la structure et de l'activité catalytique du précipité KMn-Fe (50 : 50) + PD + 400° obtenus par plasma glidarc avec un oxyde mixte Mn-Fe (1 : 1) synthétisé par une autre méthode :	60
III.B.i.3. Conclusion de la partie oxydes mixtes de Manganèse-Fer :	61
III.B.ii. Partie Bismuth-Molybdène :	62
III.B.ii.1. Résultats :	62
III.B.ii.1.1. DRX :	62
III.B.ii.1.2. XPS :	63
III.B.ii.1.3. SEM + EDX :	66
III.B.ii.1.4. Tests catalytiques :	66
III.B.ii.2. Discussion:	67
III.B.ii.2.1. Les précipités formés sont-ils des oxydes mixtes ?	67
III.B.ii.2.2. Les précipités formés sont-ils catalytiquement actifs ?	70
III.B.ii.3. Conclusion de la partie oxydes mixtes de Bismuth-Molybdène :	70
IV. Conclusion	71
IV.1. Conclusion générale :	72
IV.2. Perspectives :	73
V. Bibliographie :	77
VI. Annexes :	83

I. Introduction

I.1. Contexte d'étude : la catalyse hétérogène :

En 1817, Humphry Davy fut le premier scientifique à observer l'effet de la catalyse hétérogène. Il remarqua que la combustion de l'alcool, éther, houille et méthane se passait en dessous de leur température d'ignition lorsque ceux-ci étaient en présence de platine chauffé. [1], [2] Ce fut la première étape pour comprendre l'utilité d'un catalyseur. En effet, un catalyseur est défini comme étant « une substance qui accélère une réaction chimique ou qui permet de la réaliser à plus basse température et/ou pression sans être consommée par la réaction ». [3] Il a pour effet de diminuer l'énergie d'activation d'une réaction et permet donc d'apporter moins d'énergie (thermique, électrique ou mécanique) au système pour l'initier et/ou de diminuer le temps nécessaire pour que celle-ci se fasse. Il y a donc un intérêt économique et écologique à effectuer une réaction en sa présence. [3], [4] Par la suite, il a été découvert qu'un catalyseur peut aussi aider à augmenter le rendement et/ou la sélectivité d'une réaction. Cette découverte a été effectuée en 1910 par Paul Sabatier qui remarqua que l'alcool isobutyrique se transformait en différents types de produits lorsque celui-ci était mis en présence de Cu ou d'alumine. Ces dernières caractéristiques, en plus d'avoir une utilité économique, présentent aussi un intérêt écologique particulièrement intéressant de nos jours puisqu'elles permettent également de diminuer la production de sous-produits toxiques ou polluants. [3], [5]

Il existe 3 types de catalyseurs, enzymatiques, homogènes et hétérogènes. On dit d'un catalyseur qu'il est hétérogène lorsqu'il « constitue une phase distincte séparable par filtration/décantation/centrifugation par rapport au milieu réactionnel ». [3] La plupart du temps, un catalyseur hétérogène est un solide contenu dans un milieu réactionnel liquide ou gazeux. [3], [5] L'action de ce type de catalyseur peut être vue comme un cycle où les molécules de réactifs s'adsorbent au catalyseur, réagissent à sa surface pour se transformer en produit avant de se détacher, permettant au catalyseur d'être prêt à réaliser une nouvelle réaction. Il existe différents mécanismes réactionnels catalytique dont le plus classique est celui de Langmuir-Hinshelwood (figure I.1). [3], [6], [7]

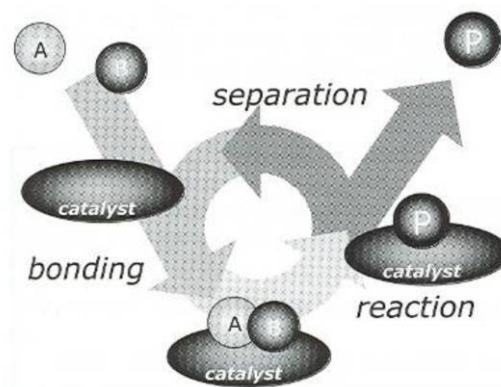


Figure I.1 : Cycle catalytique d'un catalyseur hétérogène (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood)

[3]

Même si un catalyseur hétérogène est souvent moins actif et sélectif qu'un homogène, il est tout de même préféré dans beaucoup d'applications pour diverses raisons : il est moins toxique et corrosif, peut être récupéré en fin de réaction en utilisant moins de solvant et donc en produisant moins de déchets, peut être réutilisé et/ou recyclé et peut être employé dans différents types de réacteurs. [3] Ainsi, les catalyseurs hétérogènes sont utilisés dans de nombreuses industries comme celle des polymères, produits pharmaceutiques, produits chimiques de base, fabrication de gaz de synthèse, raffinage du pétrole, production d'énergie, problèmes environnementaux, ... [2], [4], [7], [8]

Dû à leur impact important sur les indicateurs économiques et environnementaux des processus industriels, et parce que ces critères sont encore plus importants à remplir de nos jours, les catalyseurs sont utilisés dans 85 à 90% des industries chimiques. [2], [4], [7] Par conséquent, l'étude de nouvelles méthodes de synthèse ainsi que de la production de catalyseurs aux caractéristiques toujours plus intéressantes (sélectivité, activité, stabilité, morphologie, résistance mécanique et thermique, recyclabilité, prix, ...) est un secteur en plein essor où des recherches, découvertes et améliorations sont constamment effectuées. [2], [5], [6], [8]

I.2. Revue de la littérature :

I.2.1. Types de catalyseurs hétérogènes :

Les 3 principaux types de catalyseurs hétérogènes sont les supportés, massiques et malaxés-agglomérés. [8]–[10] Ceux synthétisés dans ce mémoire sont massiques, ce qui signifie qu'ils sont uniquement constitués de substances actives. [8]

Les catalyseurs peuvent être classés comme conducteurs (métaux), semiconducteurs (oxydes et sulfides) ou isolants (zéolithes, oxydes métalliques, ...) [6], [7] Ceux abordés ici sont uniquement des oxydes métalliques simples et mixtes. Un oxyde simple est une combinaison entre un atome d'oxygène et de métal. Un oxyde mixte est un oxyde contenant des cations de plus d'un élément chimique ou contenant des cations d'un même élément mais présent sous différents étages d'oxydation. [11], [12]

Les oxydes métalliques simples et mixtes sont principalement utilisés dans 2 types de réactions : totales et partielles. Les réactions d'oxydation totale, c'est-à-dire de combustion et de dépollution, utilisent, par exemple, du CeO_2 , Fe_2O_3 , MnO_x , CuMnO_2 , CoFeO_x , ... [80] Les réactions d'oxydation partielle servent à synthétiser 25% des produits chimiques mondialement produits (alcools, aldéhydes, acides, ...) et utilisent, par exemple, des catalyseurs de type pyrophosphate de vanadyl (VPO), MoVTaNb-O , ... [7]

I.2.2. Méthodes “classiques” de synthèse d’un catalyseur hétérogène massif

:

Comme dit précédemment, les catalyseurs synthétisés dans le cadre de ce mémoire sont des oxydes métalliques massifs simples et mixtes. Il existe différentes méthodes conventionnelles de synthèse de ce type de catalyseurs dont les plus répandues sont présentées ci-dessous.

I.2.2.1. Les transformations thermiques :

Certains oxydes sont présents dans la nature sous forme de minéraux. Une méthode rudimentaire pour préparer des oxydes simples est de calciner un précurseur commercial provenant d’une ressource naturelle. On appelle ça la décomposition thermique. [7], [11]

Un autre procédé thermique utilisé pour synthétiser des oxydes mixtes est la méthode céramique. Elle consiste en une succession de broyages, mixages et calcinations à haute température des précurseurs de l’oxyde afin de permettre la décomposition, la diffusion des ions en phase solide et la conversion des oxydes simples en oxydes mixtes. [3], [7], [9]

I.2.2.2. La précipitation en phase aqueuse :

Cette méthode consiste en la précipitation d’un solide (le catalyseur) à partir d’une solution aqueuse contenant le(s) précurseur(s) de celui-ci. [8]–[11] Le processus de précipitation se passe en 3 étapes :

- La super-saturation est le moment où le système est instable et où une légère perturbation, comme une augmentation de la concentration, une diminution de température ou une augmentation du pH de la solution, provoque la précipitation. [10]
- La nucléation est le moment où le précipité est formé. Cette étape peut se passer spontanément ou être provoquée par la présence d’un solide (impureté ou rugosité du contenant dans lequel se passe le processus) aidant à diminuer la barrière d’énergie de formation du précipité. [8]–[10]
- La croissance est le moment où le précipité augmente en taille. La taille finale des cristaux dépend du rapport vitesse de nucléation/vitesse de croissance. [8], [9]

Dans le cas des oxydes métalliques, la méthode la plus classique de synthèse est de solubiliser un précurseur dans une solution au pH acide. La précipitation de celui-ci en hydroxyde est ensuite provoquée par une augmentation graduelle du pH de la solution. Le précipité est alors transformé en oxyde à l’aide d’une activation thermique. [10], [11]

La synthèse d’oxydes mixtes par coprecipitation se déroule de la même manière en ajoutant dans la solution des précurseurs en proportions correspondant à celle de l’oxyde mixte final attendu. Ces précurseurs doivent précipiter en même temps ce qui nécessite un ajustement du pH tout au long de l’opération. [3], [8]–[10]

I.2.2.3. Le procédé Sol-gel :

La méthode sol-gel est un procédé qui se passe lorsque les particules d'une suspension colloïdale (sol) réticulent pour former un réseau en 3 dimensions (gel) emprisonnant les molécules du milieu liquide. [3], [9]

Dans le procédé sol-gel, à l'inverse de la précipitation, le liquide utilisé n'est pas aqueux mais organique (souvent un alcool). Le procédé peut ainsi être de 2 types : hydrolytique ou non hydrolytique. [11] L'hydrolytique nécessite la présence d'eau pour initier la réticulation, laquelle doit être évaporée dans les étapes de synthèse suivantes. [9], [13] Le non-hydrolytique prend place en absence complète d'eau. [13]

Un oxyde mixte peut être obtenu à partir de cette méthode si le sol de départ contient des espèces précurseurs qui peuvent réticuler ensemble et au même moment. [9], [13]

I.2.2.4. Autres méthodes de synthèse :

La polymérisation en phase gazeuse est utilisée pour former des oxydes avec une grande surface spécifique. Elle consiste en l'hydrolyse d'un précurseur volatil en mettant celui-ci en contact avec une flamme et un flux de H₂ et O₂. [9], [11]

Les avantages et désavantages de chaque méthode sont représentés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Avantages et désavantages des méthodes classiques de synthèse des oxydes simples et mixtes

Méthodes de synthèse	Oxydes synthétisables		Avantages	Désavantages
	Simple	Mixte		
Décomposition thermique [7], [11]	X (MoO ₃ [14])		<ul style="list-style-type: none"> Facile 	<ul style="list-style-type: none"> Présence d'impuretés Contrôle limité des propriétés de texture Donne souvent uniquement la phase la plus stable de l'oxyde
Méthode céramique [3]		X (Bi-Mo ; Sb-Mo ; ...)		<ul style="list-style-type: none"> Coût énergétique et économique important Faible homogénéité des solides formés Faible surface spécifique
Précipitation en phase aqueuse [3], [8]–[11]	X (Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ...)	X (Bi-Mo, ...)	<ul style="list-style-type: none"> Facile Economique Large variété de catalyseurs synthétisables Large variété de propriétés par catalyseur 	<ul style="list-style-type: none"> Choix minutieux des conditions de synthèse Nécessite parfois de gros volumes de solution pour le lavage et la récupération des produits Utilisation d'acides et bases fortes néfastes pour l'environnement Oxyde mixte : choix approprié des précurseurs et ajustement minutieux du pH lors de la synthèse
Procédé sol-gel [3], [9], [11], [13]	X (oxydes simples de Mn, Fe, Co, Ni, V...)	X (Ni-Mo, Pb-Zr, Pb-Al, ...)	<ul style="list-style-type: none"> Meilleur contrôle de la synthèse et des propriétés texturales Non hydrolytique : conserve la porosité du gel grâce à l'utilisation de solvant organique évaporables à plus basse température que l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> Choix minutieux des conditions de synthèse Précurseurs alkoxydes moins stables et plus coûteux que les précurseurs utilisés en précipitation Hydrolytique : évaporation de l'eau peut provoquer un frittage, une transformation de phase ou un effondrement de la structure de l'oxyde Non-hydrolytique : travail sous atmosphère inerte Oxyde mixte : nécessite des espèces précurseurs capables de réticuler ensemble et au même moment → difficile, précipité formé souvent hétérogène (2 types d'oxydes présents)
Polymérisation en phase gazeuse [9], [11]	X (Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , MoO ₂ , ...)		<ul style="list-style-type: none"> Grande surface spécifique 	<ul style="list-style-type: none"> Précurseurs chlorés relarguant HCl lors de la synthèse Nécessité des gaz réactants d'être préchauffés à plus de 1000°C

NB : « X » signifie que ces types d'oxydes sont synthétisables par la méthode

I.2.3. Le procédé plasma :

I.2.3.1. Définition d'un plasma :

En 1928, Irving Langmuir fut le premier scientifique à décrire un nouvel état de la matière, autre que solide, liquide et gazeux. Il lui donna le nom de « plasma ». [15]–[17] Il est défini comme un gaz ionisé globalement neutre constitué d'espèces « légères » (électrons et photons) et d'espèces « lourdes » (molécules, atomes, ions et radicaux). [18] On l'observe à l'état naturel (étoiles, foudre, feu, couronne solaire, ...) ou artificiel quand l'énergie thermique amenée est suffisante que pour que les collisions entre les atomes d'un gaz provoquent l'expulsion de leurs électrons. [18]

I.2.3.2. Dispositif expérimental pour la formation d'un plasma :

Artificiellement, un plasma est formé grâce à un transfert d'énergie entre une source, souvent une décharge électrique, et un gaz. [18] Le dispositif expérimental utilisé à cet effet comprend une source de tension (U_0), une résistance (R) et un tube rempli de gaz à une certaine pression (P). Le tube est constitué de 2 ou plusieurs électrodes conductrices (E) entre lesquelles une décharge électrique d'intensité I et de tension U peut se manifester. (figure I.2) [19], [20]

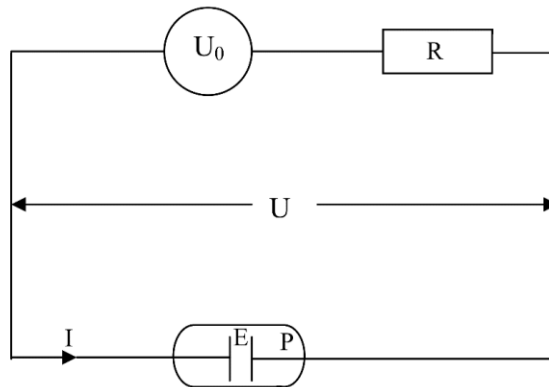


Figure I.2 : Dispositif expérimental de formation d'un plasma [25]

I.2.3.3. Les différents types de plasma :

Comme pour les gaz, la température d'un plasma est déterminée par l'énergie des particules du milieu. [17] En sachant cela, le plasma peut être séparés en 3 classes : « chaud », « froid » et « tiède » (figure I.3).

Dans un premier temps, les électrons créés entre les électrodes du circuit accumulent l'énergie donnée par le courant électrique. Lorsque ces électrons rentrent en collision avec les molécules de gaz, ils perdent seulement une petite portion de leur énergie. De ce fait, au début du processus, la température des électrons (T_e) est plus élevée que celle des particules lourdes (T_g). Par la suite, le nombre de collisions entre ces électrons et les particules lourdes augmentant, leurs températures mutuelles s'équilibrent ($T_e \approx T_g$). [17] On atteint un équilibre

thermodynamique local entre ces particules (ETL) qui se fait à température et pression élevées. Ce plasma est appelé « chaud » ou « thermique ». [17], [18], [21] En laboratoire, ce type de plasma est difficile à utiliser puisqu'il nécessite un coût énergétique élevé pour le générer, l'utilisation d'un milieu réactionnel et de matériaux capables de résister à de telles températures et une usure rapide des électrodes. [19] Dans le plasma chaud on retrouve les arcs électriques et les torches à plasma. [22]

Il est également possible que l'ETL ne soit pas atteint si le temps ou l'énergie n'est pas suffisant (décharges corona ou pulsées) ou si un mécanisme de refroidissement de l'entièreté du gaz est mis en place (décharge à basse pression et parois refroidies). [17], [22] Dans ce cas-ci, la température des électrons ($T_e > T_g$) est toujours supérieure à celle des particules lourdes, proche de la température ambiante ($T_e > T_g$). On parle alors de plasma « froid » ou « non-thermique ». [17], [18], [21], [23], [24] L'intérêt de ce type de plasma est qu'il ne nécessite pas de trop hautes énergies pour être créé. De plus, le milieu réactionnel peut rester à basse température lors des réactions qui, elles, peuvent toujours se faire grâce à la forte énergie des électrons. [22]–[24] Cependant, une pression inférieure à la pression atmosphérique est requise ce qui peut poser problème pour une mise en place à l'échelle industrielle. [19], [22]

Entre ces 2 familles de plasma existe un intermédiaire : le plasma « tiède » ou « trempé ». En effet, autour de la pression atmosphérique, l'ETL n'est pas rigoureusement respecté. [18], [21] Ce plasma possède à la fois les caractéristiques d'un plasma chaud, par les espèces formées dans le gaz, et d'un plasma froid, par la température ambiante des espèces lourdes. [21], [25], [26] Ce type de plasma présente un intérêt industriel puisqu'il opère à pression atmosphérique et à température ambiante, ce qui permet, entre autres, de travailler avec des milieux aqueux et de ne pas devoir utiliser trop d'énergie pour les mettre en place. [18], [19] Parmi cette famille on retrouve le plasma à arc glissant, qui est celui utilisé dans le cadre de ce mémoire et décrit en détails par la suite.

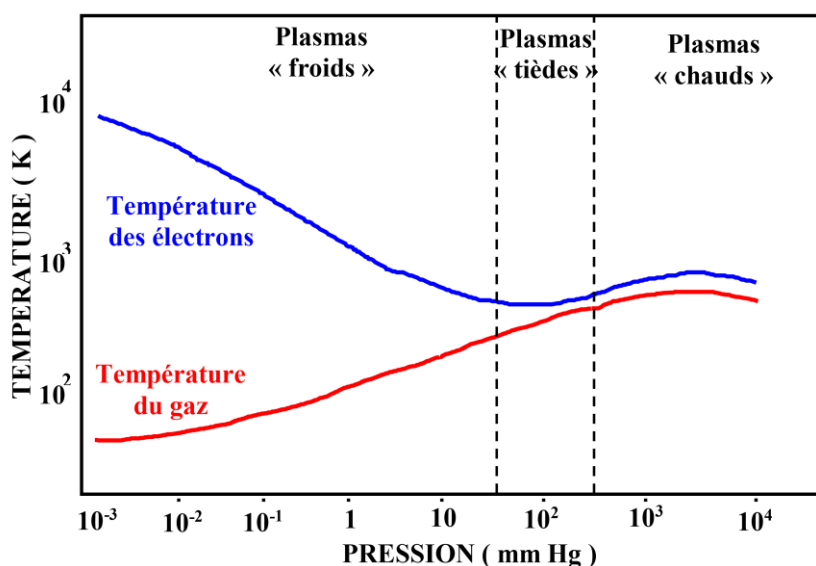


Figure I.3 : Représentation des différents types de plasmas existant selon l'énergie thermique des espèces présentes et la pression à laquelle elles existent [19]

I.2.3.4. Le plasma à arc glissant ou « glidarc » :

La décharge électrique utilisée dans le cadre de ce mémoire pour créer un plasma est dite « glissante » ou « glidarc » (raccourci de la forme anglaise « gliding arc plasma »). Elle a été inventée par H. Lesueur et développée par A. Czernichowski en 1988. [22], [27] Ce type de dispositif possède au minimum 2 électrodes faites d'un matériau conducteur, fixées ou en rotation, de formes variées. [28], [29] Le système utilisé ici est représenté à la figure I.4. Il est constitué de 2 électrodes symétriques divergentes fixes en forme de demi-ellipses. Un arc électrique, formé à l'aide d'un générateur haute tension (entre 5 et 10 kV), est créé à la plus petite distance entre ces électrodes. Ensuite, un flux de gaz, qu'on appelle « gaz plasmagène », est envoyé perpendiculairement à l'arc afin de pousser celui-ci le long des électrodes. Au bout de ces électrodes, la distance est trop élevée que pour maintenir l'arc. Une nouvelle décharge peut dès lors se former au début de celles-ci. L'ensemble des arcs créés forme un « panache ». [22], [30]–[34] Le gaz plasmagène, en rencontrant l'arc, constitue le plasma chaud. Mais celui-ci se refroidit en se déplaçant le long des électrodes et devient dès lors un plasma froid. Le glidarc est donc constitué des 2 types de plasma et c'est pour cette raison qu'on le qualifie de « tiède ». [26], [30], [32], [35] Cette technique a été créée afin d'augmenter le temps de vie des électrodes tout en continuant à faire des réactions typiques d'un plasma thermique. En effet, si un plasma chaud est appliqué en continu sur les électrodes, leur temps de vie est relativement court à cause de la corrosion chimique et érosion thermique provoquées. [22], [28], [29]

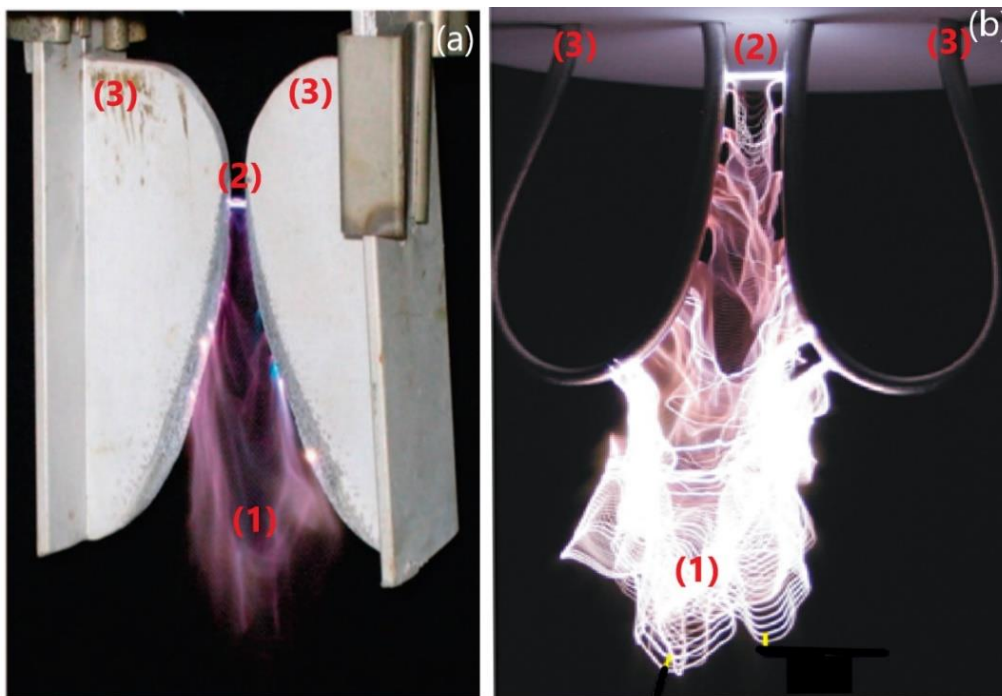


Figure I.4. Plasma formé entre les électrodes d'un dispositif « plasma glidarc » : (1) plasma froid/panache ; (2) plasma chaud/arc ; (3) électrodes. (a) [19] ; (b) [36]

I.2.3.5. Réactions chimiques dans le plasma glidarc à air humide :

Différents types de réactions peuvent se produire dans un plasma telles que des excitations, ionisations, dissociations, recombinaisons, ... (tableau I.2). [37]

Tableau I.2 : Réactions typiques intervenant en phase plasma [37]

Type de réaction	Source	Réaction
Excitation par	Particule lourde	$A + B \rightarrow A^* + B$
	Photon	$A + h\nu \rightarrow A^*$
	Électron	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$
	Transfert	$A + B^* \rightarrow A^* + B$
Relaxation		$A^* \rightarrow A + h\nu$
Ionisation par	Impact de particules lourdes	$A + B \rightarrow A^+ + B + e^-$
	Attachement d'un électron	$A + e^- \rightarrow A^-$
	Impact d'un photon	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$
	Impact d'un électron	$A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$
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	$A^+ + B \rightarrow AB^+$
Transfert de charge		$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$
Dissociation par	Impact de particules lourdes	$A_2 + B \rightarrow A + A + B$
	Attachement d'un électron	$A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$
	Impact d'un photon	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A + h\nu$
	Impact d'un électron	$A_2 + e^- \rightarrow A^\circ + A^\circ + e^-$

NB : * = espèce excitée ; ° = espèce radicalaire ; hν = photon

Les espèces générées via ces réactions dépendent du gaz plasmagène envoyé entre les électrodes. Dans le cas où le gaz utilisé est l'air humide, les espèces créées sont représentées au tableau I.3. Les espèces parents sont celles amenées par le gaz plasmagène. Celles-ci, en rentrant en contact avec la décharge électrique, se transforment en espèces primaires qui, elles-mêmes, peuvent réagir avec d'autres espèces primaires ou parents pour former des espèces secondaires. [37] Ce sont ces espèces primaires et secondaires qui, en interagissant avec un milieu disposé sous le panache, permettent d'effectuer certaines réactions. Dans ce mémoire, le milieu est une solution aqueuse, disposé de manière à être suffisamment proche du panache où ces espèces résident. [34], [38]

Quand le plasma est coupé et que la solution est laissée au repos en dehors du réacteur, pendant un temps défini et dans certaines conditions, d'autres réactions peuvent encore se produire grâce aux nouvelles espèces formées (tableau I.3). Nous appelons ça les « réactions de

post-décharge temporelle » (RPDT). Ces réactions peuvent se passer encore des jours voir des semaines après que la source d'énergie ait été coupée. [37]

Tableau I.3. Principales espèces présentes dans un plasma de type glidarc à air humide [37]

Type d'espèces		Espèces majoritaires
Parents (air humide)		N ₂ , O ₂ , H ₂ O
Pendant la décharge plasma	Primaires	OH°, NO°, H°, O°, N°, ...
	Secondaires	NO°, OH°, HNO ₃ , HNO ₂ , NO ₂ , NO ₂ °, H ⁺ , NO _x , H _x O _y , ...
En post-décharge (PD)		H ₂ O ₂ , HNO ₃ , H ⁺ , ...

Une analyse par spectrométrie d'émission a déterminé que les éléments les plus présents dans les espèces primaires sont les radicaux NO° et OH°. [37], [39] Ils sont formés via la collision des espèces parents avec les électrons de l'arc.

Les OH° sont formés grâce aux molécules d'H₂O : [34], [37], [39], [40]



Les NO° sont formés en plusieurs étapes. Dans un premier temps, l'oxygène se dissocie en radicaux : [19], [25], [39], [41], [42]



Ces radicaux permettent ensuite de casser les liaisons du N₂ et former des NO° : [20], [35], [39], [43]



I.2.3.6. Utilisation industrielle du plasma glidarc :

Les espèces formées par plasma glidarc en air humide lui confèrent toutes sortes de propriétés (acidifiantes, oxydantes, réductrices, ...) qui le rendent intéressant pour plusieurs types d'applications. Il est déjà utilisé pour les traitements de dépollution des eaux et de l'air, la production d'H₂, l'oxydation et la conversion d'hydrocarbures, la modification des propriétés de surfaces solides, ... [22], [32], [37], [44]

Mais les espèces NO° et OH° sont particulièrement celles qui nous intéressent ici puisqu'elles possèdent la particularité d'avoir un pouvoir oxydant et réducteur fort. En effet, parmi tous les couples présents dans le réacteur, ce sont ceux possédant le potentiel standard (E°) le plus haut (OH°/H₂O : 2,85 V/ENH) et le plus bas (NO₃⁻/NO° : 0,94 V/ENH). [19], [30], [32], [37] Ces radicaux peuvent donc servir à effectuer des réactions d'oxydo-réduction. C'est de cette particularité dont se sont servis certains chercheurs pour synthétiser des catalyseurs de types oxydes et hydroxydes métalliques par plasma glidarc.

Différents catalyseurs ont déjà été synthétisés tels que du TiO_2 , TiO_2/SnO_2 , $FeOOH$, Fe_2O_3 , goethite/kaolinite (FeO_x supporté), SnO_2 et différents polymorphes de MnO_2 . Les précurseurs utilisés pour leur synthèse sont variés et ceux-ci réagissent avec les espèces radicalaires afin de se réduire/s'oxyder en le catalyseur final formé. [35], [41], [42], [45]–[49] Ces différents catalyseurs et réactions sont représentés au tableau I.4.

Tableau I.4 : Catalyseurs de type oxydes et hydroxydes métalliques synthétisés via plasma glidarc à air humide

Précurseurs	Catalyseurs synthétisés	Réactions de synthèse
$TiCl_3$	TiO_2 [42], [47]	$TiCl_3 + OH^\circ + H_2O \rightarrow TiO_2 + 3HCl$
$TiCl_3 + SnCl_2 \cdot 2H_2O$	TiO_2/SnO_2 [49]	$TiCl_3 + SnCl_2 + 3OH^\circ + H_2O \rightarrow TiO_2/SnO_2 + 5HCl$
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$FeOOH$ [20], [41]	(1) $Fe^{2+} + OH^\circ \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ (2) $Fe^{3+} + 2OH^- + H_2O \rightarrow FeOOH + H_3O^+$
	Fe_2O_3 [20], [45]	$2FeOOH \xrightarrow{\text{calcination}} Fe_2O_3 + H_2O$
Kaolinite de Mayouom + $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	FeO_x /kaolinite [20]	(1) $Fe^{2+} + OH^\circ \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ (2) $Fe^{3+} + 2OH^- + H_2O \rightarrow FeOOH + H_3O^+$
$KMnO_4$	α - MnO_2 et γ - MnO_2 [19], [35], [46]	$MnO_4^- + NO^\circ \rightarrow MnO_2 + NO_3^-$
$Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$	γ - MnO_2 et β - MnO_2 [19], [46]	$Mn^{3+} + OH^\circ + H_2O \rightarrow MnO_2 + H^+$
$SnCl_2$	SnO_2 [49]	(1) $SnCl_2 + H_2O \leftrightarrow Sn(OH)Cl + HCl$ (2) $Sn(OH)Cl + 3OH^\circ \rightarrow SnO_2 + 2H_2O + \frac{1}{2}Cl_2$

Le plasma glidarc est donc une méthode utilisable dans diverses applications. Ce procédé suscite un intérêt particulier pour les industriels par rapport aux autres types de plasmas pour plusieurs raisons :

- L'application a lieu à pression atmosphérique et température ambiante et nécessite donc un apport en énergie plus faible que les applications ayant lieu avec les autres types de plasma. [37]
- Parmi les différentes technologies utilisant le plasma, le plasma glidarc est la technique créant le plus d'électrons à haute énergie pour un même coût énergétique. [25], [34], [37]
- Le nombre d'espèces primaires formées dépend de la quantité d'énergie apportée pour créer la décharge. On peut donc augmenter le nombre d'espèces actives en augmentant

l'énergie apportée (en augmentant le voltage) ce qui réduit le temps de réaction mais augmente également l'énergie consommée ainsi que le risque de créer des effets thermiques. Cependant, on peut aussi travailler à plus basse énergie et former la même quantité d'espèces actives en augmentant le temps de traitement. [37] Travailler avec l'air humide est également une manière d'augmenter la quantité d'espèces réactives créées. [50]

- Les espèces créées en post-décharges permettent encore de réaliser certaines réactions. L'intérêt ici est qu'après avoir apporté une certaine quantité d'énergie pour initier la réaction, il suffit ensuite de la laisser se produire après coupure de la source d'énergie. Il y a donc moyen de diminuer drastiquement la quantité d'énergie à fournir en exploitant la potentialité des réactions en post décharge. [25], [37]
- Les réacteurs plasma glidarc sont continuellement étudiés afin de trouver des améliorations qui augmenteraient leur efficacité. Plusieurs possibilités ont été décrites comme changer la nature et le flux de gaz plasmagène, augmenter le nombre d'électrodes, utiliser des réacteurs circulant plutôt que batch, changer la manière dont le réactif est amené dans le réacteur (par injection), ... [28], [29]

Mais cette technique présente aussi des désavantages non négligeables dont notamment :

- L'utilisation de haut voltage pour former la décharge. Ceci nécessite donc une infrastructure sécurisée pour éviter tout danger d'électrocution pour le personnel l'utilisant. [37]
- Il existe un risque que le plasma synthétise des espèces dangereuses telles que des dioxines. Cette potentialité doit donc être considérée lors de l'installation du réacteur. Cependant, dans un plasma glidarc, ces espèces sont produites en plus faible quantité que dans un plasma thermique. Le coût d'installation pour pouvoir gérer ces espèces est donc moindre par rapport aux autres types de plasma. [37]

Malgré ces quelques désavantages, le plasma glidarc semble être tout de même un procédé prometteur dans diverses applications. Néanmoins, à cause de certaines de ses caractéristiques, son utilisation à des fins de synthèse de catalyseurs représente un réel défi. En voici quelques-uns :

- Certains précurseurs utilisés pour la production des différents oxydes ou hydroxydes par plasma glidarc sont chlorés. Or, ceux-ci, lors de la synthèse, relarguent de l'HCl ou du Cl₂. [47]–[49]
- Les recherches effectuées dans le domaine de la synthèse de catalyseurs à l'aide du plasma glidarc sont peu nombreuses et mal comprises. Beaucoup d'hypothèses sont posées concernant l'effet des espèces créées dans le milieu sur les précurseurs exposés mais aucune n'est réellement vérifiée pour l'instant. De plus, beaucoup d'articles se contredisent sur la nature de ces espèces et sur les réactions de création de celles-ci. De ce fait, il est difficile de prévoir à l'avance quel type de précurseur serait plus approprié pour la synthèse ainsi que les réactions pouvant s'y produire.

- Les articles publiés sur la synthèse d'oxydes mixtes par plasma glidarc sont inexistantes. On ne peut donc savoir à l'avance si cette méthode est utilisable pour leur synthèse. De plus, les techniques classiques de synthèse d'oxydes mixtes (co-précipitation et sol-gel) laissent penser qu'un tel type de catalyseur n'est synthétisable que si les précurseurs de l'oxyde réagissent en même temps. Or, comme dit dans le point précédent, peu d'oxydes simples ont été synthétisés par plasma glidarc et le moment exact de réaction/précipitation de ces oxydes n'est pas non plus connu. De fait, le choix des précurseurs pour la synthèse des oxydes mixtes semble peu motivé et la probabilité d'obtenir réellement un oxyde mixte à l'aide de cette méthode est faible.
- Plusieurs paramètres ont des effets variés lors de l'utilisation du plasma glidarc. En effet, la post-décharge et la calcination ont un impact sur la cristallinité et/ou sur le type de polymorphe obtenu, le gaz plasmagène utilisé a un effet sur les espèces créées en plasma et donc sur les types de réactions qui s'y passent, le temps d'exposition au glidarc a un effet sur la quantité de précipité récupéré, ... Chacun de ces facteurs a un impact différent selon le type de précurseur utilisé. Or, les recherches dans le domaine étant peu nombreuses, chacune de ces pistes doit être explorée lors de l'utilisation d'un nouveau type de précurseur. [19], [20]

L'étude du plasma glidarc comme méthode de synthèse de catalyseurs représente donc un vrai challenge.

I.3. But :

Comme dit précédemment (section I.2.1), les réactions catalytiques d'oxydation totale ou partielle constituent une grosse partie des réactions chimiques réalisées en industrie. La synthèse de catalyseurs capables de les réaliser est donc un secteur constamment actif. Les méthodes « classiques » de synthèse d'oxydes simples ou mixtes présentent certains avantages mais aussi des désavantages comme la difficulté d'obtenir des solides homogènes, avec des propriétés de textures précises, sans impuretés et avec une grande surface spécifique. De plus, ces techniques de synthèse « classiques » passent par des étapes parfois délicates, polluantes et coûteuses énergétiquement et économiquement. Parmi ces procédés commence à émerger l'idée d'utiliser le plasma pour provoquer des réactions de synthèse de catalyseurs. Plusieurs types de plasma existent mais l'arc glissant suscite un intérêt particulier par rapport aux autres pour des raisons économiques, écologiques, de facilité de mise en place, ...

C'est dans ce contexte d'utilisation de nouvelles techniques de synthèse permettant de diminuer le nombre d'étapes polluantes et coûteuses et d'obtenir des catalyseurs aux propriétés intéressantes qu'est venue l'idée de lancer ce mémoire. En effet, le but de celui-ci est d'utiliser un réacteur plasma de type glidarc à air humide pour synthétiser des catalyseurs de type oxydes métalliques simples et mixtes massiques et d'ainsi prouver que le plasma glidarc présente un potentiel intérêt comme nouvelle méthode de synthèse de catalyseurs.

I.4. Stratégie :

Pour explorer le potentiel que présente le plasma glidarc pour la synthèse de catalyseurs, la stratégie adoptée se divise en 3 étapes :

- 1) Des solutions de différents précurseurs de métaux sont exposées au plasma glidarc dans le but d'obtenir un précipité correspondant à divers oxydes simples et mixtes.
- 2) Les précipités formés sont ensuite caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS) et analyse dispersive en énergie (EDX) dans le but de les identifier. Des images de microscopie à balayage (MEB) sont également générées afin d'observer la morphologie de ceux-ci.
- 3) Enfin, les catalyseurs synthétisés sont testés catalytiquement afin d'évaluer leur efficacité via 2 types de réactions selon la nature de ceux-ci :
 - L'oxydation totale du benzène
 - L'oxydation partielle du propène en acroléine.

II. Matériel et méthodes

Dans cette partie, la méthode de synthèse des catalyseurs de type oxydes simples et mixtes par la méthode du plasma glidarc à air humide sera décrite. Les précurseurs utilisés, solutions réalisées, le dispositif expérimental et la méthodologie d'exposition au plasma glidarc seront présentés. Les techniques de caractérisations des catalyseurs synthétisés et la manière suivant laquelle ceux-ci ont été testés catalytiquement seront également expliqués.

II.1. Matériel :

Les précurseurs utilisés dans ce mémoire pour la synthèse des différents catalyseurs 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), permanganate de potassium (KMnO_4 ; $\geq 99\%$; 158,04 g/mol), nitrate de bismuth(III) pentahydraté ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\geq 98\%$; 485,07 g/mol), nitrate de manganèse(II) tétrahydraté ($\text{MnN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\geq 98\%$; 251,01 g/mol) et nitrate de cobalt(II) hexahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\geq 98\%$; 291,04 g/mol) provenant de Roth. Acétate de manganèse(III) dihydraté ($\text{C}_6\text{H}_9\text{MnO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 97% ; 268,10 g/mol), nitrate de fer(III) nonahydraté ($\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\geq 98\%$; 404,00 g/mol), nitrate de nickel(II) hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 290,81 g/mol) provenant de Sigma Aldrich. Heptamolybdate d'ammonium ($\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $>98,5\%$; 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.

Les autres réactifs également utilisés dans ce mémoire sont : eau distillée provenant du laboratoire, acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; $\geq 99\%$; 60,05 g/mol) et acide nitrique (HNO_3 ; 60% ; 63,0g/mol) provenant de Roth.

II.2. Méthodes :

II.2.1. Synthèse des catalyseurs :

II.2.1.1. Préparation de la solution précurseur :

Les solutions sont toutes préparées dans de l'eau distillée.

Oxydes simples :

Les concentrations choisies pour la synthèse des oxydes simples sont présentées dans le tableau II.1. Les concentrations utilisées pour le KMnO_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont identiques à celles utilisées par F.W. Boyom Tatchemo et A. Tiya Djowe dans leur thèse. [19], [20] Celles du $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont identiques à celles testées précédemment par un autre expérimentateur du laboratoire. Les concentrations des précurseurs restant ont été fixées arbitrairement à 0,01 mol/L.

Le nitrate de bismuth a été préparé avec et sans acide nitrique 10% (15 mL dans 500 mL de solution) afin d'observer si la décomposition de celui-ci en subnitrate ($\text{Bi}_5\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_{22}$) dans de l'eau pure avait une influence sur la nature du précipité final obtenu. [51]

Tableau II.1 : Concentrations des solutions précurseurs utilisées pour la synthèse des oxydes simples par plasma glidarc

Précurseur	Concentration (g/L)	Concentration (mol/L)	Temps d'exposition au plasma
KMnO_4	1,58	0,01	20 min
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,425	0,013	30 min
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5	0,013	1h
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	8,167	0,023	1h
$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,55	0,019	1h
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,164	$4,4 \cdot 10^{-3}$	1h
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10,1	$8,5 \cdot 10^{-3}$	1h
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,908	0,01	45 min
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,31	0,01	35 min
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	4,04	0,01	35 min

Oxydes mixtes :

Pour la synthèse des oxydes mixtes, la concentration de chaque précurseur est calculée selon le ratio final voulu en chaque élément. La concentration totale de la solution est de 0,01 mol/L. Ces concentrations sont représentées au tableau II.2 pour les oxydes de bismuth et de molybdène et au tableau II.3 pour les oxydes de manganèse et de fer.

Pour les oxydes de Bismuth-Molybdène, les ratios choisis sont ceux correspondant à des oxydes mixtes déjà identifiés comme existants et synthétisables par d'autres méthodes que le plasma glidarc, à savoir le Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ et $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. [52], [53] Etant donné que le nitrate de bismuth précipite en subnitrate dans l'eau, chaque solution préparée a été chauffée à environ 100°C sous agitation jusqu'à dissolution complète du précurseur avant l'exposition au plasma.

Pour les oxydes de Manganèse-Fer, les ratios choisis ont été testés avec différents types de précurseurs afin de voir l'influence de chacun d'entre eux sur le solide plasmasynthétisé. Dans la série 1, les ratios Mn-Fe (0,75 : 0,25) ; (0,5 : 0,5) et (0,25 : 0,75) ont été réalisés avec et sans acide acétique (environ 150 mL d'acide dans 500 mL de solution) afin de voir si la dissolution du $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avant son exposition au plasma a une influence sur le précipité obtenu. En effet, sans ajout d'acide acétique, le précurseur de manganèse ne se dissout pas dans l'eau distillée.

Tableau II.2 : Concentrations des solutions précurseurs utilisées pour la synthèse des oxydes mixtes de Bi-Mo par plasma glidarc

Ratio Bi-Mo	Concentration	Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O
2 : 1	Mol/L	6,7.10 ⁻³	3,3.10 ⁻³
	g/L	3,234	4,120
1 : 1	Mol/L	5.10 ⁻³	5.10 ⁻³
	g/L	2,425	6,179
2 : 3	Mol/L	4.10 ⁻³	6.10 ⁻³
	g/L	1,940	7,415

Tableau II.3 : Concentrations des solutions précurseurs utilisées pour la synthèse des oxydes mixtes de Mn-Fe par plasma glidarc

Pré- rseurs Ratios	Pré- rseur de Mn (mol/L)	Pré- rseur de Fe (mol/L)	Série 1 (g/L)		Série 2 (g/L)		Série 3 (g/L)	
			Mn(C H ₃ CO O) ₃ .2 H ₂ O	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	KMnO ₄	(NH ₄) ₂ Fe(S O ₄) ₂ .6 H ₂ O	Mn(N O ₃) ₂ .4 H ₂ O	Fe(N O ₃) ₃ .9 H ₂ O
1 : 0	0,01	0	2,681	0	1,580	0		
0,9 : 0,1	9.10 ⁻³	1.10 ⁻³	2,413	0,392				
0,75 : 0,25	7,5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻³	2,011	0,986	1,185	0,986		
0,6 : 0,4	6.10 ⁻³	4.10 ⁻³	1,609	1,569				
0,5 : 0,5	5.10 ⁻³	5.10 ⁻³	1,341	1,971	0,790	1,971	1,255	2,02
0,4 : 0,6	4.10 ⁻³	6.10 ⁻³	1,072	2,353				
0,33 : 0,67	3,3.10 ⁻³	6,7.10 ⁻³	0,894	2,628	0,527	2,628		
0,25 : 0,75	2,5.10 ⁻³	7,5.10 ⁻³	0,670	2,957	0,395	2,957		
0,1 : 0,9	1.10 ⁻³	9.10 ⁻³	0,268	3,529				
0 : 1	0	0,01	0	3,942	0	3,942		

II.2.1.2. Exposition de la solution au plasma :

Le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des différents catalyseurs est un réacteur plasma à arc glissant ou « glidarc » de type batch mis au point par Lesieur et al. [27] Celui-ci est composé de (figure II.1):

- Un générateur haute tension (Siet (Italy) ; 4,5kV ; 100/120mA) 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 4,5kV mais celle arrivant réellement aux électrodes n'est plus que d'environ 2 à 2,5kV dû aux pertes entre les 2 parties.

- 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 doubles parois avec une entrée et sortie pour le liquide de refroidissement (eau), une autre entrée pour la buse permettant de laisser passer le flux d'air entre les électrodes et une ouverture permettant la sortie des gaz (afin de rester à pression atmosphérique à l'intérieur du réacteur). Un robinet de sortie est également présent afin de pouvoir récupérer le contenu après exposition au plasma.

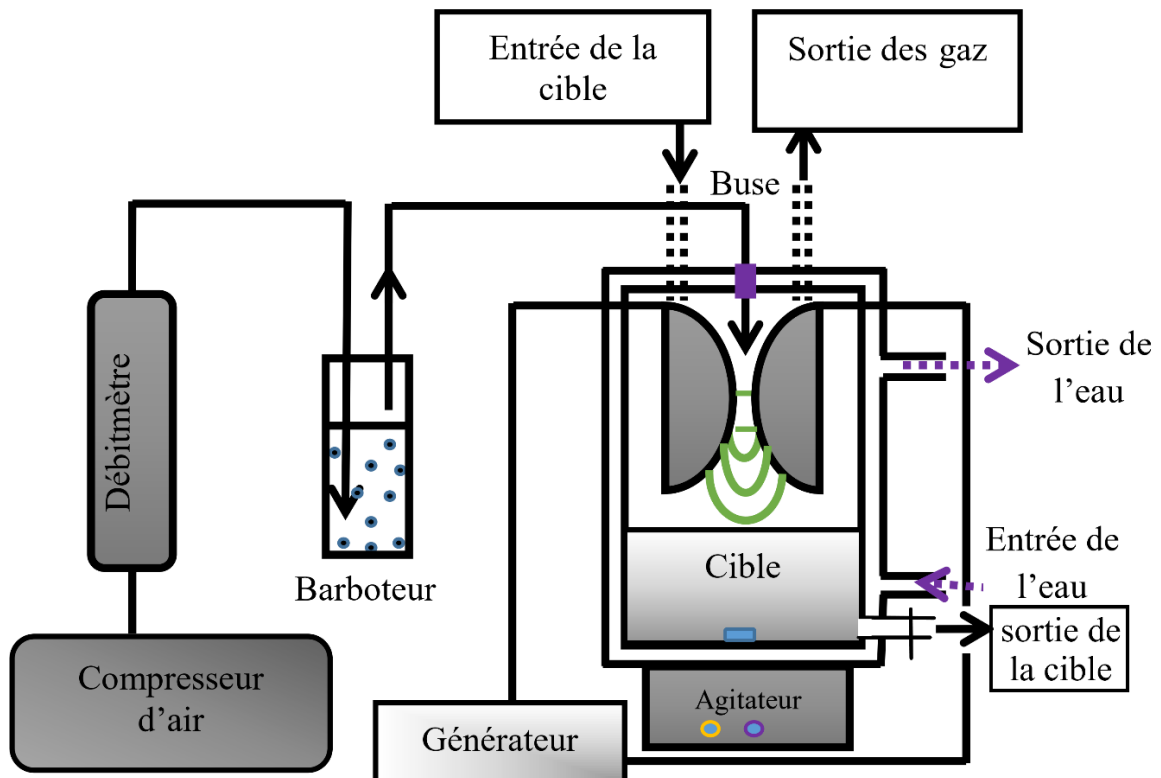


Figure II.1 : Dispositif expérimental du plasma glidarc de type batch [19]

450 mL de la solution précurseur sont ajoutés dans le réacteur, préalablement lavé, afin que la distance entre la surface du liquide et les électrodes soit d'environ 2 cm. Cette solution est doucement agitée à l'aide d'un agitateur magnétique (environ 1 tour/seconde) durant toute la durée de l'exposition.

Le système de refroidissement et la hotte sont ensuite mis en marche. Avant de brancher le générateur haute tension, un flux d'air humide est envoyé entre les 2 électrodes avec une puissance assez forte pour que le panache du plasma arrive au bout de ces électrodes.

La solution est exposée au plasma durant 35 min pour les oxydes mixtes. Pour les oxydes simples, les temps d'exposition varient selon le précurseur utilisé (tableau II.1). Si aucun précipité n'apparaît après 1h d'exposition, le plasma est arrêté.

Après coupure de l'alimentation, la solution est laissée sous agitation dans le réacteur pendant 15 min afin que le système refroidisse.

II.3.1.3. Récupération de la solution :

La solution est ensuite récupérée via le robinet d'évacuation et est soit :

- Directement filtrée à l'aide d'un filtre qualitatif.
- Déposée en post-décharge (PD) dans un bain d'huile à environ 100°C pendant 3h avant d'être filtrée à l'aide d'un filtre qualitatif.
- Déposée en PD à température ambiante durant un temps indéterminé jusqu'à une éventuelle précipitation, après avoir été déposée en PD dans un bain d'huile à environ 100°C pendant 3h. Cette option n'est prise que si aucun précipité n'apparaît.

II.3.1.4. Séchage et calcination :

Les solides récupérés par filtration sont séchés à l'étuve sous air à 110°C pendant 22h ± 2h et ensuite calcinés sous air à 400°C pendant 2h.

La poudre récupérée est ensuite broyée à l'aide d'un mortier puis conservée dans un tube en plastique disposé dans un dessiccateur.

Les différents échantillons seront dénommés comme présenté dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Nomenclature des échantillons discutés dans ce mémoire

Précurseurs	Abréviation du précipité obtenu avec ce précurseur
KMnO₄	KMn
Mn(CH₃COO)₃.2H₂O	Mn
(NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O	Fe
Bi(NO₃)₃.5H₂O	Bi
Mélange de Bi(NO₃)₃.5H₂O + (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O	Bi-Mo
Mélange de KMnO₄ + (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O	KMn-Fe
Mélange de Mn(CH₃COO)₃.2H₂O + (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O	Mn-Fe

Par exemple, un échantillon de 25% en (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O et 75% en KMnO₄ ayant subi une post-décharge et une calcination sera nommé : KMn-Fe (75 : 25) + PD + 400° et le même échantillon n'ayant pas subi de post-décharge ni de calcination sera nommé : KMn-Fe (75 : 25) sans PD.

II.3.2. Caractérisations :

II.3.2.1. Diffractométrie des rayons X (DRX) :

La diffractométrie des rayons X est une méthode permettant de déterminer la structure atomique et moléculaire d'un cristal grâce à la manière dont des rayons X incidents sont diffractés par celui-ci.

Le phénomène de diffraction résulte d'une interaction constructive entre la matière et un rayon X. Une interférence est constructive lorsque les ondes réfléchies par deux plans consécutifs sont en phase, c'est-à-dire que le déphasage entre ces 2 ondes est un multiple de la longueur d'onde du rayon X incident (λ). Pour que cette condition soit vérifiée, et qu'un pic de diffraction soit observé, la différence de chemin optique parcourue par le rayonnement entre les plans cristallins ($2d \sin \theta$) doit être égale à un multiple entier de λ ce qui se traduit par la loi de Bragg (figure II.2) où d est la distance entre 2 plans cristallins et θ est l'angle de diffraction : [54]

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

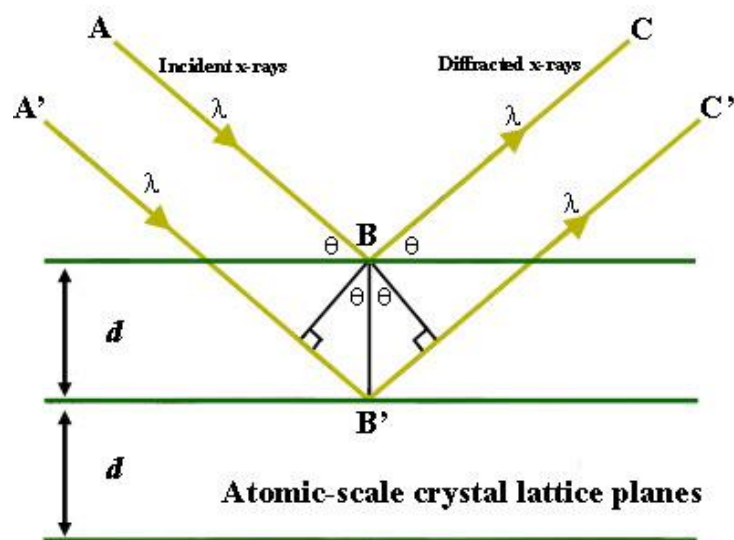


Figure II.2 : Schéma de la diffraction des rayons X dans un cristal [55]

L'intérêt de cette méthode est que le diffractogramme obtenu est une signature de la phase cristalline d'une poudre. Si la poudre est un mélange de phases, le diffractogramme sera constitué de la superposition des signatures de chaque phase présente. Il est dès lors possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline d'un mélange si la signature de chacune des phases a déjà été déterminée auparavant et référencée dans une base de données. [54]

Il est aussi possible de déterminer la taille du cristal (D) via l'équation de Scherrer en connaissant la longueur d'onde des rayons X envoyés par la source (λ), la largeur à mi-hauteur d'un pic du diffractogramme obtenu (β) et l'angle de diffraction (θ) auquel il apparaît : [54]

$$D = 0,9 \cdot \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{Eq. II. 2})$$

En pratique, le catalyseur, préalablement broyé, est placé sur un porte échantillon en monocristal de Si poli recouvert d'une fine couche de crème Nivea® et est introduit dans un diffractomètre Bruker-D8 Advance avec une géométrie Bragg-Brentano. Les rayons X envoyés sur l'échantillon sont produits à l'aide d'une anode de cuivre ($K\alpha=0,15418$ nm). L'analyse est effectuée pour des angles $2\theta = 5^\circ$ à 80° avec un incrément de $0,015^\circ$ et $0,15$ s de temps d'intégration. La détection est effectuée l'aide d'un détecteur LynxEye XE-T Technology. Les diffractogrammes sont ensuite traités à l'aide de la base de données ICDD-PDF2-2004. [56]

II.3.2.2. Spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS) :

La spectrométrie photoélectronique à rayons X est une analyse élémentaire de la composition surfacique d'un échantillon grâce à une mesure des photoélectrons émis par un bombardement de rayons X sur la matière.

Un rayon monochromatique de rayons X provoque l'ionisation de l'échantillon analysé en éjectant des photoélectrons sur une profondeur d'environ 10 nm. Ces photoélectrons ont une énergie cinétique qui est dépendante de leur énergie de liaison à l'atome de l'élément duquel ils proviennent. Ainsi, en connaissant l'énergie des rayons X émis ($h\nu$), en sachant que la fonction de travail (φ) est constante pour chaque échantillon et en mesurant l'énergie cinétique des photoélectrons (E_c), l'énergie de liaison de l'électron (E_L) peut être déterminée par la formule : [6]

$$E_L = h\nu - E_c - \varphi \quad (\text{Eq. II. 3})$$

Cette énergie de liaison étant spécifique à chaque orbitale d'un certain élément, elle permet de déterminer quels éléments chimiques sont présents à la surface de l'échantillon et en quelle quantité mais aussi à quels autres éléments ceux-ci sont liés. Pour ce faire, on identifie à quel atome correspond chaque pic du spectre de l'intensité des photoélectrons en fonction de l'énergie de liaison avant de calculer le pourcentage atomique de chaque élément présent dans l'échantillon. Pour qu'un élément puisse être détecté, sa concentration en surface doit être supérieure à $0,1\%$ atomique. [6]

En pratique, les échantillons, préalablement broyés, sont déposés sur un autocollant double face lui-même déposé sur un porte échantillon en acier inoxydable de 4 mm de diamètre placé dans un carrousel en aluminium. Ceux-ci sont ensuite dégazés sous ultra vide à 10^{-5} Pa pendant 12h afin d'éliminer les composés physisorbés avant d'être analysés. La machine utilisée est un SSX 100/206 Photoelectrons Spectrometer provenant de Surface Science Instruments (USA). Elle est équipée d'une source monochromatique Al RX micro-focalisé alimentée à 20 mA et 10kV. La pression à l'intérieur de la chambre d'analyse est de 10^{-6} Pa, l'angle d'analyse est de 55° . 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 traitées à l'aide du programme

CasaXPS de Casa Software Ltd, UK. Pour calibrer l'énergie de liaison, la composante C-(C,H) du pic C 1s est positionnée à 284,8 eV. Le spectre peut dès lors être décomposé et les fractions molaires peuvent être obtenues en utilisant les aires des pics normalisées sur base des paramètres d'acquisition et les facteurs de sensibilités fournis par le constructeur.

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 liaison carbone-oxygène : O-C=O ; O-C-O et C=O ; C-O. L'ensemble des pourcentages restants sont ensuite rapportés à une somme de 100%.

II.3.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDX) :

La microscopie électronique à balayage est une méthode permettant d'obtenir des images en haute résolution de la topographie d'un échantillon grâce aux interactions électrons-matière.

Un faisceau d'électrons, créé par un canon à électrons, vient balayer la surface de l'échantillon afin d'en extraire ses électrons qui sont ensuite accélérés par un champ électrique puis détectés. Plusieurs types d'électrons peuvent être émis lors de l'opération mais ceux analysés ici sont les électrons secondaires permettant d'aller à une profondeur de 10 nm. La quantité d'électrons collectés sera différente selon leur provenance à la surface de l'échantillon permettant d'acquérir des informations sur sa topographie. [57]

Des rayons X peuvent aussi être émis lors de l'impact avec le faisceau d'électrons et ceux-ci servent à l'analyse 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 des éléments présents en concentration atomique supérieure à 1% peuvent être détectés. [57]

En pratique, le catalyseur préalablement broyé est placé sur un film adhésif de carbone lui-même déposé sur un support en aluminium. Une couche de chrome de 8 nm est pulvérisée sous vide avec un Sputter Metal 208HR (Cressington). Le microscope électronique à balayage utilisé est un JEOL 7600F qui travaille à 15kV.

Les pourcentages atomiques de chaque élément sont recalculés en retirant les contaminations de carbone, aluminium et chrome. L'ensemble des pourcentages restant sont ensuite rapportés à une somme de 100%.

II.3.3. Tests catalytiques :

II.3.3.1. Oxydation totale du benzène :

L'activité catalytique des oxydes simples et mixtes de Mn-Fe synthétisés durant ce mémoire a été testée en comparant leur capacité à oxyder du benzène en phase gaz (figure II.3).

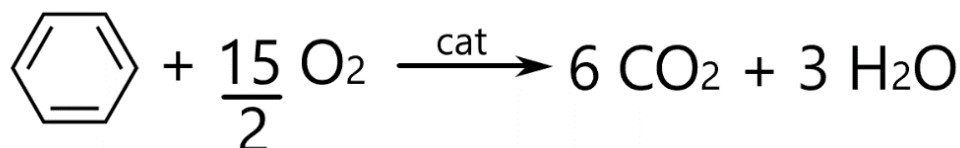


Figure II.3 : Réaction d'oxydation totale du benzène

Le test catalytique a été effectué dans les mêmes conditions que dans l'article écrit par Bertinchamps et al. [58] Le catalyseur testé est tamisé afin d'obtenir une granulométrie entre 200 et 315 μm . Une masse constante de 100 mg de catalyseur, diluée avec 400 mg de billes de verre de dimension entre 315 et 500 μm , est ajoutée dans le réacteur entre 2 couches de laine de quartz afin que le catalyseur occupe toujours le même volume dans le réacteur.

Le gaz réactionnel, contenant 150 ppm en volume de benzène pour 10 vol% de O_2 , est envoyé dans le réacteur avec un flux de 100 mL/min tout au long de l'analyse. Le volume de réactif par volume de catalyseur par heure (VVH) est donc d'environ 30000h^{-1} ce qui correspond aux conditions habituellement rencontrées dans les industries rejetant des composés organiques volatiles (VOC) à traiter.

Le réacteur passe d'une température de 100 à 400°C avec un incrément de 50°C. 9 injections de benzène sont réalisées par palier afin de calculer une moyenne de l'aire du pic du benzène pour chaque température testée.

En sortie du réacteur, le flux de gaz est envoyé dans un chromatographe en phase gazeuse du type CP-3800 de Varian équipé d'une colonne CP-sil 8CB et 2 détecteurs (détecteur à conductibilité thermique (TCD) et détecteur à ionisation de flamme (FID)). Le gaz vecteur est l'hélium et la température est de 80°C tout au long de l'analyse. Ces détecteurs permettent de quantifier le benzène et d'observer la présence de O_2 , CO_2 et d'autres hydrocarbures.

La calibration est effectuée à partir du pic de benzène. On suppose qu'à la température de départ du réacteur, à savoir 100°C, le benzène n'est pas transformé et l'aire du pic à cette température représente donc une conversion de 0%. A partir de cette aire, on peut déterminer la conversion du benzène pour chaque autre valeur à l'aide d'une équation du type :

$$\frac{\text{Aire du pic à 0\% de conversion} - \text{Aire du pic à analyser}}{(\text{Aire du pic à 0\% de conversion})} * 100 \quad (\text{Eq. II. 4})$$

Les performances catalytiques sont exprimées en termes de conversion du benzène et les différents catalyseurs testés sont comparés selon leur T50, c'est-à-dire la température à laquelle 50% du réactif a été converti. Cette T50 est déterminée en effectuant une courbe de la conversion en fonction de la température à l'aide des 7 points récoltés (moyenne de la conversion à chaque température testée) et en intrapolant la valeur de la température où la courbe passe par une conversion de 50%.

II.3.3.2. Oxydation sélective du propène en acroléine :

L'activité catalytique des différents oxydes mixtes de Bi-Mo synthétisés a été testée en comparant leur capacité à oxyder partiellement du propène en acroléine (figure II.4). En effet, les oxydes mixtes de Bi-Mo sont réputés comme étant actifs pour ce type de réaction, raison pour laquelle ce test catalytique est utilisé pour ces catalyseurs-là plutôt que l'oxydation du benzène. [59]

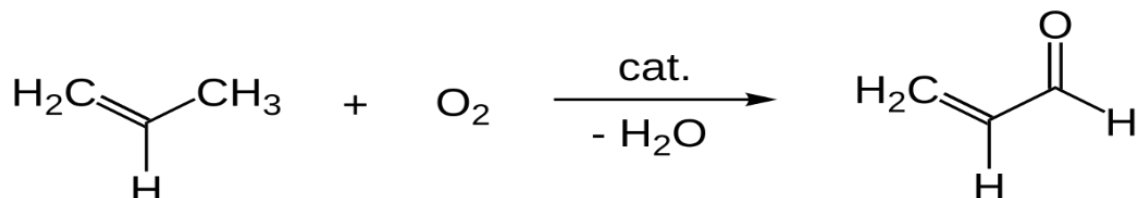


Figure II.4 : Réaction d'oxydation partielle du propène en acroléine [60]

Le test catalytique a été effectué dans les mêmes conditions que dans l'article écrit par Farin et al. [53] Le catalyseur testé est tamisé afin d'avoir une granulométrie entre 200 et 315 μm . Une masse constante de 100 mg de catalyseur, diluée avec 400 mg de billes de quartz de dimension entre 200 et 315 μm , est ajoutée dans le réacteur. Le réacteur est de type lit fixe, en forme de U avec un diamètre interne de 4 mm.

Le réacteur est maintenu constant à 425°C pendant toute la réaction. Un flux de gaz propène/O₂/N₂ de ratio 12,5/25/65,5 vol% est envoyé dans le réacteur avec un flux de 0,04 nL/min tout au long de l'analyse. La ligne de gaz est maintenue à 100°C afin de préchauffer le flux avant d'arriver dans le réacteur et assurer que les réactifs soient bien à l'état gazeux.

En sortie du réacteur, le flux de gaz est analysé par un GC Varian CP3800. Pour séparer O₂, N₂, CO et CO₂, une colonne Hayesep couplée à une colonne Molecular Sieve et un TCD sont utilisées. Les composés oxygénés et le propène sont détectés et quantifiés grâce à une colonne EC-Wax couplée à un FID.

La calibration est effectuée à partir du pic de propène de la même manière qu'elle l'était pour le benzène dans le test catalytique présenté précédemment. On suppose qu'à la température de départ du réacteur, à savoir 30°C, le propène n'est pas transformé et l'aire du pic à cette température représente donc une conversion de 0%. A partir de cette aire, on peut déterminer la conversion du propène pour chaque autre valeur à l'aide d'une équation du type :

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

Les performances catalytiques sont exprimées en termes de conversion du propène et les différents catalyseurs testés sont comparés selon leur capacité à convertir le propène à la température testée. Chacun des catalyseurs a aussi été pesé avant et après réaction afin de voir si certains d'entre eux ont d'avantage tendance à coker.

III. Résultats et discussion

La partie « résultats et discussion » sera subdivisée en 2 catégories. Dans un premier temps, les résultats obtenus avec les essais de synthèse des oxydes simples seront exposés avant de discuter de ceux-ci. Ensuite, les résultats obtenus et discussions amenées pour les différents essais d'oxydes mixtes seront décrits. Cette même partie sera subdivisée en 2, une partie reprenant les mélanges des différents précurseurs de manganèse et de fer et une partie reprenant ceux des mélanges de précurseurs de bismuth et de molybdène.

III.A. Première partie : les oxydes simples :

III.A.1. Résultats :

III.A.1.1. Premières observations après exposition au plasma glidarc :

Seuls certains des précurseurs utilisés pour synthétiser des oxydes simples donnent un précipité (tableau III.1). Parmi ces résultats, il est important de préciser que, même si le précurseur de fer précipite pendant l'exposition au plasma, la quantité formée sans post-décharge (PD) est plus faible que celle récupérée avec PD. A l'inverse, pour les précurseurs de manganèse, le précipité a tendance à se redissoudre avec la PD. Dans le cas du précurseur de bismuth, une PD de 3h à 100°C et ensuite de 24h à température ambiante est nécessaire pour obtenir un précipité mais celui-ci est présent en très faible quantité.

A l'aide de la mesure du pH avant et après exposition au plasma, on remarque que le milieu s'acidifie au cours de la synthèse (tableau III.1). Dans l'ensemble, le pH a tendance à stagner autour de 2 même avec une durée d'exposition plus longue. Néanmoins, le pH peut passer en dessous de cette valeur si une PD est effectuée.

Tableau III.1 : Résultats de la précipitation ou non précipitation des précurseurs d'oxydes simples exposés au plasma glidarc et pH du milieu avant et après exposition

Précurseurs	Précipité sans PD	Précipité avec PD	Pas de précipité	pH	
				Avant exposition	Après exposition
KMnO ₄	X			5,8	3,2
Mn(CH ₃ COO) ₃ .2H ₂ O	X				
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	X			5,5	2,3 (1,2 après PD)
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O			X		2
Co(NO ₃) ₃ .6H ₂ O			X		2
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O		X		2	2,4 (1,5 après PD)
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O			X	4,8	4,6 (4,5 après PD)
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O			X	5,9	3,2
Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O			X	3,5	3,1
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O			X	2,3	2,3

III.A.1.2. DRX :

Tous les précipités plasmasynthétisés ont été analysés en DRX afin de les identifier. Le diffractogramme de chacun d'entre eux a été enregistré avant et après calcination afin de voir l'impact de celle-ci sur leur structure. La même opération a été effectuée pour étudier l'effet de la PD.

Les diffractogrammes des solides obtenus à l'aides des précurseurs de manganèse sont représentés à la figure III.1. Dans un premier temps, pour le KMnO₄, on observe que le précipité non calciné est relativement amorphe. Tous les pics caractéristiques du K₂Mn₄O₈ sont tout de même identifiables (PDF 16-0205). [61] C'est seulement une fois calciné que le diffractogramme présente les pics caractéristiques de l'oxyde de manganèse (PDF 44-0141). Le précipité obtenu après calcination est en fait identique à celui synthétisé par F. Boyom soit un α -MnO₂ (cryptomélan). [35], [62] Par ailleurs, avec l'équation de Scherrer, on peut calculer, à l'aide du pic à 37,5°, que la taille des cristaux du α -MnO₂ est de 43 nm.

Pour le Mn(CH₃COO)₃.2H₂O, comme pour le KMnO₄, la calcination a un impact sur le type de solide formé. En effet, le MnO₂ synthétisé passe d'une structure du type γ -MnO₂ (ramsdellite) (PDF 82-2169) à β -MnO₂ (pyrolusite) (PDF 81-2261) après calcination. [63], [64]

La taille des cristaux de γ - MnO_2 est de 10 nm (pic à 22°) et est de 13 nm (pic à $37,2^\circ$) pour ceux de β - MnO_2 . Les résultats obtenus pour le solide non calciné sont différents de ceux de F. Boyom qui identifiait son MnO_2 comme étant de la nsutite avec une taille de cristaux de 14 nm. [35] Cependant, la nsutite étant aussi un solide du type γ - MnO_2 , son diffractogramme est très semblable à celui de la ramsdellite. Il est donc possible que le solide non calciné synthétisé ici soit aussi de la nsutite ou, à l'inverse, que celui synthétisé par F. Boyom soit de la ramsdellite.

Autant pour le KMnO_4 que pour le $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la PD n'a pas d'effet sur le type de précipité obtenu. Par ailleurs, le solide plasmasynthétisé à l'aide d'un précurseur de manganèse est, la plupart du temps, du MnO_2 . Mais selon le type de précurseur utilisé et les conditions de séchages appliquées par la suite, le polymorphe produit diffère.

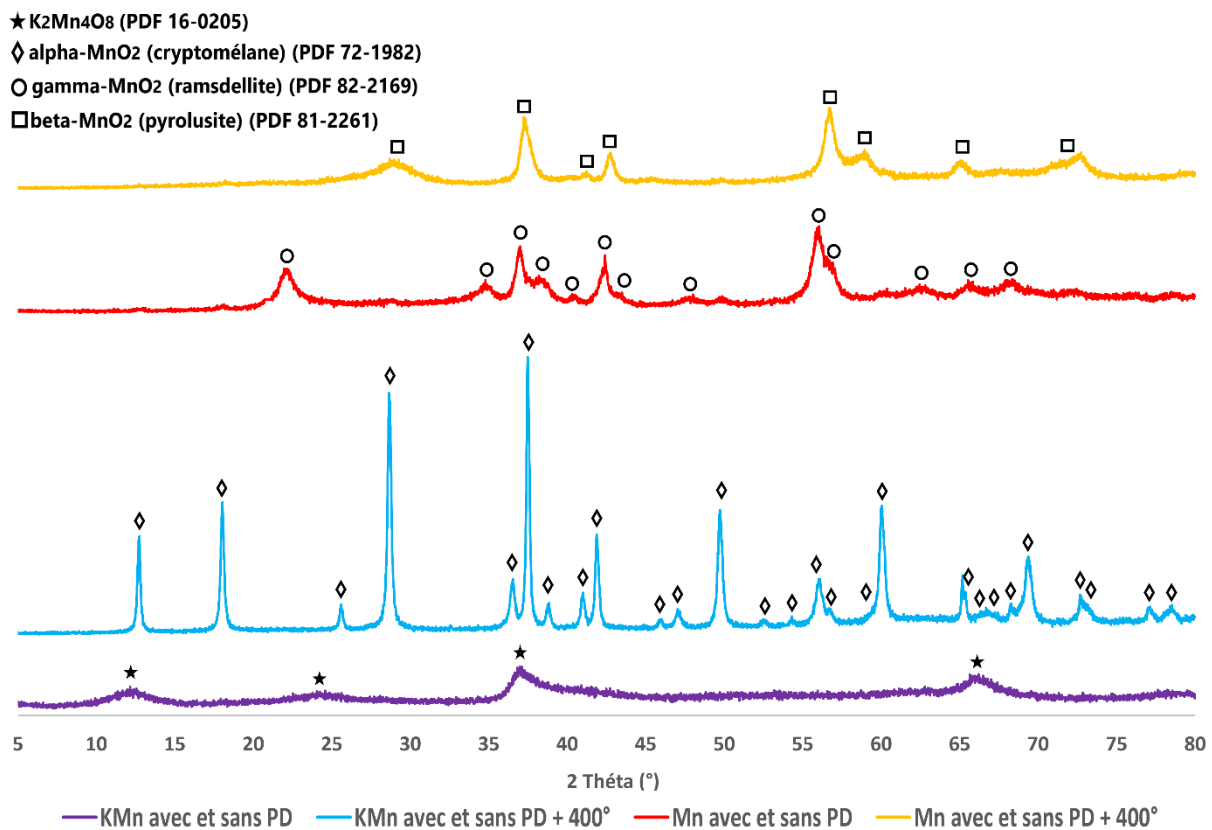


Figure III.1 : Diffractogrammes des solides plasmasynthétisés à l'aide de différents précurseurs de manganèse (KMnO_4 et $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Pour le $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, on remarque que, sans PD, le précipité obtenu est complètement amorphe (figure III.2). De plus, comme pour les précurseurs de manganèse, la calcination a comme conséquence le changement du type de précipité. En effet, sans calcination, le diffractogramme correspond à celui du α - FeOOH (goethite) (PDF 81-0463) avec une taille de cristaux de 12 nm. Après calcination, le solide correspond à du α - Fe_2O_3 (hématite) (PDF 89-0597) avec une taille de cristaux de 12 nm. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus par A.Tiya. [20], [41]

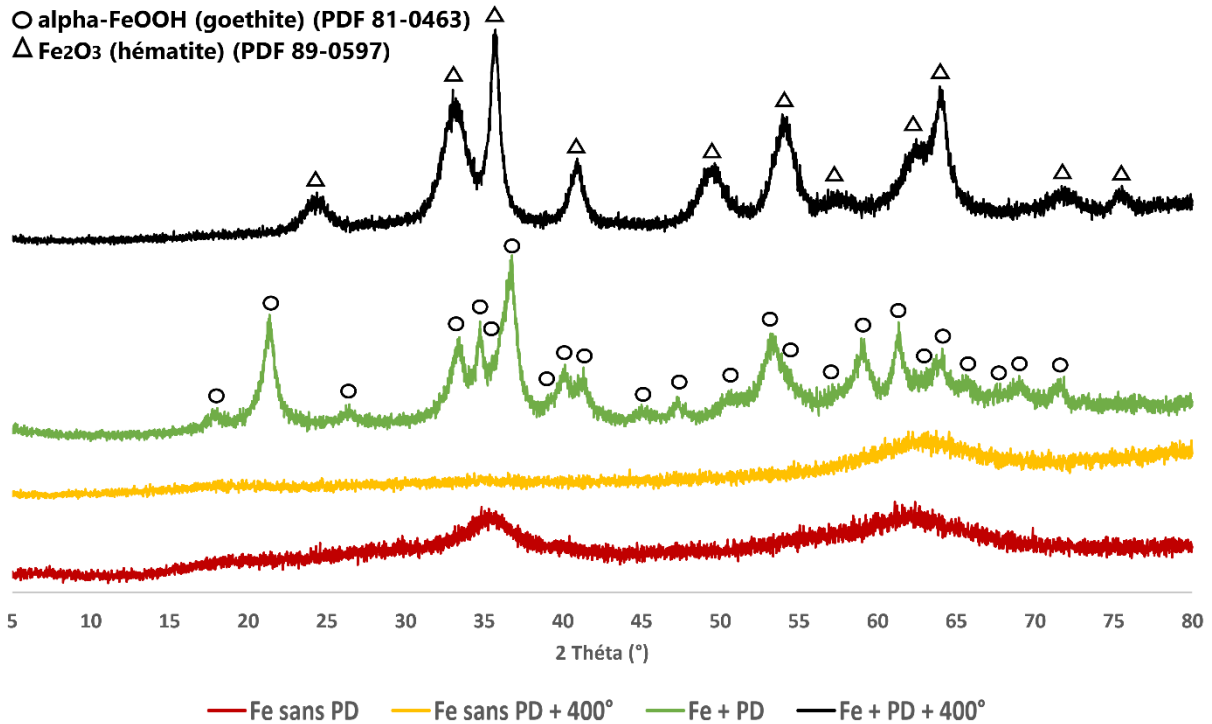


Figure III.2 : Diffractogrammes des solides plasmasynthétisés à l'aide du précurseur de fer $((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$

Pour le $Bi(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, le diffractogramme du précipité obtenu si le précurseur est préalablement dissous dans une solution d'acide nitrique est le même que celui dissous dans l'eau distillée pure (et donc transformé en subnitrate avant l'exposition). En outre, comme observé pour le fer et le manganèse, un changement de type de solide se produit lors de la calcination (figure III.3). Avant calcination, le précipité est identifié comme du $Bi_6O_5(OH)_3(NO_3)_5(H_2O)_3$ (PDF 70-1226) et la taille de ses cristaux est de 99 nm (pic à $6,6^\circ$). Après calcination, le solide a une taille de cristaux de 25 nm (pic à $28,4^\circ$) mais sa nature n'est pas identifiable via la base de données utilisée.

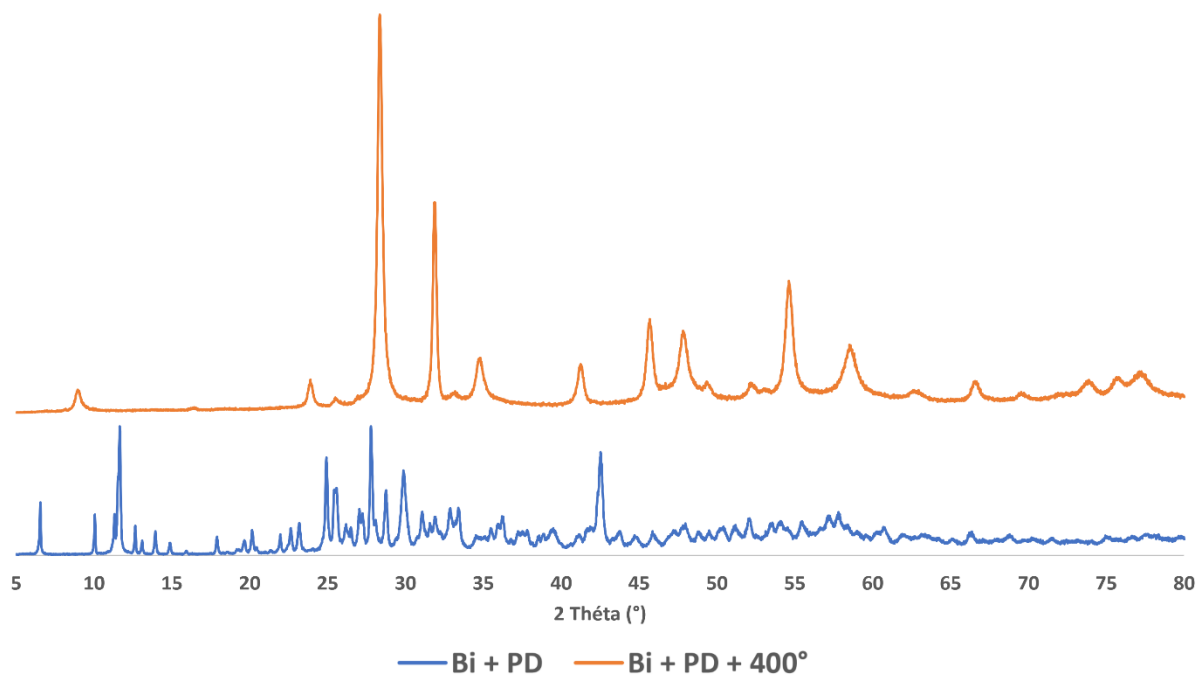


Figure III.3 : Diffractogrammes des précipités plasmasynthétisés à l'aide du précurseur de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ; tous les pics de Bi + PD correspondent à du $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3$ (PDF 70-1226)

En résumé, le précurseur utilisé a une influence sur le précipité plasmasynthétisé et la calcination a toujours pour effet de changer le type solide. La PD a un impact différent selon le précurseur choisi puisqu'elle peut augmenter la cristallinité ou ne pas avoir d'effet sur le type de solide formé. Tous les précipités obtenus avec les différents précurseurs et traitements appliqués sont représentés au tableau III.2.

Tableau III.2 : Résumé des types de précipités obtenus par plasma glidarc via différents précurseurs et traitements

Précurseurs	Traitements	Solides obtenus
KMnO_4	<ul style="list-style-type: none"> • Sans PD • + PD 	$\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$
	<ul style="list-style-type: none"> • Sans PD + 400° • + PD + 400° 	$\alpha\text{-MnO}_2$: cryptomélane
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> • Sans PD • + PD 	$\gamma\text{-MnO}_2$: ramsdellite ou nsutite
	<ul style="list-style-type: none"> • Sans PD + 400° • + PD + 400° 	$\beta\text{-MnO}_2$: pyrolusite
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<ul style="list-style-type: none"> • Sans PD • Sans PD + 400° 	Amorphe
	+ PD	$\alpha\text{-FeOOH}$: goethite
	+ PD + 400°	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: magnétite
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+ PD	$\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3$
	+ PD + 400°	Non identifié

III.A.1.3. Tests catalytiques :

Tous les catalyseurs plasmasynthétisés et calcinés, à l'exception de ceux à base de bismuth, ont été testés pour l'oxydation du benzène. Chacun d'entre eux effectue une conversion de 100%. Leurs T50 ont ensuite été comparées afin de pouvoir les classer par ordre d'efficacité (figure III.4). Les catalyseurs du type MnO_2 sont plus efficaces que ceux de type Fe_2O_3 . Par ailleurs, parmi les polymorphes du MnO_2 , le $\beta\text{-MnO}_2$ montre une efficacité bien supérieure au $\alpha\text{-MnO}_2$ avec une T50 inférieure de 60°C. A noter que, suite à l'arrêt prématuré des expériences dû à la crise du COVID-19, l' $\alpha\text{-MnO}_2$ n'a pas pu être synthétisé par l'auteur de ce mémoire et les résultats rapportés pour ce catalyseur sont donc ceux de F. Boyom (synthétisé sans calcination).

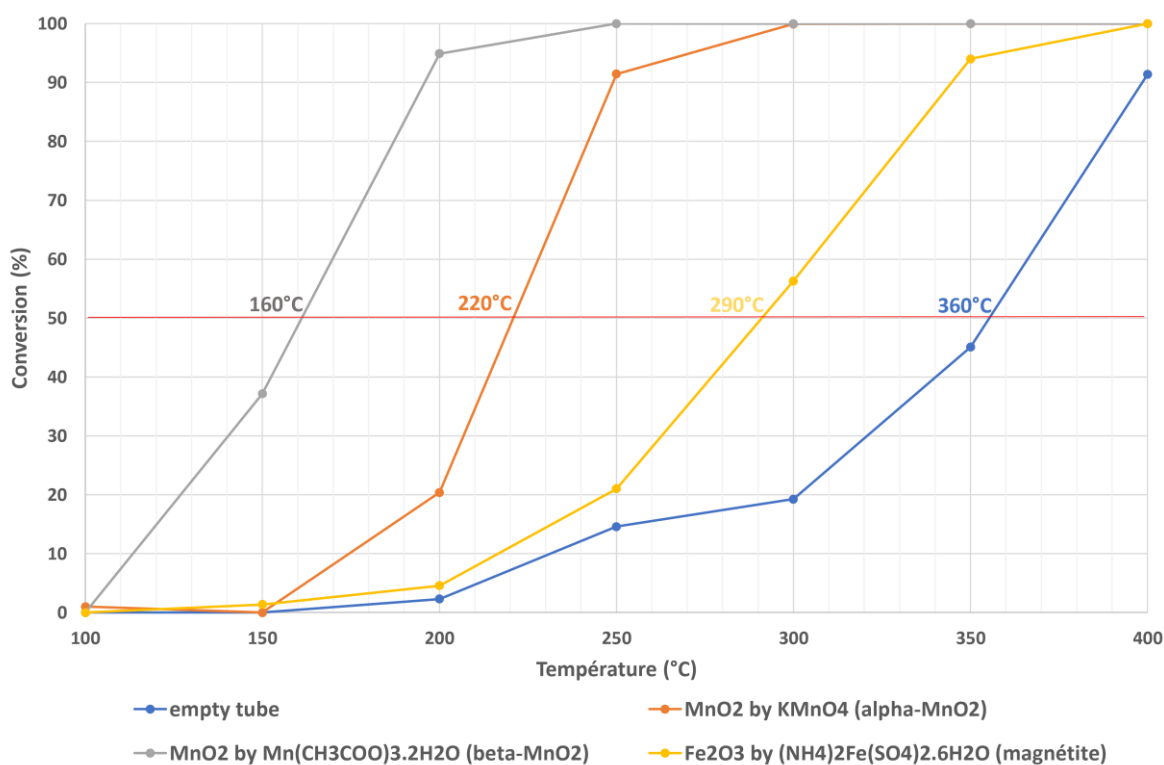


Tableau III.4 : Evolution de la conversion du benzène en fonction de la température de réaction pour différents catalyseurs plasmasynthétisés

III.A.2. Discussion:

III.A.2.1. Hypothèses de la raison de la précipitation ou non-précipitation des précurseurs :

Au départ du tableau III.1, la première observation effectuée est que, lors de l'exposition au plasma glidarc, certains précurseurs précipitent plus facilement que d'autres. Plusieurs hypothèses peuvent l'expliquer.

Premièrement, lorsque le gaz vecteur utilisé est de l'air humide, des espèces acides sont formées via une succession de réactions. Dans un premier temps, l'oxygène se dissocie en radicaux par collision avec les électrons rencontrés dans l'arc formé entre les électrodes : [25], [35], [39], [41], [42]



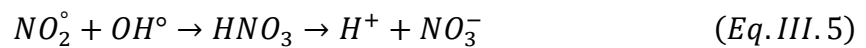
Ces radicaux permettent ensuite de casser les liaisons du N_2 et former des NO° : [25], [35], [39], [43]



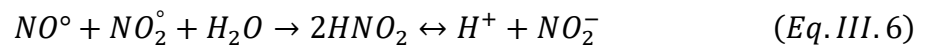
Ces NO° réagissent et forment des NO_2 : [35], [37]



Les NO_2 se transforment facilement en NO_2° en réagissant avec des molécules donneuses d'oxygène ce qui entraîne ensuite la formation des espèces acides rencontrées en solution : [25]



Ces espèces ont pour effet de diminuer le pH du milieu jusqu'à une certaine valeur. En effet, dans l'article de D. Moussa et al, une solution de NaOH de pH 12 exposée au plasma glidarc, voit son pH tomber aux environs de 2 en moins de 20 minutes, peu importe les conditions appliquées, comme pour les solutions précurseurs exposées ici. [43] L'explication de la stagnation du pH autour de 2, évoquée par B. Benstaali et al, est la formation d'un couple tampon HNO_2/NO_2^- d'un pKa aux alentours de cette valeur (pKa=3,3) : [65]



De ce fait, un milieu aqueux exposé au plasma glidarc avec un gaz vecteur de type air humide, voit inévitablement son pH diminuer. Cependant, tout oxyde ou hydroxyde métallique n'est pas nécessairement stable dans de telles conditions. En effet, si l'on regarde les diagrammes de Pourbaix des métaux testés en milieu aqueux, on s'aperçoit que certains d'entre eux sont incapables de précipiter à de tels pH. Par exemple, l'aluminium ne possède aucun oxyde ou hydroxyde stable à des pH entre 2 et 3 (voir annexe 2). [66] A l'inverse, les oxydes et hydroxydes de fer, manganèse et bismuth peuvent exister en milieu acide ce qui explique notamment pourquoi ceux-ci sont synthétisables par cette technique (voir annexe 3 à 5). [66], [67] Malheureusement, cette théorie est ébranlée pour tous les autres précurseurs testés puisque, bien que chacun d'entre eux possède la possibilité de former un oxyde à pH acide, aucun n'a donné de précipité (voir annexe 6 à 8). [66] De plus, à l'inverse des autres précurseurs de manganèse et de fer testés, leurs précurseurs nitrates n'ont donné aucun résultat. Par conséquent, l'acidification de la solution lors de l'exposition au plasma glidarc n'est pas la seule explication à la capacité d'un précurseur à précipiter ou non.

En revanche, une deuxième observation que l'on peut réaliser à l'aide des diagrammes de Pourbaix est que, à l'inverse du MnO_2 et $FeOOH$, les oxydes métalliques précipitables à pH acide, mais n'ayant rien donné par plasma, se situent en dehors de la zone de stabilité de l'eau (à l'exception du molybdène).

Une deuxième hypothèse pouvant expliquer pourquoi certains précurseurs précipitent mieux que d'autres implique les réactions rédox se passant entre ces précurseurs et les espèces réactives produites par plasma. En effet, comme expliqué dans l'introduction (section I.2.3.5), des espèces fortement oxydantes (OH°) et réductrices (NO°) sont majoritairement formées. Ce sont ces radicaux qui participent aux réactions rédox car, parmi tous les couples présents dans le réacteur, ce sont ceux possédant le potentiel standard de réduction (E°) le plus haut (OH°/H_2O : 2,85 V/ENH) et le plus bas (NO_3^-/NO° : 0,94 V/ENH). [19], [30], [32], [37]

En sachant cela, il est possible d'écrire les équations rédox des précipités obtenus par la réaction entre les précurseurs et les espèces radicalaires (tableau III.3). La constante d'équilibre standard (K°) de chacune de ces réactions a été calculée via l'équation ci-dessous : [68]

$$K^\circ = \exp\left(\frac{nF\Delta E^\circ}{RT}\right) \quad (Eq. III. 8)$$

où $\Delta E^\circ = E_{ox}^\circ - E_{red}^\circ$; n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction ; $F = 96485$ C ; $R = 8,314$ J/mol.K et $T = 298$ K

On remarque que toutes ces réactions possèdent un K° assez élevé que pour être considérées comme spontanées (tableau III.3).

Il est également possible de réaliser cette procédure avec les oxydes qui auraient dû précipiter. Des réactions hypothétiques et leur K° ont été formulés (tableau III.4). Ce faisant, chaque réaction possède, là aussi, un K° assez élevé que pour être considérée comme spontanée (à l'exception de celle impliquant le molybdène). Cependant, comme ces précurseurs n'ont pas formé de solide par plasma glidarc, on en conclut que le K° n'est pas la seule valeur déterminante de la précipitation ou non précipitation de ceux-ci.

Tableau III.3 : Equations rédox et constantes d'équilibre des réactions réalisées par plasma glidarc

Précurseurs	Equations rédox	ΔE° (Ox/red) (V) [19], [66]	K°
KMnO ₄	(1) $NO^\circ + 2H_2O \rightarrow NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$ (2) $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$ $\Rightarrow NO^\circ + MnO_4^- \rightarrow NO_3^- + MnO_2$	0,94 1,69 0,76	10^{38}
Mn(CH ₃ COO) ₃ .2H ₂ O	(1) $Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + e^-$ (2) $OH^\circ + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$ $\Rightarrow Mn^{3+} + OH^\circ + H_2O \rightarrow MnO_2 + 3H^+$	0,95 2,85 1,62	10^{32}
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	(1) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ (2) $OH^\circ + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$ $\Rightarrow Fe^{2+} + H^+ \rightarrow H_2O + Fe^{3+}$ Où le Fe ³⁺ est présent sous forme de [Fe(OH) ₂] ₂ SO ₄ En PD : $[Fe(OH)_2]_2SO_4 \rightarrow 2FeOOH + H_2SO_4$	0,77 2,85 2,08	10^{35}
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Pas de changement d'étage d'oxydation		

Tableau III.4 : Equations rédox et constantes d'équilibre des réactions qui auraient dû hypothétiquement se réaliser par plasma glidarc

Préc- ur-seurs	Réaction		Equations rédox	ΔE° (Ox/ red) (V) [66]	K°
	Réactif	Produit			
Mn(NO ₃) ₂ . 4H ₂ O	Mn ²⁺	MnO ₂	(1) $Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$ (2) $2OH^\circ + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ $\Rightarrow Mn^{2+} + 2OH^\circ \rightarrow MnO_2 + 2H^+$	1,23 2,85 1,62	10^{54}
Fe(NO ₃) ₃ . 9H ₂ O	Fe ³⁺	FeOOH Fe ₂ O ₃	Pas de changement d'étage d'oxydation		
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	[Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻ ; [MoO ₄] ²⁻	MoO ₃ MoO ₂	Pas de changement d'étage d'oxydation (1) $2NO^\circ + 4H_2O \rightarrow 2NO_3^- + 8H^+ + 6e^-$ (2) $3MoO_4^{2-} + 12H^+ + 6e^- \rightarrow 3MoO_2 + 6H_2O$ $\Rightarrow 2NO^\circ + 3MoO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 3MoO_2 + 2H_2O$	0,94 0,61 -0,33	10^{-34}
Co(NO ₃) ₃ . 6H ₂ O	Co ³⁺	CoO ₂	(1) $Co^{3+} + 2H_2O \rightarrow CoO_2 + 4H^+ + e^-$ (2) $OH^\circ + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$ $\Rightarrow Co^{3+} + H_2O + OH^\circ \rightarrow CoO_2 + 3H^+$	1,42 2,85 1,43	10^{24}
Ni(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Ni ²⁺	NiO ₂	(1) $Ni^{2+} + 2H_2O \rightarrow NiO_2 + 4H^+ + 2e^-$ (2) $2OH^\circ + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ $\Rightarrow Ni^{2+} + 2OH^\circ \rightarrow NiO_2 + 2H^+$	1,59 2,85 1,26	10^{42}

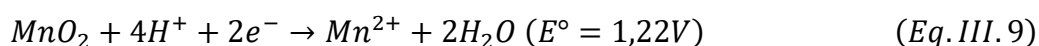
Une troisième hypothèse évoquée expliquant la non-précipitation de certains composés consiste en la nécessité des métaux impliqués de devoir changer d'étage d'oxydation (EO). En effet, les espèces les plus réactives créées par plasma étant des oxydants/réducteurs forts, un précurseur qui ne nécessite pas de réaction rédox ne devrait pas pouvoir réagir avec celles-ci. Le précurseur de bismuth est le seul à donner un précipité où le métal ne change pas d'EO mais ce produit n'est cependant pas un oxyde. De plus, celui-ci a de fortes difficultés à réagir puisqu'il donne un précipité en faible quantité et nécessite un temps de PD de plus de 24h. Il est donc possible que les solides obtenus via une réaction rédox ont tout de même plus de facilité à précipiter. Cependant, via le tableau III.4, on voit que certains oxydes pourraient être synthétisés en réagissant avec les espèces radicalaires, sans que ce soit le cas. La nécessité de changer d'EO pour précipiter n'est donc pas non plus la seule raison de la non-précipitation de certains précurseurs.

Une dernière hypothèse de la non-précipitation de certains composés a déjà été évoquée par F. Boyom dans sa thèse. [19] Celle-ci consiste en le fait que certains précurseurs auraient besoin d'une plus grande quantité d'espèces oxydantes/réductrices dans le milieu, à savoir plus de $\text{OH}^\circ/\text{NO}^\circ$, pour pouvoir réagir. Cette hypothèse est également observée dans le tableau III.4. On peut y voir que la plupart des précurseurs n'ayant pas réagi ont besoin de stoechiométriquement 2 fois plus d'espèces OH° ou NO° que les espèces capables de précipiter (à l'exception du cobalt).

III.A.2.2. Effet de la post-décharge (PD) :

Pour les précurseurs de manganèse, la PD n'a pas d'effet sur le polymorphe obtenu. Cette observation est contraire à ce qu'avait conclu F. Boyom qui observait que le $\alpha\text{-MnO}_2$ formé à l'aide de KMnO_4 avait tendance à se transformer en $\gamma\text{-MnO}_2$ après une PD de 3h à 100°C . [19] A l'inverse, pour le fer, la PD a une forte influence sur le catalyseur synthétisé. En effet, celle-ci provoque un réarrangement structural du précipité pour former un solide cristallin. [41]

Ensuite, en PD, comme évoqué dans l'introduction (section I.2.3.5), du HNO_3 continue à se former. Celui-ci entraîne une diminution de pH jusqu'à une valeur en dessous de 2,6. Or, HNO_2 est thermodynamiquement instable en dessous de cette valeur et se transforme en NO° et NO_3^- . Le couple tampon n'est donc plus présent dans la solution et le pH du milieu peut alors passer en dessous de la valeur limite observée lors de l'exposition. [37] Cependant, certains précipités ont tendance à se redissoudre à de tels pH. C'est notamment le cas du MnO_2 , où l'augmentation de la quantité de protons a pour effet de transformer celui-ci en Mn^{2+} via la réaction : [19]



Où les électrons proviennent de l'oxydation des NO° toujours présents dans le milieu.

Enfin, la PD a un effet sur la capacité de certains précurseurs à précipiter. Par exemple, pour le bismuth, la PD est nécessaire pour obtenir un solide. Cependant, le précipité calciné n'étant pas identifiable, l'effet réel de la PD est difficile à comprendre. On peut tout de même remarquer

que le $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se transforme en $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_3$ durant la PD ce qui suggère que des ions oxygènes et hydroxyles se sont insérés dans la structure du solide. Or, en PD, les espèces majoritairement présentes ne sont plus des OH° et NO° mais plutôt du H_2O_2 et HNO_3 . [25], [37] On peut donc imaginer que la présence du H_2O_2 a aidé le précurseur à réagir. Mais cette hypothèse ne peut être prouvée ici.

III.A.2.3. Identification du solide Bi + PD + 400° plasmasynthétisé :

Comme présenté dans les résultats, la phase obtenue en exposant au plasma glidarc le précurseur de bismuth, en appliquant une PD et en calcinant à 400°C n'a pas pu être déterminée par DRX. Afin d'identifier ce solide, des recherches supplémentaires ont été effectuées.

Dans un premier temps, le précurseur de bismuth a été calciné pour être comparé au diffractogramme du Bi + PD + 400°. On constate que, bien que tous les pics du précipité Bi + PD + 400° soient présents chez le précurseur calciné, ce dernier possède tout de même quelques pics supplémentaires (figure III.5 et III.6).

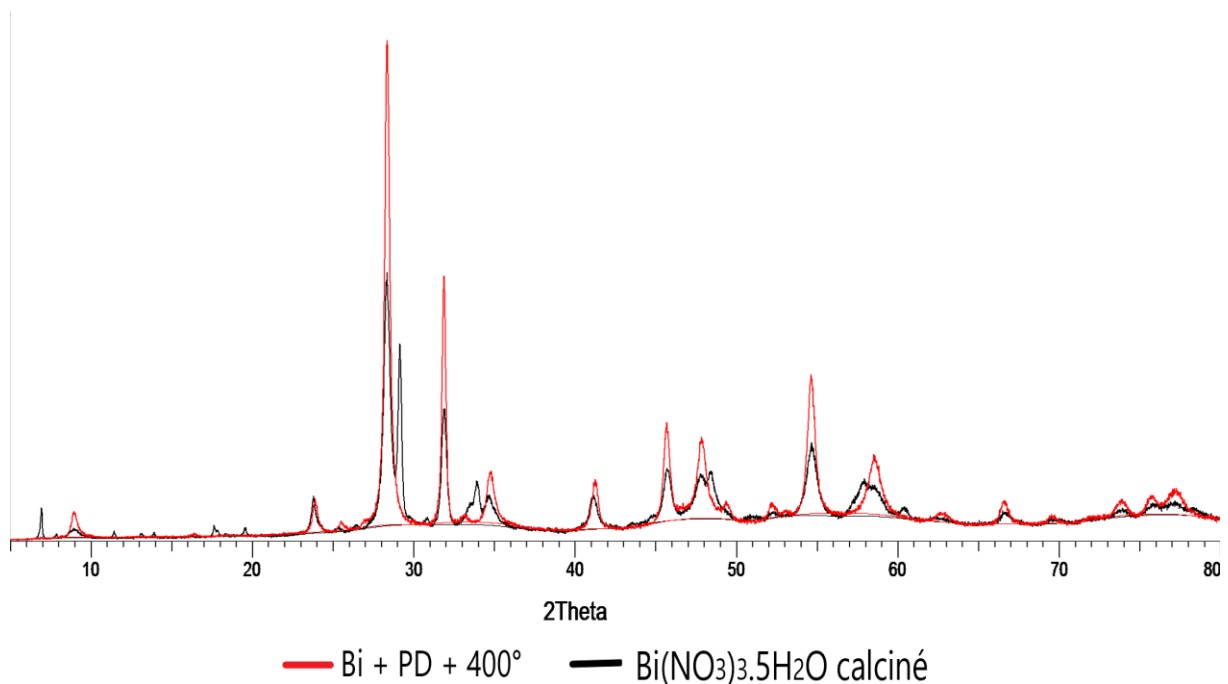


Figure III.5 : Comparaison du diffractogramme du précipité Bi + PD + 400° plasmasynthétisé et du précurseur de Bi calciné

Ensuite, des recherches complémentaires effectuées dans la littérature ont permis d'évoquer l'hypothèse que ce précipité pourrait être notamment composé de nano-feuilles d'oxydes de bismuth. En effet, certains de ses pics correspondent à ceux retrouvés dans les diffractogrammes de nano-feuilles de BiOI (figure III.6). [69], [70] La structure de ce type de solide est représentée à la figure III.7.

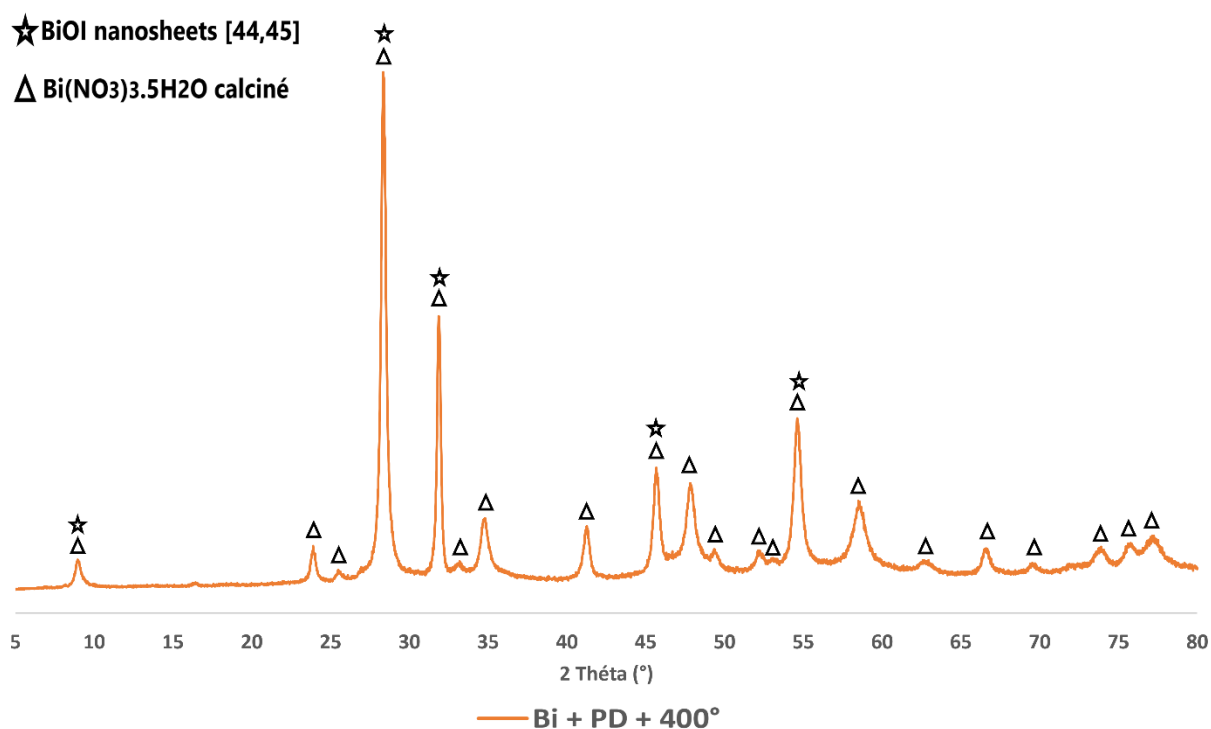


Figure III.6 : Diffractogramme du solide Bi + PD + 400 plasmasynthétisé

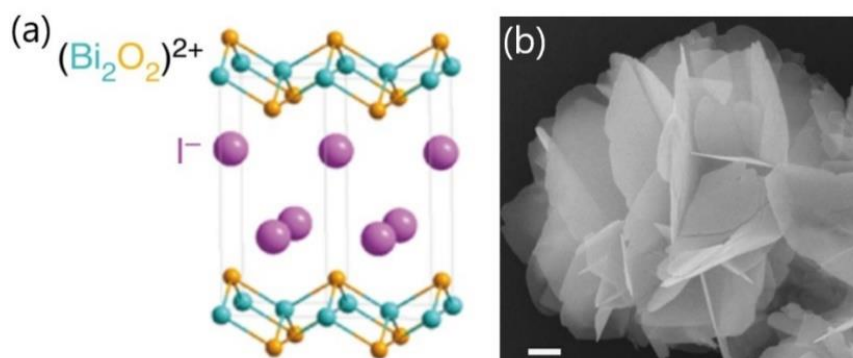


Figure III.7. : (a) Schéma de la structure cristalline ; (b) Image MEB d'une nano-feuille de BiOI [69]

Une identification complète de ce solide n'est donc pas réalisable uniquement par DRX malgré certaines pistes évoquées.

III.A.2.3. Raison de la formation d'un type de polymorphe plutôt qu'un autre et impact sur l'activité catalytique :

Pour le MnO_2 , certains polymorphes se forment prioritairement selon le type de précurseur engagé. Cette tendance est influencée par les ions présents lors de la synthèse. En effet, le KMnO_4 libère des cations K^+ lors de sa dissolution dans le milieu et ceux-ci, lors de la formation du MnO_2 , ont tendance à s'intercaler dans la structure du précipité. Etant donnée la taille de ce cation (0,13 nm [71]), le solide formé possède des tunnels d'une taille correspondant à ceux du $\alpha\text{-MnO}_2$ (4,6Å x 4,6Å). A l'inverse, pour le $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, aucun cation n'est présent dans la

solution et le solide final a donc des tunnels plus petits ($1,89\text{\AA} \times 4,6\text{\AA}$), typiques du $\gamma\text{-MnO}_2$ (figure III.8) [19], [46], [72]

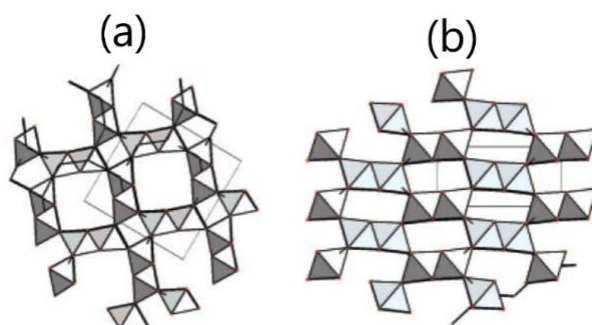
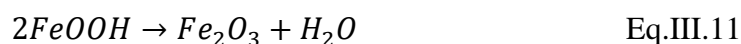


Figure III.8 : Structure cristalline du (a) $\alpha\text{-MnO}_2$ (b) $\gamma\text{-MnO}_2$ [72]

La calcination a également un impact sur le polymorphe obtenu. En effet, à une température de 400°C , les molécules d'eau présentes dans la structure du solide ont tendance à s'échapper transformant celui-ci en un autre composé. Pour le système à base de fer, le FeOOH se transforme en Fe_2O_3 via la réaction : [20], [73]



Pour le Mn, lors de la calcination, l'eau présente dans les tunnels du $\gamma\text{-MnO}_2$ s'échappe forçant ainsi le solide à se réorganiser en un autre polymorphe, plus stable, avec des tunnels plus petits, à savoir en $\beta\text{-MnO}_2$ ($1,89\text{\AA} \times 1,89\text{\AA}$) (figure III.9). [19], [74]

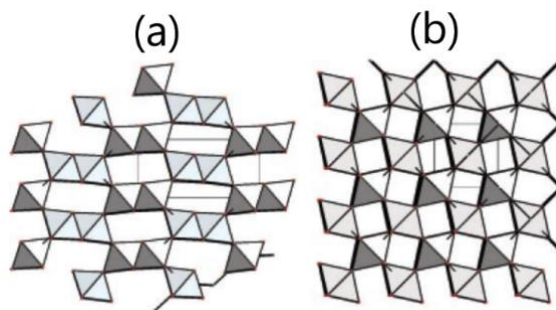


Figure III.9 : Structure cristalline du (a) $\gamma\text{-MnO}_2$ (b) $\beta\text{-MnO}_2$ [72]

Le MnO_2 présentant des structures cristallines différentes (polymorphes), les propriétés de chacune d'entre elles le seront également. Par conséquent, il est aussi possible que leurs activités catalytiques varient. Parmi ces polymorphes testés catalytiquement, à savoir $\alpha\text{-MnO}_2$ et $\beta\text{-MnO}_2$, le $\beta\text{-MnO}_2$ est le plus efficace. On aurait plutôt tendance à s'attendre à ce que le $\alpha\text{-MnO}_2$ soit le plus actif puisque ses tunnels, plus larges, permettent une meilleure diffusion des molécules de benzène et donc un accès plus facile aux sites actifs pour s'y oxyder. Cependant, ce n'est pas ce qui est observé. En catalyse, une caractéristique souvent recherchée chez un catalyseur, est que celui-ci possède une grande surface spécifique. Ces mesures n'ont pas été réalisées pour les MnO_2 synthétisés ici, due à la fermeture prématurée du laboratoire avec la crise du COVID-19, mais on peut s'inspirer des résultats obtenus par F. Boyom dans sa thèse.

Pour le α - MnO_2 , obtenu à partir de KMnO_4 et calciné, sa surface spécifique était de $85 \pm 6 \text{ m}^2/\text{g}$. [19] Celle du β - MnO_2 , obtenu à partir de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et calciné, était de $22 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$. [19] Selon les résultats de F. Boyom, puisque l' α - MnO_2 possède une plus grande surface spécifique, celui-ci présenterait donc de meilleures propriétés catalytiques. Cependant, ce n'est pas ce qui est obtenu ici. La différence de surface spécifique que possède chacun de ces polymorphe n'est donc pas la raison pour laquelle l'un d'entre eux est plus performant. Néanmoins, il est important de noter que ces surfaces spécifiques sont potentiellement différentes de celles des catalyseurs synthétisés dans le cadre de ce mémoire puisque les conditions de calcination présentes dans sa thèse (3h à 400°C) sont différentes de celles utilisées ici (2h à 400°C). De plus, les temps d'exposition de chacun de ces précurseurs au plasma glidarc ne sont pas non plus identiques.

Parmi tous les solides obtenus et testés, le β - MnO_2 est le plus intéressant, avec une T50 de 160°C pour l'oxydation totale du benzène. Si l'on compare cette valeur avec celle d'un des catalyseurs les plus performants synthétisé au laboratoire, et testé dans les mêmes conditions, on s'aperçoit que le β - MnO_2 plasmasynthétisé est plus actif. En effet, le catalyseur le plus actif dans l'article de Delaigle et al. ($\text{VO}_x\text{-MoO}_x/\text{TiO}_2$) possède une T50 d'environ 225°C . [75] L'idéal aurait été de comparer ce catalyseur avec un MnO_2 massique synthétisé par une autre méthode au laboratoire chose que nous n'avons pas eu le temps d'effectuer à cause de la fermeture prématurée du laboratoire due à la crise du COVID-19.

III.A.3. Conclusion de la 1ere partie :

Plusieurs types de catalyseurs ont pu être synthétisés par plasma glidarc. La nature et les propriétés de chacun d'entre eux varient selon les différents facteurs appliqués lors de leur synthèse tel que le choix du précurseur utilisé, le passage par une post-décharge et par une calcination. Dès lors, ces différents paramètres de synthèse doivent être correctement étudiés afin d'obtenir le précipité souhaité.

Parmi les catalyseurs plasmasynthétisés, le plus intéressant catalytiquement est le β - MnO_2 synthétisé à l'aide d'une solution de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de $0,013 \text{ mol/L}$ exposée au plasma glidarc durant 30 minutes avant d'être directement filtré, séché à 110°C pendant $22 \text{ h} \pm 2 \text{ h}$ puis calciné à 400°C pendant 2h.

Certains précurseurs ne permettent pas de synthétiser un catalyseur par plasma glidarc. Des hypothèses ont été posées afin d'expliquer la raison de la non-précipitation de ceux-ci comme l'acidification du milieu lors de l'exposition ou l'implication des réactions rédox. Mais les raisons exactes de la non-précipitation de ces précurseurs ne sont pas encore clairement définies. Des recherches supplémentaires doivent être effectuées afin de comprendre exactement ce qui influence la précipitation.

III.B. Deuxième partie : les oxydes mixtes :

III.B.1. Résultats :

III.B.1.1. Premières observations après exposition au plasma glidarc :

Parmi les mélanges de précurseurs utilisés pour synthétiser des oxydes mixtes, seuls certains d'entre eux ont donné un précipité (tableau III.5). Parmi ces résultats, il est important de préciser que, même si le mélange Bi-Mo précipite pendant l'exposition au plasma, la quantité récupérée pour chaque ratio Bi/Mo est beaucoup plus importante si une PD est effectuée. Ce précipité a un aspect blanc-verdâtre gélatineux (figure III.10). A l'inverse, pour les mélanges Mn-Fe, la PD ne semble pas avoir d'impact sur la quantité précipitée.

Comme pour les oxydes simples, la mesure du pH de chaque mélange avant et après exposition au plasma glidarc permet de remarquer que, même si ces valeurs sont assez variables pour chaque ratio, le milieu s'acidifie toujours au cours de l'exposition sans jamais descendre en dessous de 2 (tableau III.6).



Figure III.10 : Précipité obtenu pour les différents ratios Bi/Mo plasmasynthétisés ayant subi une PD

Tableau III.5 : Résultats de la précipitation ou non précipitation des précurseurs d'oxydes mixtes exposés au plasma glidar et pH du milieu avant et après exposition pour différents ratios

Mélanges	Précipité sans PD	Pas de précipité	pH	
			Avant exposition	Après exposition
$\text{KMnO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	X		Entre 2,6 et 5,8	Entre 2,6 et 3,2
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{acide acétique}$		X	Entre 2,05 et 3	Entre 2 et 2,9
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	X		Entre 4 et 4,5	Entre 3,2 et 4,2
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		X	2,6	2,6
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	X		Entre 2,2 et 4,1	Entre 2,3 et 3,2

Les résultats obtenus pour les mélanges Mn-Fe/KMn-Fe et Bi-Mo étant très différents, par soucis de compréhension, les résultats et discussion de ceux-ci seront séparés en 2 parties.

III.B.i. Partie manganèse – fer :

III.B.i.1. Résultats :

III.B.i.1.1. DRX :

La DRX a été utilisée afin d'éventuellement identifier des oxydes mixtes à l'aide des diffractogrammes des mélanges Mn-Fe et KMn-Fe de différents ratios et/ou d'observer un shift des pics pouvant correspondre à l'insertion d'un des 2 éléments dans la structure de l'oxyde de l'autre.

Pour les mélanges KMn-Fe, dans l'ensemble, chaque ratio et type de traitement donne des solides relativement amorphes (figure III.11). Les seuls échantillons possédant tout de même quelques pics identifiables sont le KMn-Fe (75 : 25) avec et sans PD, correspondant au $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ (PDF 16-0205), le KMn-Fe (25 : 75) + PD + 400° correspondant à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite) (PDF 89-0597) et le même ratio mais n'ayant pas subi de calcination qui semble concorder avec $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite) (PDF 81-0463). En outre, étant donné le caractère amorphe de chacun de ces solides, l'observation d'un éventuel shift des pics n'est pas réalisable.

◇ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite) (PDF 89-0597)
 △ $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite) (PDF 81-0463)
 ○ $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ (PDF 16-0205)

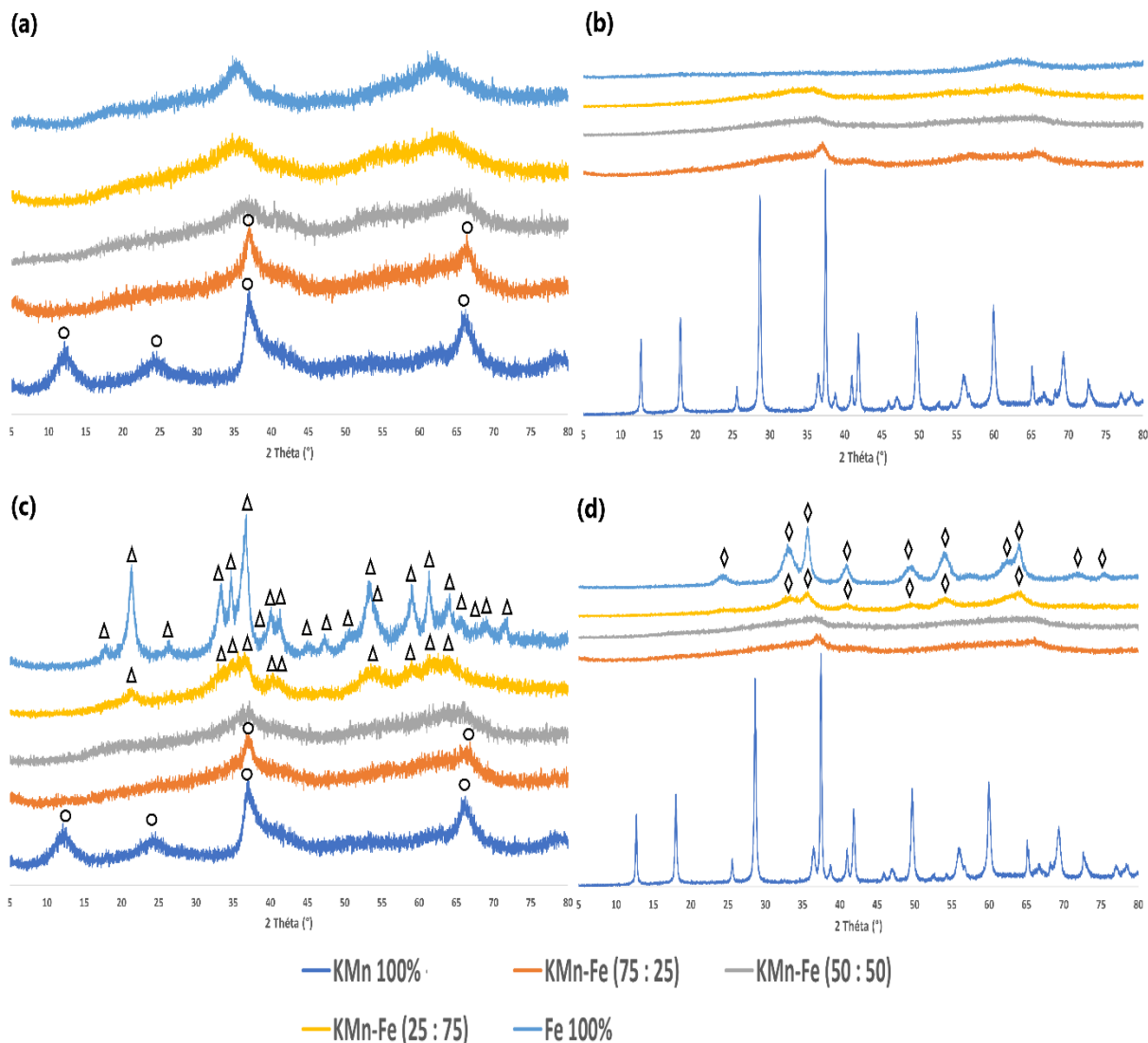
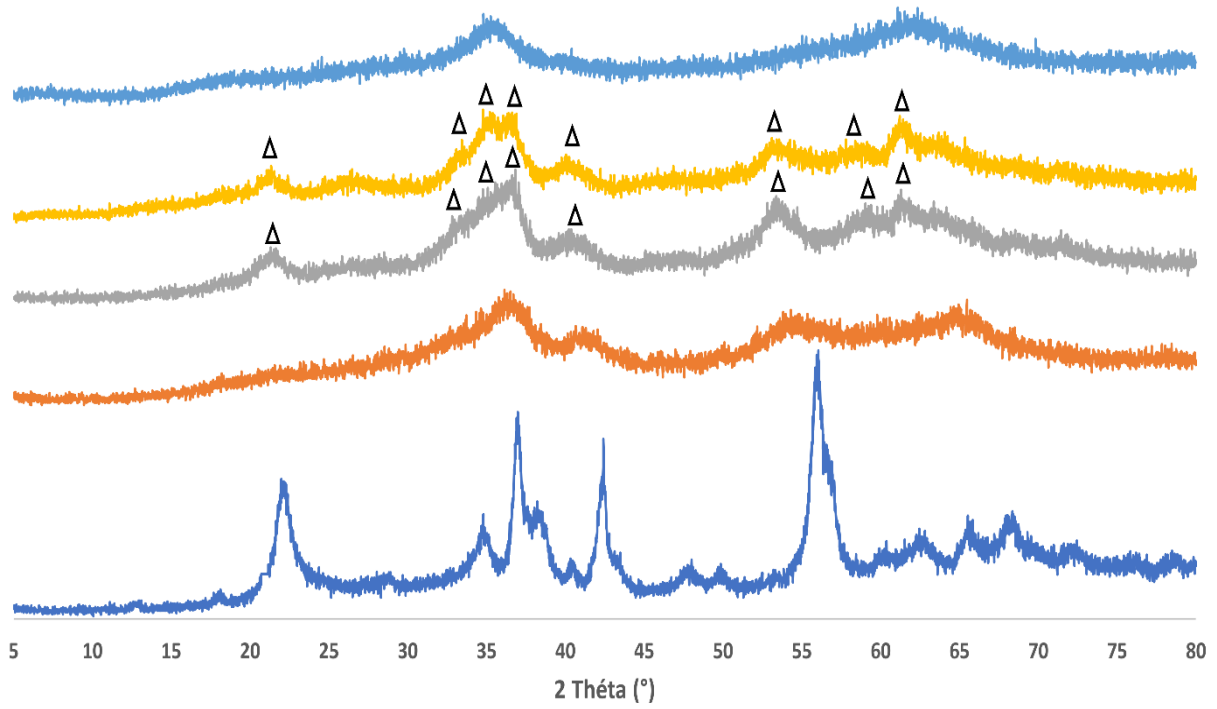


Figure III.11 : Diffractogrammes des mélanges KMn-Fe de différents ratios plasmasynthétisés ayant subi différents traitements : (a) sans PD ; (b) sans PD + 400° ; (c) + PD ; (d) + PD + 400°

Pour les mélanges Mn-Fe , contrairement aux KMn-Fe , la plupart des précipités sont assez cristallins que pour être identifiés (figure III.12). Les mélanges contenant entre 50 et 75% de Fe ayant subi ou non une PD mais pas de calcination, correspondent à $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite) (PDF 81-0463). Ceux contenant entre 25 et 75% de Fe ayant subi ou non une PD mais bien une calcination correspondent tous à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite) (PDF 89-0597). En outre, aucun shift de pics n'est observé.

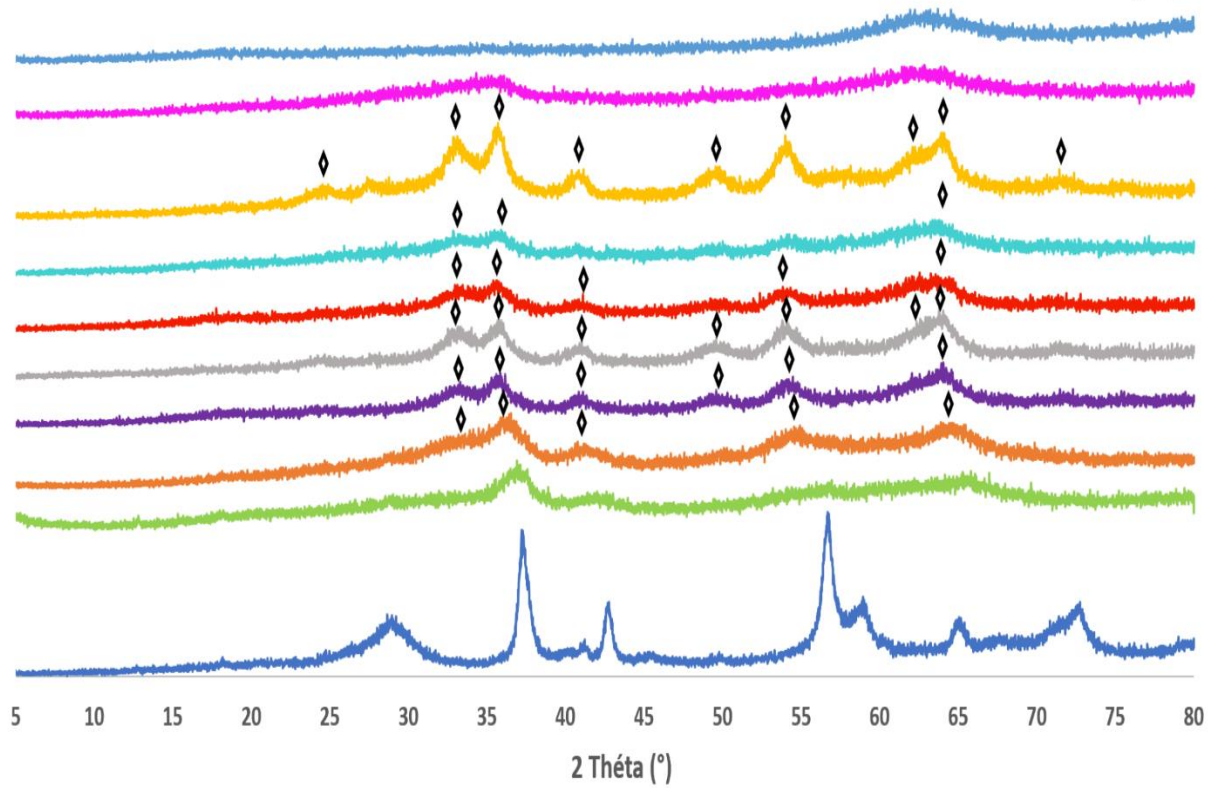
Δ alpha-FeOOH (goethite) (PDF 81-0463)

(a)



\diamond Fe₂O₃ (hématite) (PDF 89-0597)

(b)



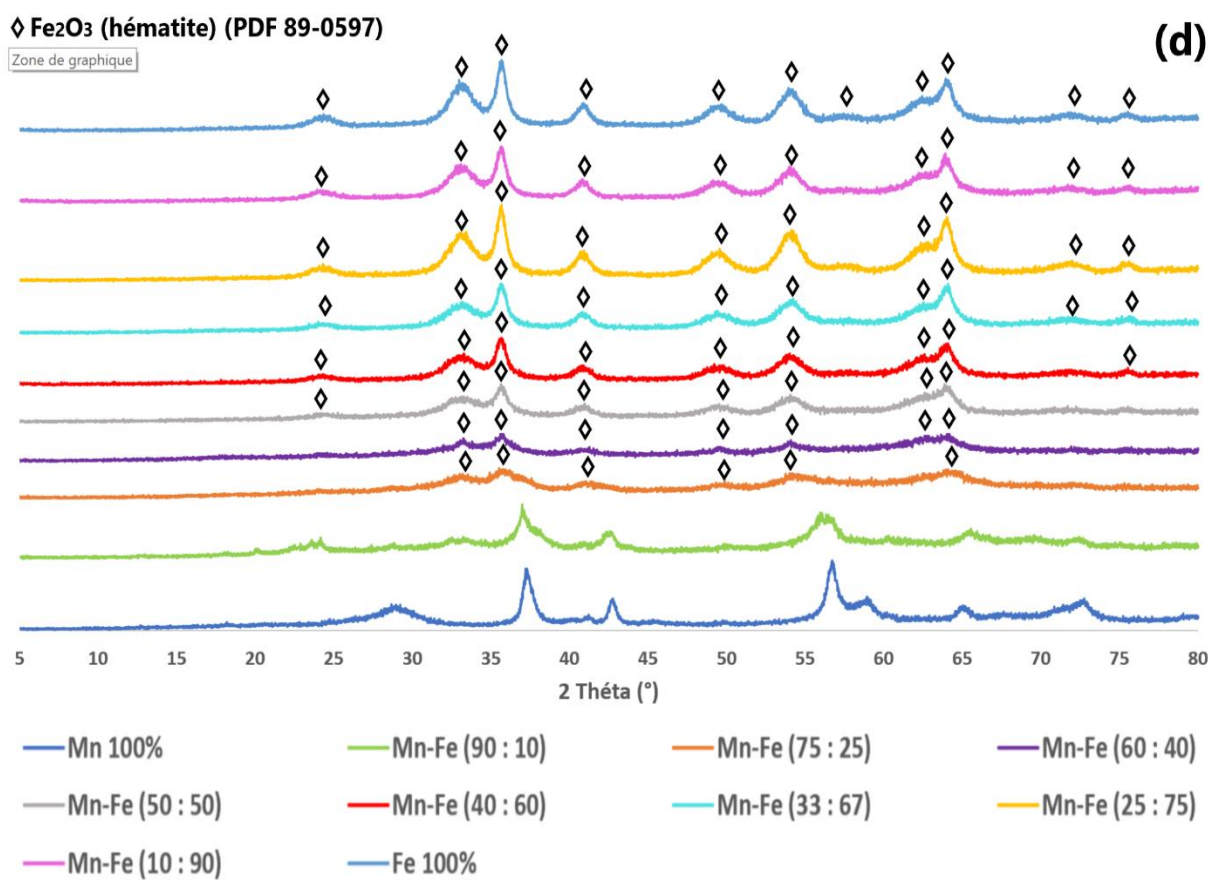
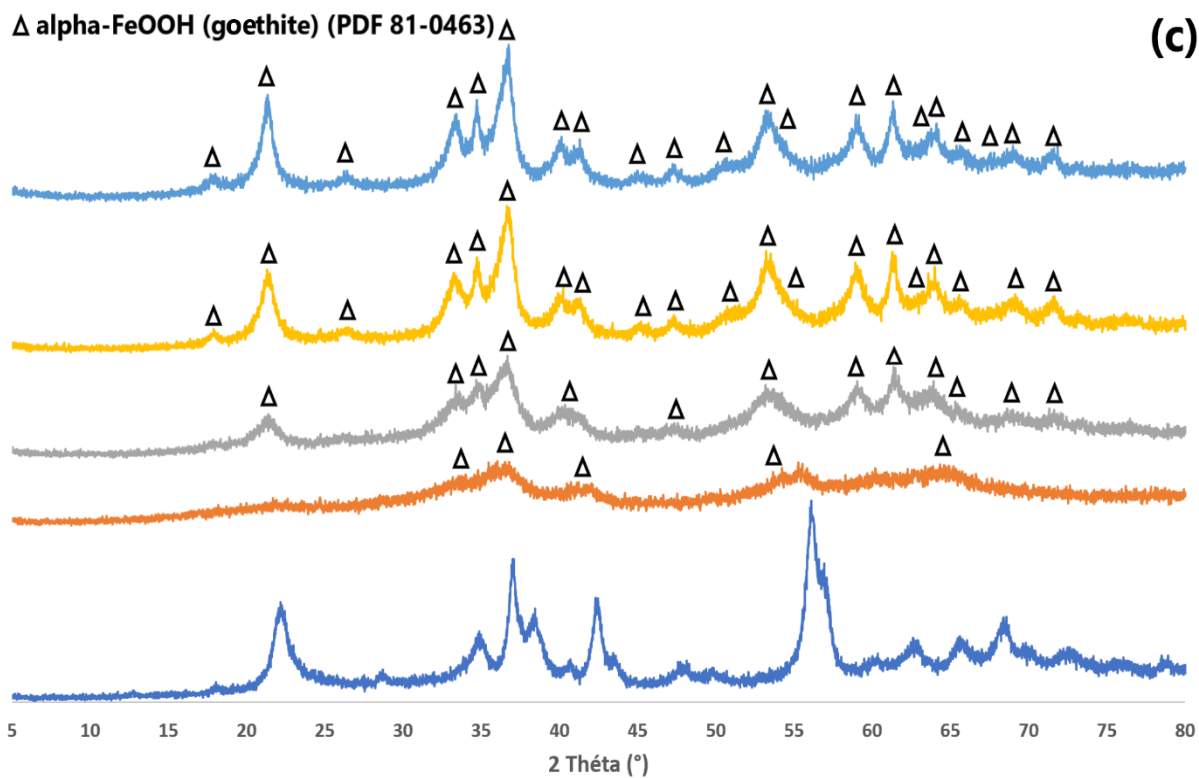


Figure III.12 : Diffractogrammes des mélanges Mn-Fe de différents ratios plasmasynthétisés ayant subi différents traitements : (a) sans PD ; (b) sans PD + 400° ; (c) + PD ; (d) + PD + 400°

III.B.i.1.2. XPS :

Les précipités KMn-Fe + 400° et Mn-Fe + 400° de différents ratios ont été analysés en XPS afin de calculer les pourcentages atomiques en fer, manganèse, oxygène, soufre et azote et de pouvoir poser une hypothèse sur les différents composés présents dans l'échantillon (oxydes mixtes, simples ou autres) (tableaux III.6 et III.7). De ces tableaux, on peut voir qu'au moins 3% de soufre, provenant du précurseur de fer, sont présents dans chacun des échantillons. Ce soufre est présent sous forme de sulfate puisque, dans les étapes de synthèse de l'hydroxyde de fer par plasma, le fer passe par un solide de type $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ avant de se transformer en FeOOH. [20] De plus, le pic de S 2p est situé à environ 169 eV ce qui correspond à l'énergie de liaison typique d'un sulfate. [76] Suite à cette observation, les pourcentages atomiques en oxygène ont été recalculés en retirant la quantité liée au SO_4 (tableau III.6 et III.7).

Tableau III.6 : Pourcentages atomiques obtenus par XPS des éléments présents dans les précipités de Mn-Fe + 400° en différents ratios synthétisés par plasma glidarc

Éléments		O 1s (% atomique)	Fe 2p (% atomique)	Mn 2p (% atomique)	S 2p (% atomique)	N 1s (% atomique)	O 1s non liés au SO_4 (% atomique)	Fe/Mn
Ratios + traitements								
25 : 75	Sans PD	63,9	22,1	0,1	10,5	3,4	21,7	
	+ PD	61,3	24,0	0,5	10,2	4,1	20,6	
50 : 50	Sans PD	60,9	22,5	0,5	10,2	6,0	19,9	
	+ PD	63,5	28,7	0,3	6,1	1,4	39,0	
75 : 25	Sans PD	65,2	18,6	12,4	3,7	0	50,5	1,5
	+ PD	65,1	20,9	10,7	3,3	0	51,8	2

Tableau III.7 : Pourcentages atomiques obtenus par XPS des éléments présents dans les précipités de KMn-Fe + 400° en différents ratios synthétisés par plasma glidarc

Éléments		O 1s (% atomique)	Fe 2p (% atomique)	Mn 2p (% atomique)	S 2p (% atomique)	N 1s (% atomique)	O 1s non liés au SO4 (% atomique)	Fe/Mn
Ratios + traitements								
25 : 75	Sans PD	66,9	17,5	4,1	11,4	0	20,9	4,3
	+ PD	63,2	26,5	2,0	5,8	2,6	40,2	13,2
50 : 50	Sans PD	66,2	16,3	9,3	8,2	0	33,2	1,7
	+ PD	63,6	15,8	12,6	7,1	0,9	35,1	1,3
75 : 25	Sans PD							
	+ PD	80,3	2,1	11,8	5,8	0	56,9	0,2

Premièrement, concernant les éléments présents, on remarque l'absence de manganèse en surface dans la plupart des échantillons Mn-Fe. En effet, seul le précipité obtenu via la solution précurseur contenant au moins 75% de précurseur de manganèse au départ en possède. A l'inverse, les mélanges KMn-Fe possèdent toujours du manganèse en surface quel que soit le ratio analysé. Aussi, pour les échantillons KMn-Fe, aucun potassium n'a été détecté, contrairement à ce qu'observait F. Boyom. [19] En outre, de l'azote est présent dans certains échantillons. L'hypothèse que cet élément provienne du gaz vecteur utilisé a été posée par F. Boyom. [19]

Deuxièmement, les échantillons de mêmes ratios ayant subi ou non une PD possèdent des pourcentages atomiques en chaque élément assez différents. Dans l'ensemble, la PD a quasi toujours pour effet d'augmenter la quantité en fer présente. A l'inverse, pour le manganèse, la PD a un effet assez aléatoire sur la quantité finale de celui-ci.

Troisièmement, afin de comparer le ratio obtenu en Mn-Fe avec celui engagé, le rapport Fe/Mn a été calculé pour chacun des échantillons testés, à l'exception de ceux où la quantité en Mn est négligeable (tableau III.6 et III.7). Pour tous les échantillons, le rapport obtenu ne concorde pas avec celui engagé. Seul celui de KMn-Fe (50 : 50) + PD a un rapport Fe/Mn d'environ 1, correspondant au ratio de départ.

Dernièrement, les pics de Mn 2p et Fe 2p pour chaque ratio de KMn-Fe + PD + 400° et Mn-Fe + PD + 400° ont été comparés afin d'observer un éventuel shift qui signifierait qu'un changement de liaison se fait entre les atomes et donc qu'un oxyde mixte est potentiellement formé. (figure III.13 et III.14). Pour les mélanges KMn-Fe et Mn-Fe, aucun shift n'est présent pour le pic de Fe 2p. Pour le pic de Mn 2p, aucun shift ne peut être observé pour le mélange Mn-Fe puisque celui-ci est absent. A l'inverse, pour le mélange KMn-Fe, un shift d'environ 0,5

eV vers des énergies de liaison plus hautes est présent entre KMn-Fe (25 : 75) et (50 : 50) et KMn-Fe (75 : 25) et (50 : 50).

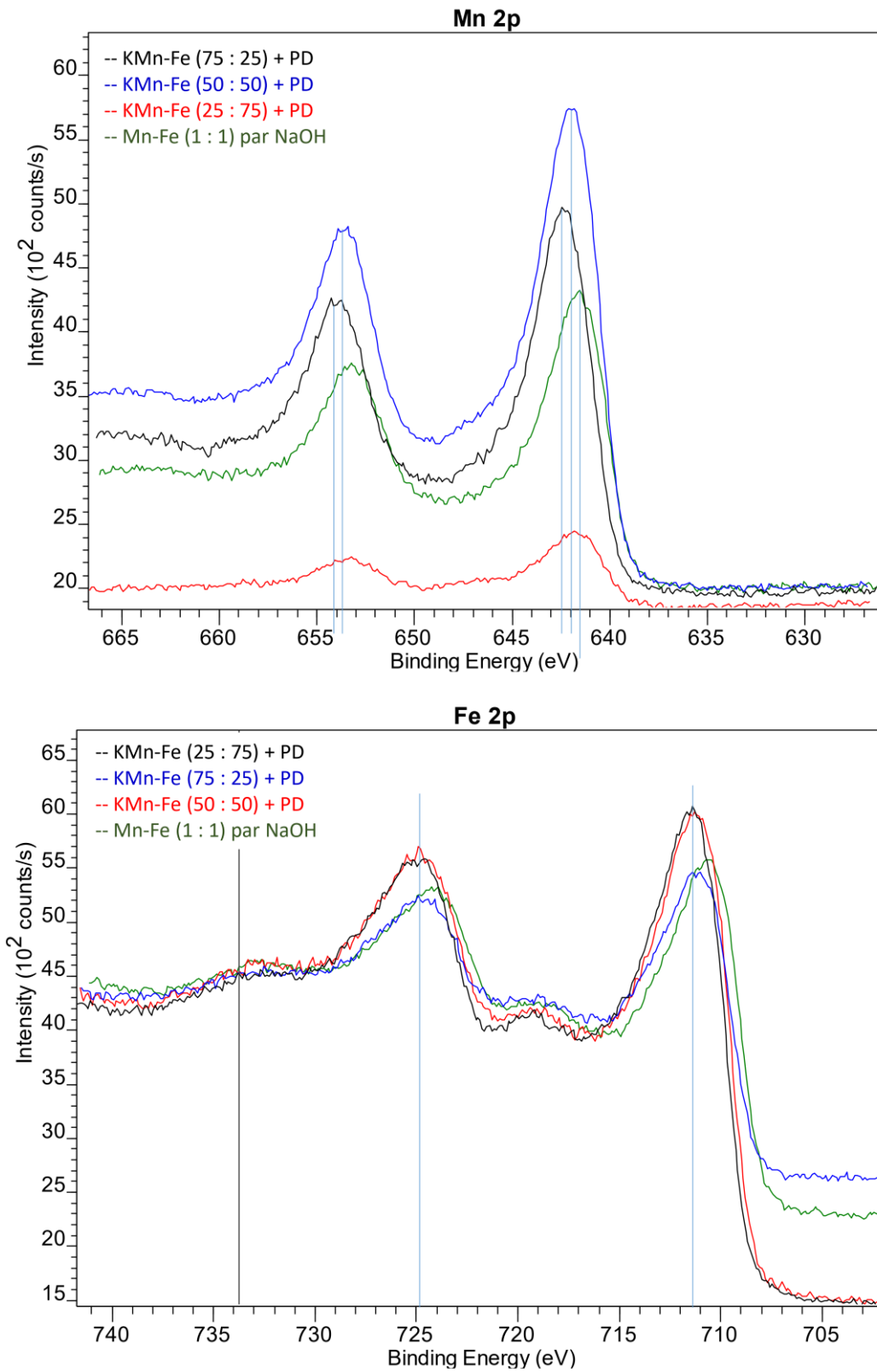


Figure III.13 : Pics de Mn 2p et Fe 2p pour les différents échantillons de KMn-Fe + PD + 400° en XPS

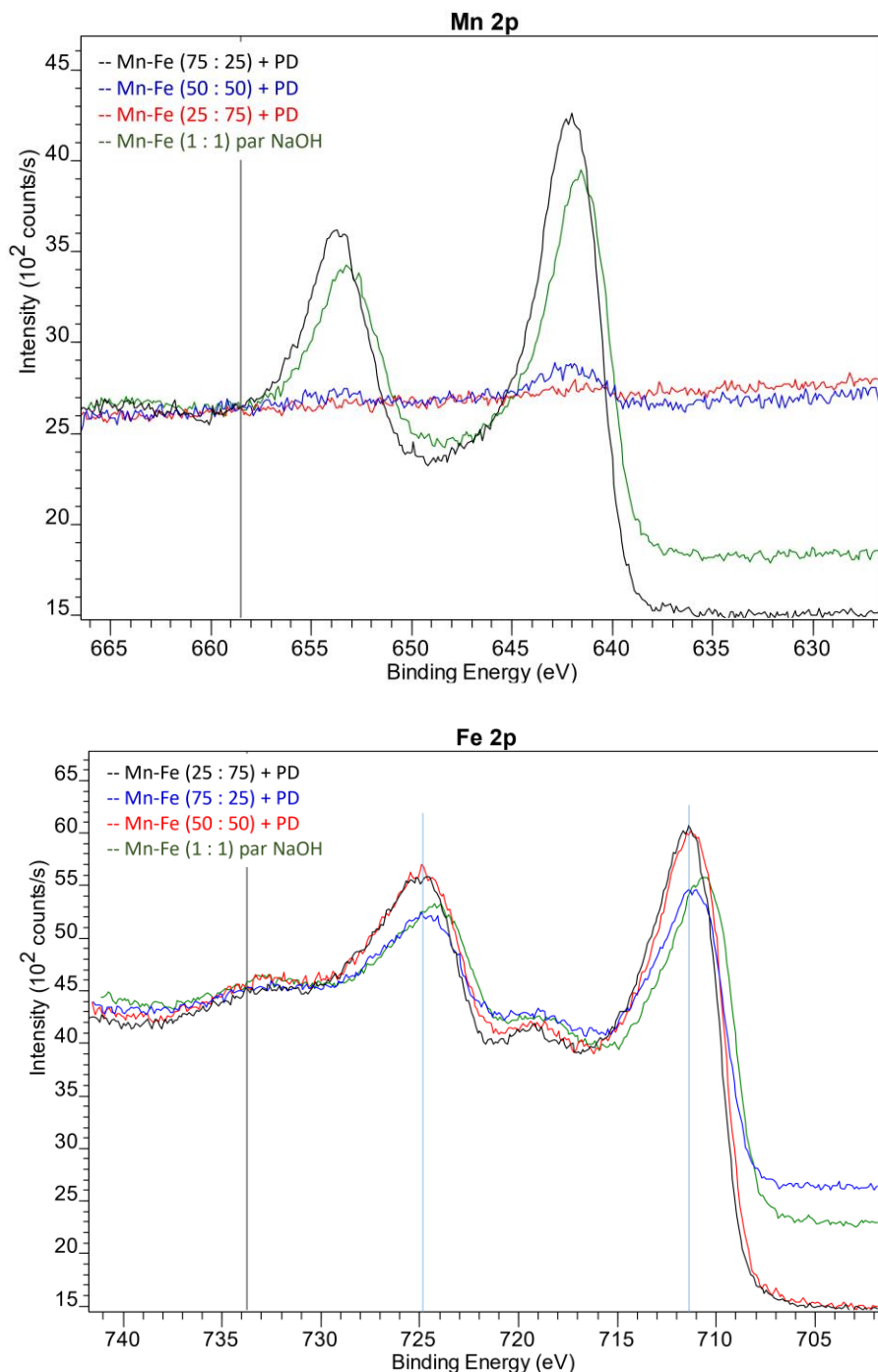


Figure III.14 : Pics de Mn 2p et Fe 2p pour les différents échantillons de Mn-Fe + PD + 400° en XPS

III.B.i.1.3. MEB + EDX :

L'EDX a été effectuée afin de connaître le pourcentage atomique en fer, manganèse, soufre et oxygène des solides plasmasythétisés dans des profondeurs supérieures à l'XPS. A cause de la fermeture prématurée du laboratoire suite à la crise du COVID-19, seul l'échantillon Mn-Fe (25 : 75) + PD + 400° a pu être analysé en EDX (tableau III.8). Le manganèse est absent dans ce précipité, contrairement à l'oxygène, le fer et le soufre. La quantité en oxygène a été calculée comme cela avait déjà été fait pour l'XPS, en considérant que le soufre est présent sous forme de SO₄.

Tableau III.8 : Pourcentages atomiques obtenus par EDX des éléments présents dans le précipité Mn-Fe (25 : 75) + PD + 400° plasmasynthétisé

Éléments Ratio + traitement	O (% atomique)	Fe (% atomique)	Mn (% atomique)	S (% atomique)	O non liés au SO4 (% atomique)
25 : 75 + PD	62	35	0	3	50

Des images SEM à différents grossissements du précipité obtenu pour le ratio Mn-Fe (25 : 75) + PD + 400° ont été prises afin de visualiser la morphologie et l'homogénéité de l'échantillon ainsi que pour pouvoir déterminer la taille des particules (figure III.15). L'échantillon est relativement homogène et correspond à un agglomérat de nanoparticules de quelques dizaines de nanomètre en moyenne.

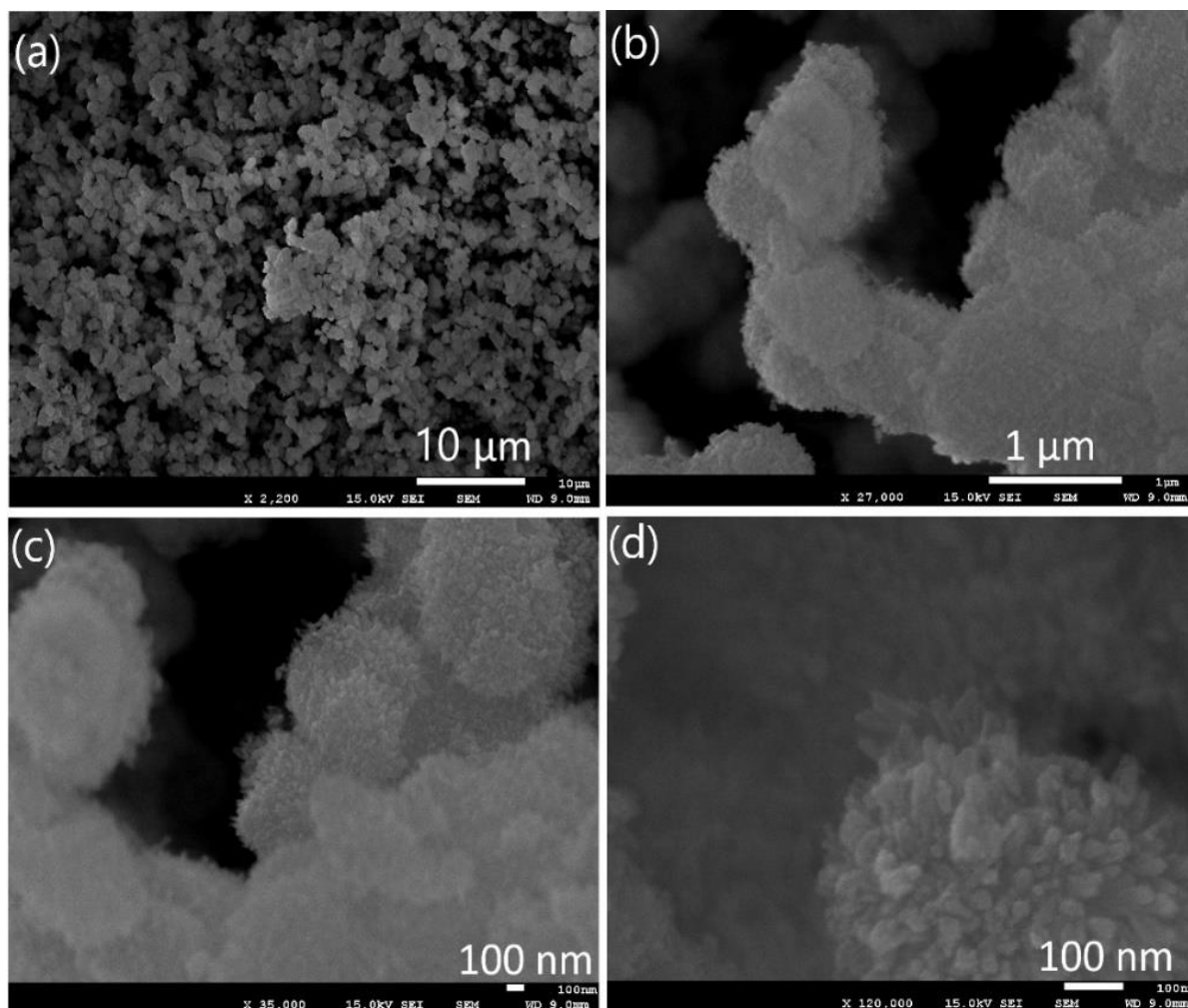


Figure III.15 : Image SEM du mélange Mn-Fe (25 : 75) + PD + 400° plasmasynthétisé avec un grossissement de (a) 2.200x ; (b) 27.000x ; (c) 35.000x ; (d) 120.000x

III.B.I.1.4. Tests catalytiques :

Un test catalytique d'oxydation du benzène a été effectué pour certains précipités plasmasynthésés de ratio (50 : 50). Chacun d'entre eux a une conversion de 100% et leurs T50 sont représentés à la figure III.16.

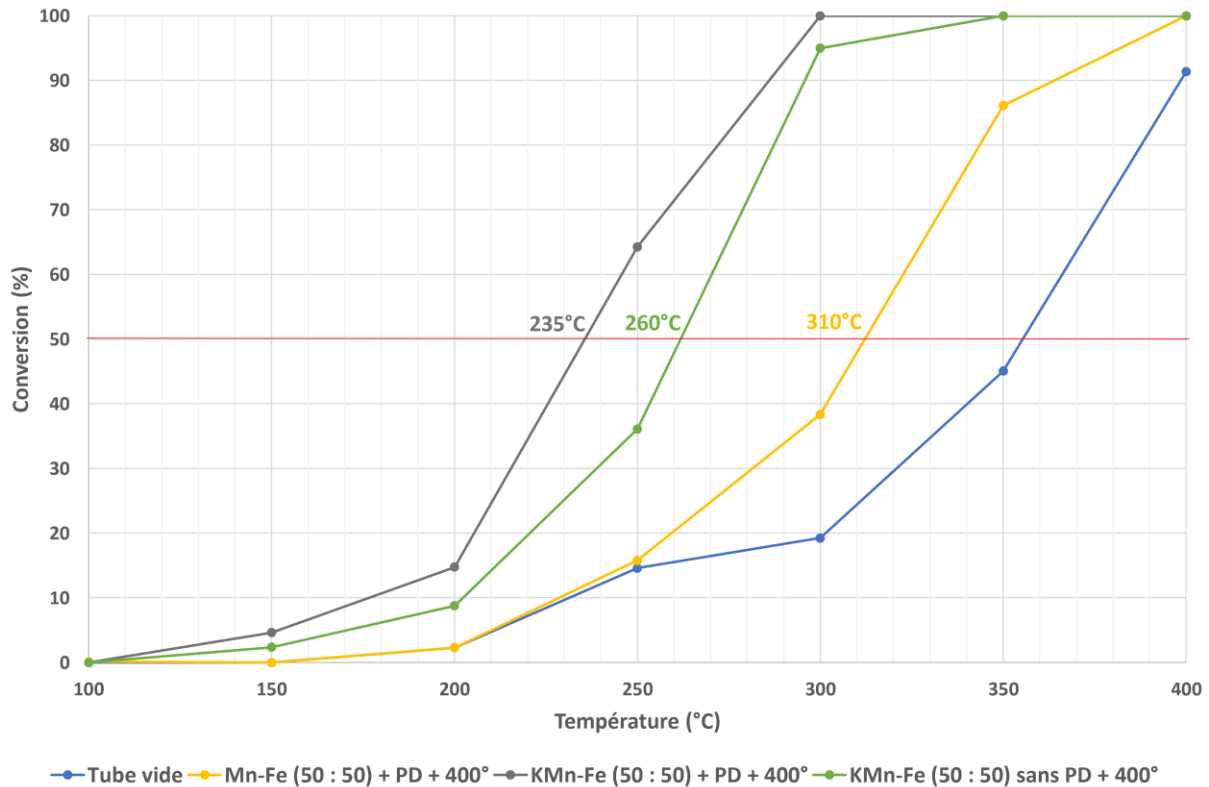


Figure III.16 : Evolution de la conversion du benzène en fonction de la température de réaction pour différents catalyseurs plasmasynthésés de ratio (50 : 50)

Le catalyseur possédant la T50 la plus basse est le mélange KMn-Fe (50 : 50) et ce catalyseur possède une T50 plus basse s'il subit une PD. A l'inverse, celui présentant la T50 la plus haute est le catalyseur Mn-Fe (50 : 50) + PD + 400°.

III.B.i.2. Discussion :

III.B.i.2.1. Discussion de l'absence du Mn dans les échantillons Mn-Fe :

Pour le mélange Mn-Fe, les échantillons n'ayant pas subi de PD et contenant entre 50 et 75% en fer correspondent à α -FeOOH (goethite) (PDF 81-0463), soit à ce que l'échantillon de Fe 100% + PD avait donné, mais en étant tout de même plus amorphes. De même, les échantillons n'ayant pas subi de PD et calcinés contenant entre 25 et 75% en fer correspondent à α -Fe₂O₃ (hématite) (PDF 89-0597), soit à ce que l'échantillon de Fe 100% + PD + 400° avait donné, tout en étant, eux aussi, plus amorphes. Ceci est particulièrement marqué pour les ratios Mn-Fe (25 : 75) (figure III.17). Ce constat est étonnant puisque, sans PD, le Fe 100% donne un précipité très amorphe. Or, en présence d'une certaine quantité de Mn(CH₃COO)₃.2H₂O, le solide obtenu est relativement cristallin même sans avoir subi de PD.

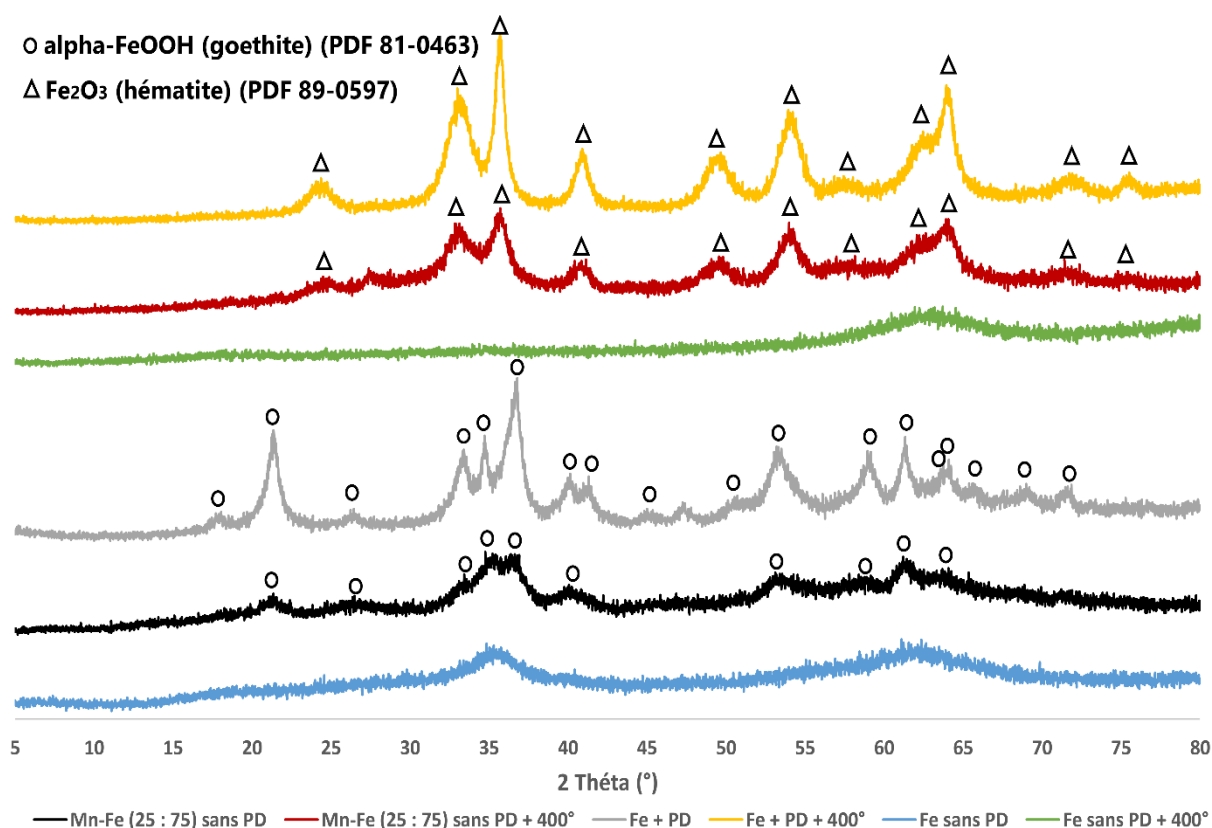


Figure III.17 : Comparaison des différents diffractogrammes obtenus pour le précipité Fe sans PD, Fe + PD et un mélange Mn-Fe (25 : 75) sans PD

Au départ des résultats de DRX on pourrait donc penser qu'un oxyde mixte s'est formé et que des atomes de manganèse se sont insérés dans la structure de l'oxyde ou de l'hydroxyde de fer. Cependant, par XPS, l'absence de manganèse dans les mélanges Mn-Fe (25 : 75) et (50 : 50) permet de réfuter cette hypothèse. De même, l'absence de manganèse en EDX, pour l'échantillon Mn-Fe (25 : 75) + PD + 400°, permet d'affirmer que le solide ne forme pas de structure « cœur-coquille » avec un cœur de manganèse. On peut donc en conclure que, pour les solutions de précurseurs contenant moins de 75% de précurseur de manganèse au départ, seul le fer précipite.

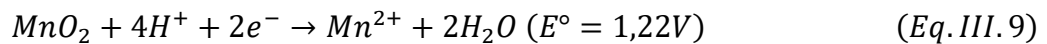
Pour les précipités au départ des solutions de précurseurs contenant moins de 75% en $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, on peut essayer de confirmer que le solide identifié par DRX correspond bien à celui réellement synthétisé en comparant le ratio Fe/O de cette phase avec celui calculé par XPS et EDX. Cependant, la présence de S rend cette analyse difficile. En effet, en DRX, les échantillons Mn-Fe (50 : 50) et (25 : 75) avec et sans PD et calcinés sont identifiés comme étant du Fe_2O_3 . Or, en retirant les O liés au SO_4 en XPS et en EDX, les ratios Fe/O ne concordent pas avec l'hématite, à l'exception de (50 : 50) + PD (tableau III.9). Il est possible que le soufre soit présent via son implication dans un solide amorphe non visible par DRX, par exemple, comme intermédiaire $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$, ou dans un autre composé soufré et/ou azoté. Ceci rend donc le calcul de la quantité de fer lié à l'oxygène en tant que Fe_2O_3 compliqué puisqu'on ne sait pas quelle proportion de fer et d'oxygène est aussi liée au soufre et à l'azote.

Tableau III.19 : Comparaison du rapport Fe/O de la phase identifiée par DRX avec ceux trouvés par XPS et EDX pour les échantillons Mn-Fe + 400° de différents ratios

Ratio + traitement		Fe/O	Fe/O du solide identifiée par DRX = Fe ₂ O ₃	Fe/O obtenu en XPS	Fe/O obtenu en EDX
25 : 75	Sans PD		0,67	1,1	
	+ PD			1,2	1,4
50 : 50	Sans PD		0,67	1,1	
	+ PD			0,7	

Il est donc difficile de conclure que le fer a précipité seul en tant que Fe₂O₃ dû à la présence de S et de N dans l'échantillon. Mais l'absence de manganèse et l'identification de cette phase par DRX permet tout de même d'affirmer que la présence de Mn(CH₃COO)₃ semble aider le fer à précipiter sous forme cristalline sans que celui-ci n'ait à subir de PD. Plusieurs hypothèses quant à l'origine de l'effet de l'acétate sur la précipitation du fer ont été émises :

- Le Mn³⁺ interagit avec des espèces relarguées par le précurseur de fer empêchant celui-ci de se transformer en Mn⁴⁺ et donc de former du MnO₂.
- Dans les étapes de synthèse du FeOOH, il y a production d'un acide fort (H₂SO₄) (tableau III.4). Cet acide formé a pour effet de diminuer le pH du milieu jusqu'à une valeur bien inférieure à ce que le Mn(CH₃COO)₃.2H₂O induit en étant seul lors de l'exposition. Or, le MnO₂ a tendance à se redissoudre en Mn²⁺ lorsque trop d'ions H⁺ sont présents en solution via l'équation : [19]



Où les électrons proviennent de l'oxydation des NO^o présents dans le milieu. Celui-ci se redissout donc lorsque le fer se transforme doucement en FeOOH.

Cependant, les 2 hypothèses évoquées ci-dessus ne permettent pas d'expliquer pourquoi le fer a tendance à cristalliser plus facilement en présence d'acétate de manganèse. 3 autres hypothèses peuvent en revanche l'expliquer :

- Dans les étapes de synthèse du FeOOH, du H₂SO₄ est produit. Cet acide a pour effet de diminuer le pH du milieu jusqu'à une valeur bien inférieure à la valeur limite de 2 observée pour tout autre précurseur exposé seul au plasma. Or, cette acidité est trop forte pour le FeOOH et une partie de celui-ci se redissout lorsqu'il est seul en solution. Cependant, en présence de l'acétate, le pH du milieu descend moins bas puisque l'acétate est un tampon dont la valeur du pKa (pKa = 4,75 [77]) est supérieure à celle du couple tampon produit par plasma (HNO₂/NO₂⁻ (pKa = 3,3) [65]). Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée au travers du tableau III.5 puisqu'on y voit que le mélange Mn-Fe descend à pH moins bas que le mélange KMn-Fe. Cette baisse d'acidité aiderait donc le FeOOH à ne pas se redissoudre et donc à précipiter en plus grande quantité. Cependant, cette hypothèse est réfutable par 2 observations. D'abord, dans le tableau III.1, on voit que le pH du milieu lorsque que le précurseur de fer est seul ne descend

pas en dessous de 2,6. La présence du H_2SO_4 ne fait donc pas diminuer le pH du milieu en dessous de cette valeur limite. De plus, lors de la PD, le pH de la solution atteint une valeur de 1,2 sans pour autant empêcher le FeOOH de précipiter et cristalliser. La forte acidité du milieu et l'effet tampon de l'acétate n'est donc pas ce qui permet au fer de précipiter en sa présence.

- Le $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ s'associe à des espèces formées dans le plasma qui, en temps normal, inhibent la précipitation et la cristallisation du fer. Etant donné que toutes ces espèces ne sont pas connues, il est difficile de savoir à quel élément l'acétate peut se fixer. Cependant, on pourrait imaginer que celui-ci réagit avec les radicaux OH° pour former du MnO_2 réduisant ainsi la quantité de ces espèces présentes dans le milieu. Il est possible que, lorsque le fer est seul en solution, cette grande quantité en OH° incite le précurseur de fer à cristalliser en de nombreuses particules sans avoir le temps de mûrir. Ainsi, le $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, en « piégeant » une partie de ces radicaux, permettrait au FeOOH d'avoir le temps d'augmenter la taille de ses cristaux. Cependant, dans ce cas, nous devrions également observer la précipitation de MnO_2 .
- L'acétate de manganèse agit comme catalyseur sur la précipitation et cristallisation du fer. Pour investiguer cette dernière hypothèse, des précurseurs qui, seuls, précipitent difficilement, ont été exposés au plasma glidarc en présence de cet acétate. Les sels testés sont l' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, le $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, le $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Ils ont été mélangés avec le $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en ratio (50 : 50), exposés au plasma durant 35min, passés en PD pendant 3h à 100°C , séchés et calcinés. Chaque test a donné un précipité, déjà avant la PD, de couleurs légèrement différentes. Les diffractogrammes obtenus pour les mélanges d'Al, Co et Fe sont relativement semblables et amorphes (figure III.18). Une identification par DRX n'est donc pas possible. A l'inverse, le mélange Mn-Bi possède un diffractogramme avec certains pics identifiables comme étant du $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ (PDF 51-0525) (figure III.18). Il semble donc que la présence de cet acétate ait également aidé le précurseur de Bi à précipiter.

○ Bi5O7NO3 (PDF 51-0525)

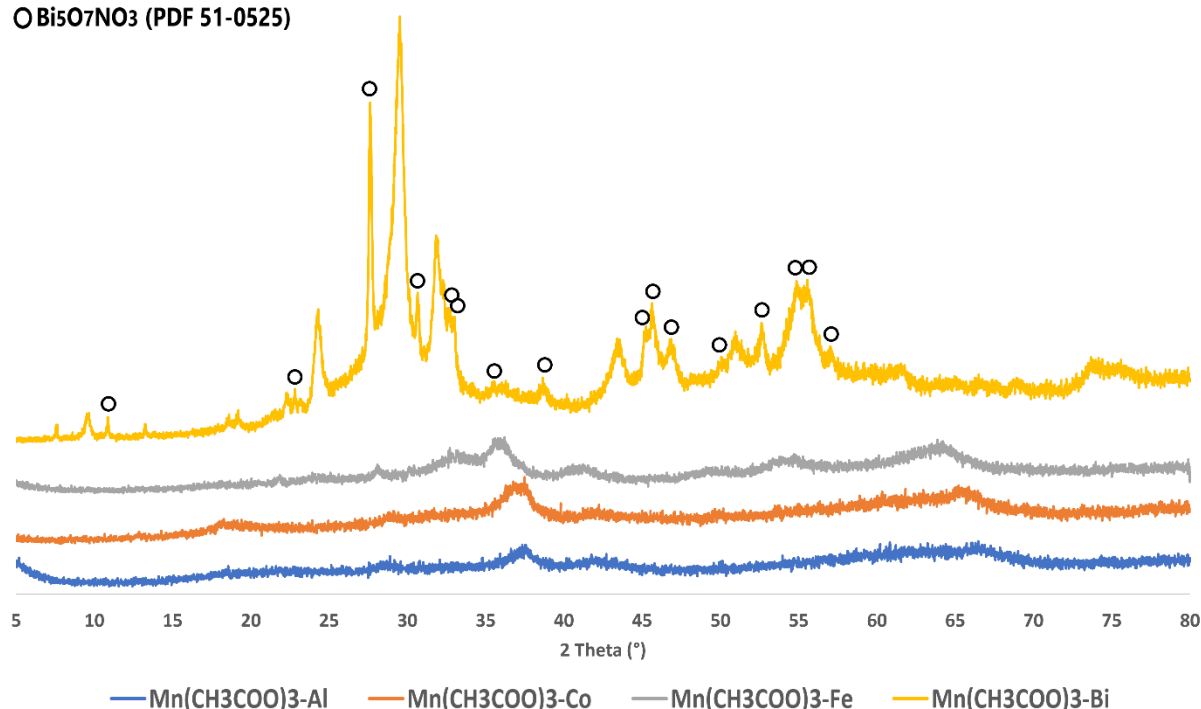


Figure III.18 : Diffractogrammes des précipités obtenus pour les mélanges de $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ et de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$; $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en ratio (50 : 50)

Enfin, nous pouvons comparer l'activité catalytique du précipité formé par le mélange Mn-Fe (50 : 50) + PD + 400°, avec celle de l'échantillon Fe 100% + PD + 400°, tous deux identifiés comme étant du $\alpha-Fe_2O_3$ (tableau III.10). On remarque que la T50 du Fe_2O_3 synthétisé seul est plus basse. La présence du $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ en ratio 50% dans la solution de précurseurs n'a donc pas pour effet d'augmenter l'efficacité du Fe_2O_3 synthétisé. Cependant, même si l'activité catalytique de cet échantillon est plus basse, les images MEB de l'échantillon Mn-Fe (75 : 25) + PD + 400° montrant que l'aspect homogène du précipité formé et la taille des particules de l'ordre du nanomètre, permettent d'affirmer que la présence de l'acétate confère au solide une morphologie intéressante catalytiquement (figure III.15).

Tableau III.10 : T50 dans la conversion du benzène pour des catalyseurs du type Fe_2O_3 synthétisés par plasma glidarc

Catalyseurs	T50 (°C)
$\alpha-Fe_2O_3$	290
Mn-Fe (50 : 50) + PD + 400°C	310

III.B.i.2.1. L'objectif de synthèse d'un oxyde mixte est-il atteint ?

Pour le mélange KMn-Fe, la majorité des diffractogrammes étant amorphes, l'identification des précipités formés par DRX n'est pas réalisable. Par XPS, comme pour les mélanges Mn-Fe, la présence de S et de N rend la quantification compliquée puisque l'on ne sait pas vraiment à quels autres éléments ces atomes sont liés. Par conséquent, quasi aucun rapport Fe/Mn ne correspond avec ceux introduits dans le mélange de base.

Cependant, pour déterminer si un oxyde mixte s'est formé, d'autres observations peuvent être exploitées. Par XPS, la PD a tendance à changer le pourcentage atomique de chaque élément de façon différente puisqu'elle augmente la quantité de fer mais pas nécessairement celle de manganèse (tableau III.7). Or, si un oxyde mixte s'était formé, le pourcentage de chaque élément devrait augmenter de la même manière. Néanmoins, il est possible que, lors de la PD, le précurseur de fer, encore présent en solution, vienne se déposer à la surface du précipité sous forme d'hydroxyde de fer pur venant ainsi recouvrir l'oxyde mixte formé précédemment.

On peut compléter ces observations en analysant les pics de Mn 2p et Fe 2p (figure III.13). Les shifts observés entre les différents ratios, pour les pics de Mn 2p, indiquent un environnement chimique différent entre les échantillons et donc éventuellement la formation d'un oxyde mixte. Cependant, aucun shift n'est observé entre les différents ratios pour le pic de Fe 2p. Or, il n'est pas possible qu'un des 2 atomes d'un oxyde mixte subisse un changement d'environnement chimique sans que l'autre ne le subisse également. Le shift observé pour le Mn 2p signifierait plutôt que l'oxyde de manganèse formé change de polymorphe en fonction des ratios. De plus, la position du pic de Fe 2p est proche de celle observée pour du Fe₂O₃ (710,8 eV). [78] Un oxyde mixte ne semble donc pas s'être formé ici.

Pour le mélange Mn-Fe, le seul échantillon qui pourrait éventuellement correspondre avec un oxyde mixte est celui de ratio Mn-Fe (75 : 25), puisqu'il est le seul à posséder du manganèse (tableau III.6). Cependant, comme pour le mélange KMn-Fe, plusieurs observations permettent de conclure qu'un oxyde mixte ne s'est pas formé. Là aussi, la PD a pour effet de changer le pourcentage atomique de chaque élément différemment (tableau III.6). De plus, aucun shift n'est observé pour le pic de Fe 2p entre ce ratio et les autres et la position de ce pic correspond bien à du Fe₂O₃ (figure III.14).

D'un point de vue activité catalytique, le KMn-Fe (50 : 50) et Mn-Fe (50 : 50) possèdent une T50 supérieure au β-MnO₂ plasmasynthétisé (tableau III.11). Dans le cas de l'oxydation du benzène, les oxydes simples de MnO₂ sont donc plus actifs. Il est aussi intéressant de remarquer que le catalyseur KMn-Fe (50 : 50) a une T50 plus faible s'il subit une PD. Ceci peut s'expliquer par XPS car, pour cet échantillon, la quantité en manganèse augmente avec la PD. Or, le MnO₂ étant plus actif que le Fe₂O₃, une quantité plus élevée en oxyde de manganèse a pour impact de diminuer la T50 du catalyseur (tableau III.12).

Tableau III.11 : T50 dans la conversion du benzène pour différents catalyseurs plasmasynthétisés

Catalyseurs		T50 (°C)
Tube vide		355
β-MnO ₂		160
α-Fe ₂ O ₃		290
KMn-Fe (50 : 50)	Sans PD + 400°	260
	+ PD + 400°	235
Mn-Fe (50 : 50) + PD + 400°C		310

III.B.i.2.2. Comparaison de la structure et de l'activité catalytique du précipité KMn-Fe (50 : 50) + PD + 400° obtenus par plasma glidarc avec un oxyde mixte Mn-Fe (1 : 1) synthétisé par une autre méthode :

En plus des essais de plasmasynthèse d'oxydes mixtes, un oxyde mixte synthétisé par une méthode classique de co-précipitation à l'aide d'une base forte (NaOH) a été réalisé. La méthode choisie est celle présente dans l'article de Mohammad et al. avec du KMnO_4 et du $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme précurseurs en ratio (1 : 1). [79] Cet oxyde mixte, nommé « Mn-Fe (1 : 1) par NaOH », a été synthétisé dans le but de le comparer à celui de même ratio plasmasynthétisé avec les mêmes précurseurs. Dans un premier temps, leurs diffractogrammes ont été comparés (figure III.19). La ressemblance est flagrante.

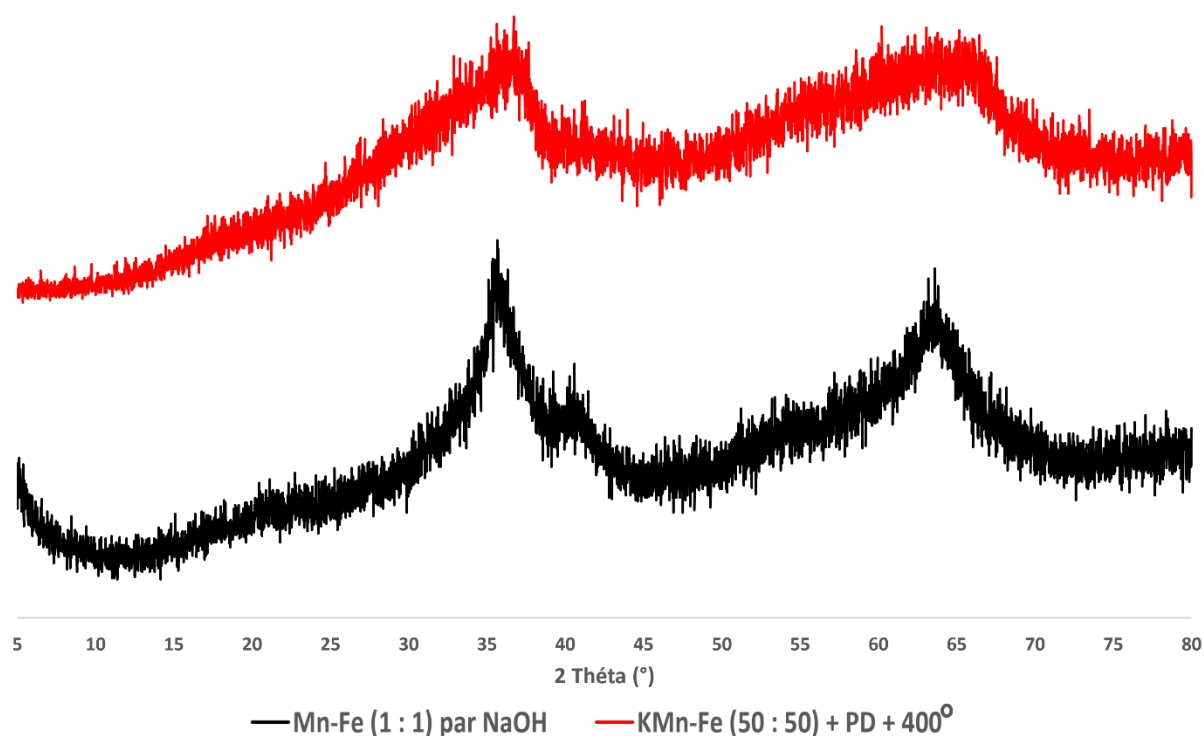


Figure III.19: Comparaison du diffractogramme d'un solide plasmasynthétisé avec un oxyde mixte de même ratio synthétisé par co-précipitation à l'aide de NaOH

Une analyse XPS de l'échantillon Mn-Fe (1 : 1) par NaOH a aussi été effectuée (tableau III.12). Aucun soufre n'est présent dans ce précipité même si le précurseur de fer utilisé est le même que celui des solides plasmasynthétisés. Aussi, le ratio en Fe/Mn est 2,4 fois supérieur à ce qu'il est supposé être. Ce rapport est différent de celui obtenu pour le précipité plasmasynthétisé qui était de 1,3. De plus, le pic de Mn 2p de cet échantillon n'est pas situé à la même énergie que celui de KMn-Fe (50 : 50) ce qui signifie que l'environnement chimique de cet atome dans les deux solides n'est pas le même. (figure III.13). Ces 2 précipités sont donc probablement différents.

Tableau III.12 : Pourcentages atomiques obtenus par XPS des éléments présents dans l'échantillon Mn-Fe (1 : 1) par NaOH

Éléments Ratio	O 1s (% atomique)	Fe 2p (% atomique)	Mn 2p (% atomique)	Fe/Mn
(50 : 50)	63,6	25,6	10,9	2,4

Enfin, la T50 du catalyseur obtenu via le mélange KMn-Fe (50 : 50) + PD + 400° a été comparée à celle de l'oxyde mixte Mn-Fe (1 : 1) par NaOH (tableau III.13). Le catalyseur plasmasynthétisé possède une T50 légèrement supérieure.

Tableau III.13 : T50 dans la conversion du benzène pour différents catalyseurs de ratio (50 : 50)

Catalyseurs	T50 (°C)
Tube vide	355
Mn-Fe (1 : 1) par NaOH	225
KMn-Fe (50 : 50) + PD + 400°	235

III.B.i.3. Conclusion de la partie oxydes mixtes de Manganèse-Fer :

Aucun oxyde mixte de manganèse-fer n'a pu être synthétisé par plasma glidarc. En effet, aucun ratio testé avec le mélange de précurseurs $\text{KMnO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ n'a donné de résultats laissant penser qu'un oxyde mixte s'était potentiellement formé. De plus, les activités catalytiques des précipités obtenus avec ces mélanges sont toujours inférieures à celle du $\beta\text{-MnO}_2$ plasmasynthétisé. Avec les résultats présentés ici, passer par le plasma glidarc pour synthétiser des oxydes mixtes de Mn-Fe ne semble pas judicieux. Cependant, leurs T50, fort proches des oxydes mixtes synthétisés par co-précipitation à l'aide d'une base forte, suggèrent qu'il est possible d'améliorer les paramètres de précipitation par plasma afin obtenir des catalyseurs avec une performance similaire à celles des oxydes mixtes synthétisés par d'autres méthodes.

En outre, un résultat très intéressant a été découvert à l'aide du mélange $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En effet, l'acétate de manganèse, présent en une certaine quantité dans la solution précurseur de fer, aide celui-ci à précipiter et cristalliser sans nécessairement devoir passer par une post-décharge. De plus, cet acétate semble aussi permettre la précipitation d'autres précurseurs ayant des difficultés à réagir par plasma glidarc. Des hypothèses quant à son mode d'action sur la précipitation de ces précurseurs ont été posées, certaines d'entre elles étant plus probables que d'autres, mais aucune n'a pu réellement être prouvée formellement.

III.B.ii. Partie Bismuth-Molybdène :

Tous les tests et caractérisations effectués pour les mélanges Bi-Mo ont été réalisés après calcination des précipités.

III.B.ii.1. Résultats :

III.B.ii.1.1. DRX :

La DRX a été utilisée afin d'éventuellement identifier des oxydes mixtes à l'aide des diffractogrammes des mélanges Bi-Mo de différents ratios.

Dans un premier temps, il ressort des diffractogrammes des mélanges Bi-Mo + PD + 400° que chaque ratio testé donne un précipité contenant au moins 2 types de solides différents (figure III.20). Le ratio Bi-Mo (2 : 3) est cependant celui correspondant le plus à un oxyde mixte du ratio nominal, soit $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (PDF 21-0103). Le ratio Bi-Mo (2 : 1), quant à lui, semble avoir développé le solide non identifié plasmasynthétisé avec le précurseur de bismuth seul (Bi + PD + 400°). En outre, le ratio Bi-Mo (1 : 1) est le seul qui ne semble pas contenir d'oxyde mixte au ratio nominal.

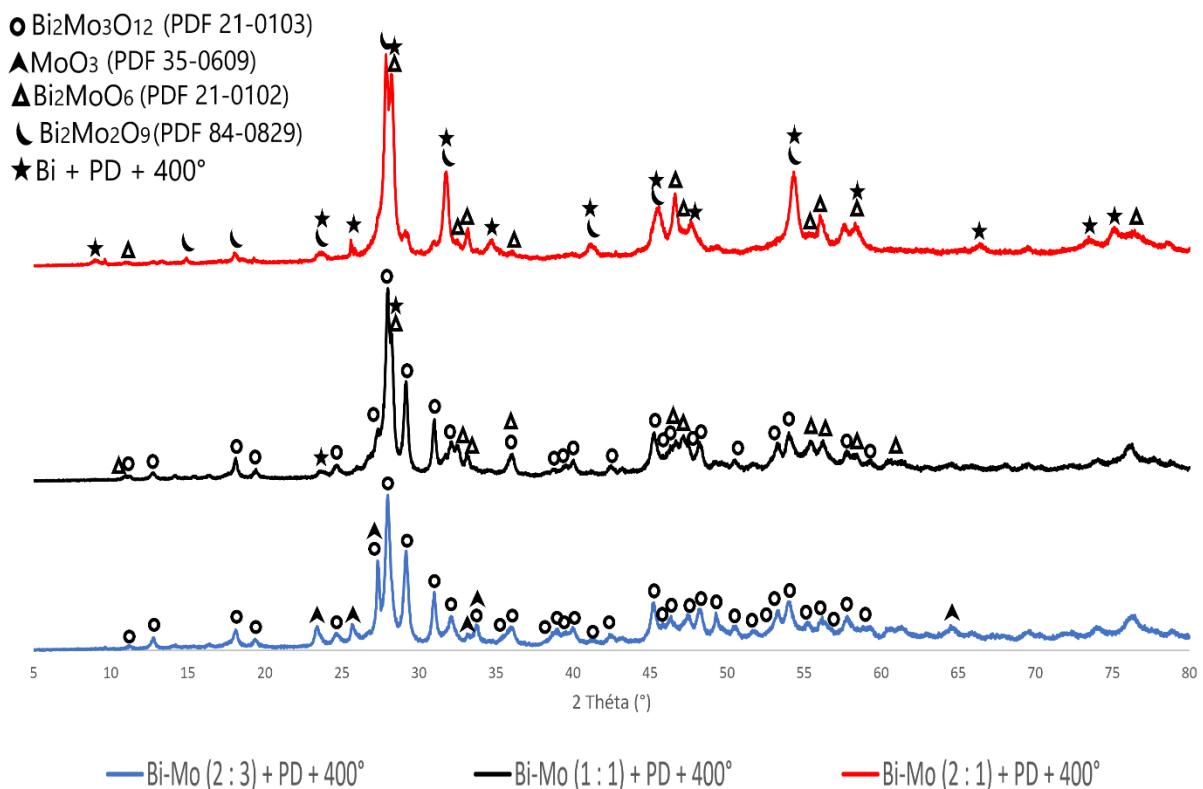


Figure III.20 : Diffractogrammes des précipités plasmasynthétisés à l'aide des mélanges en différents ratios de Bi-Mo + PD + 400°

Ensuite, les diffractogrammes des précipités ayant subi ou non une PD sont quasi identiques (figure III.21). Certaines phases ont cependant tendance à se développer plus fortement lors de la PD ($\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pour le ratio Bi-Mo (2 : 1) et $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ pour le ratio Bi-Mo (1 : 1)).

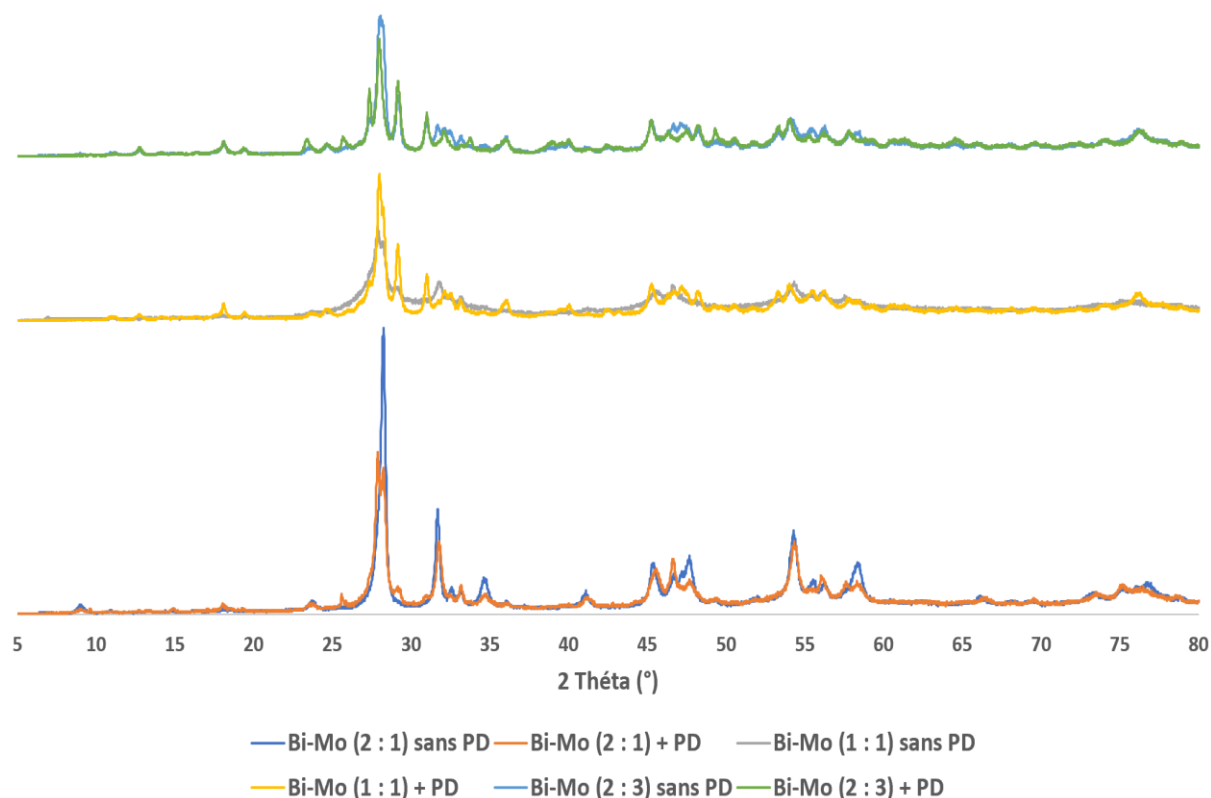


Figure III.21 : Comparaison des diffractogrammes obtenus pour les différents ratios de Bi-Mo + 400° plasmasynthétisés avec et sans PD

Les différents solides obtenus pour chaque ratio testé Bi-Mo + PD + 400° sont résumés dans le tableau III.14.

Tableau III.14 : Résumé des types de phases cristallines obtenues pour différents ratios Bi/Mo pour la série Bi-Mo + PD + 400°

Solides obtenus	Ratios Bi-Mo		
	(2 : 1)	(1 : 1)	(2 : 3)
Bi seul plasmasynthétisé (non identifié)	X		
MoO_3			X
Bi_2MoO_6	X	X	
$\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	X		
$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$		X	X

III.B.ii.1.2. XPS :

Les précipités Bi-Mo + 400° de différents ratios ont été analysés en XPS afin de calculer les pourcentages atomiques en bismuth, molybdène et oxygène et pouvoir poser une hypothèse

sur les différents composés présents dans l'échantillon (oxydes mixtes ou simples) (tableau III.15).

Tableau III.15 : Pourcentages atomiques obtenus par XPS des éléments présents dans les précipités de Bi-Mo + 400° en différents ratios réalisés par plasma glidarc

Éléments		O 1s (% atomique)	Mo 3d (% atomique)	Bi 4f (% atomique)	Bi/Mo
2 : 1	Sans PD	64,3	8,3	27,4	3,3
	+ PD	63,0	14,0	23,0	1,6
1 : 1	Sans PD	65,5	10,2	24,3	2,4
	+ PD	60,2	18,6	21,2	1,1
2 : 3	Sans PD	63,7	18,1	18,2	1
	+ PD	64,3	25,4	10,2	0,4

La PD a une forte influence sur la quantité finale en chaque élément. En effet, avec PD, la quantité en molybdène augmente tandis que celle en bismuth diminue.

Ensuite, le rapport Bi/Mo final obtenu correspond rarement à celui engagé dans la solution de précurseurs. Seul les ratios (1 : 1) + PD et éventuellement (2 : 1) + PD correspondent approximativement au ratio nominal.

Enfin, les pics Mo 3d et Bi 4f ont été comparés pour chacun des échantillons. Un shift est présent entre les échantillons de différents ratios. Ce shift est à peu près identique pour les pics de Mo 3d et de Bi 4f. De même, un léger shift est parfois observé entre des échantillons de même ratio mais ayant subi ou non une PD. On peut aussi remarquer que l'échantillon Bi-Mo (2 : 1) sans PD possède un pic de Bi 4f et de Mo 3d légèrement plus large que les autres échantillons (figure III.22).

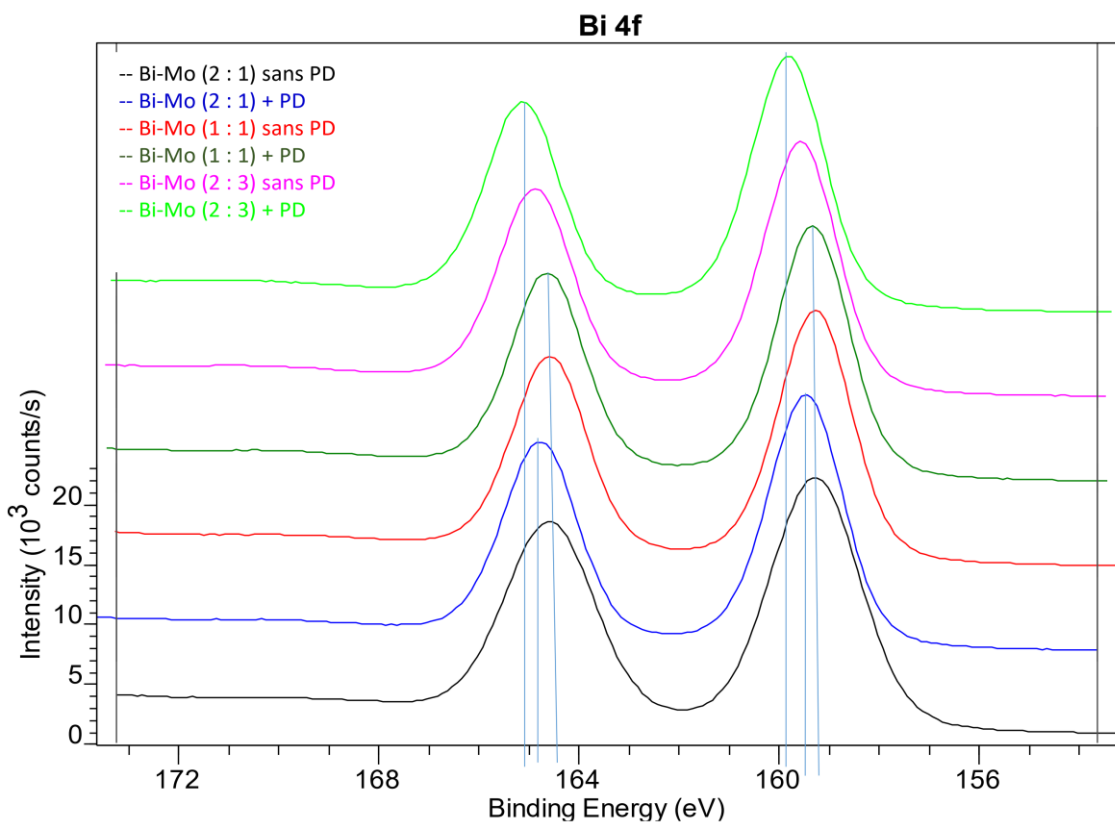
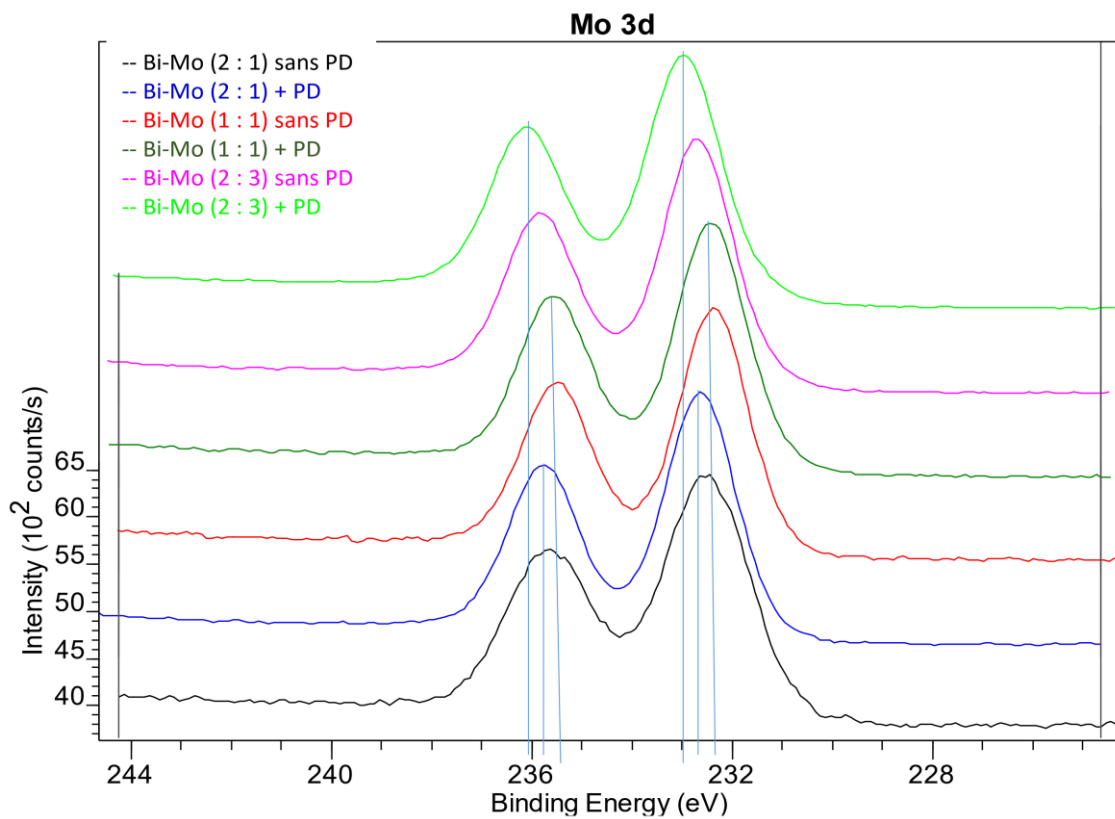


Figure III.22 : Pics XPS Mo 3d (a) et Bi 4f (b) pour les différents échantillons Bi-Mo + 400°

III.B.ii.1.3. SEM + EDX :

L'EDX ne peut être utilisée pour les échantillons à base de Bi-Mo car les pics de bismuth et de molybdène se situent environ aux mêmes énergies (2,29keV pour Mo ; 2,42keV pour Bi). Une quantification n'est donc pas possible par cette méthode.

Des images SEM du mélange Bi-Mo (2 : 3) + PD + 400° ont été réalisées (figure III.23). Elles permettent d'observer que l'échantillon n'est pas homogène. En effet, 2 types de particules sont présents, en forme de feuillets et de tubes. En outre, les grains sont de tailles assez variables aux alentours de quelques dizaines de nanomètre.

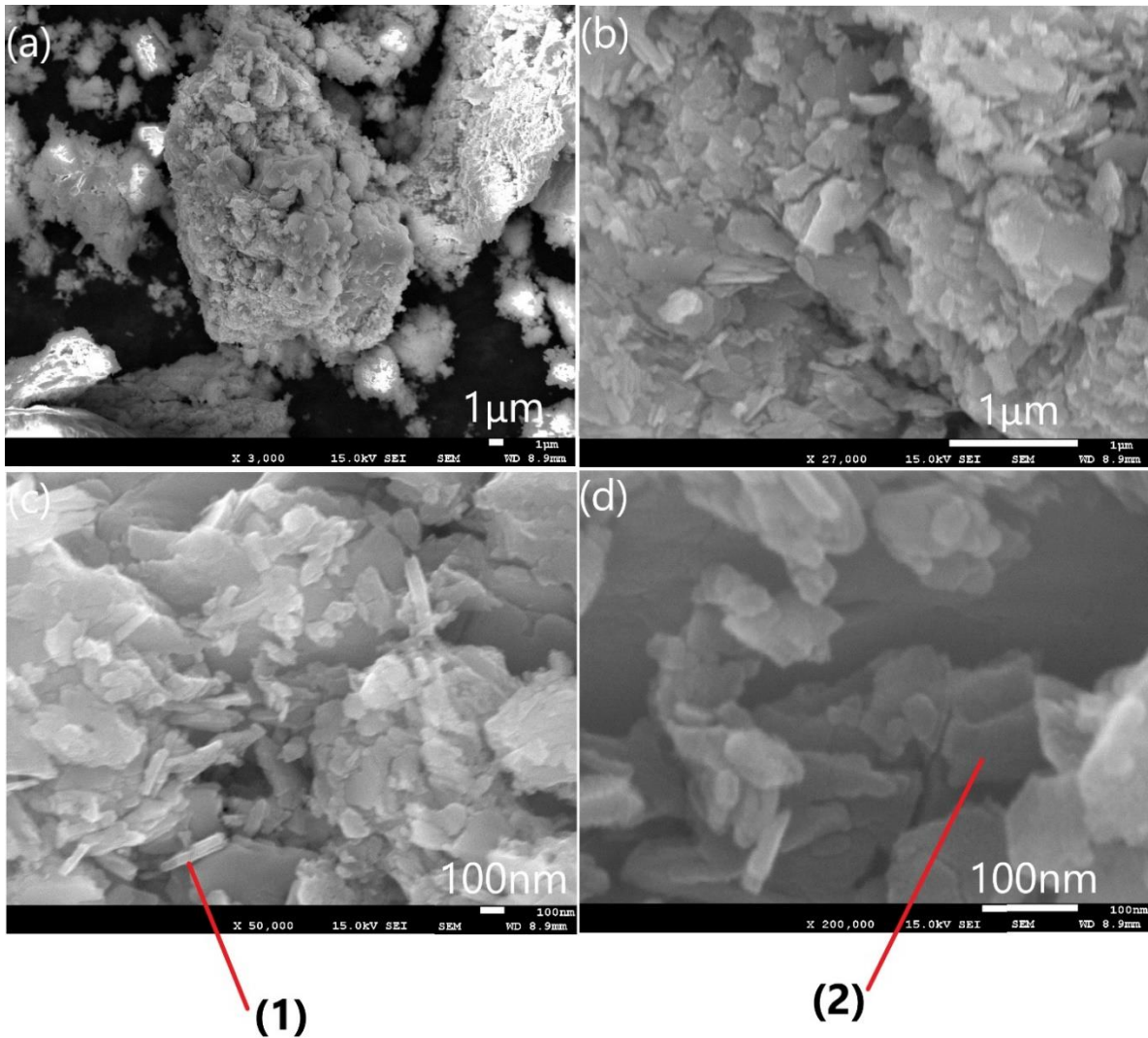


Figure III.23 : Images SEM du mélange Bi-Mo (2 : 3) + PD + 400° plasmasynthétisé avec un grossissement de (a) 3.000x ; (b) 27.000x ; (c) 50.000x ; (d) 200.000x ; (1) particule en forme de tube ; (2) particule en forme de feuillet

III.B.ii.1.4. Tests catalytiques :

Les précipités Bi-Mo + PD + 400° en différents ratios ont été testés afin de comparer leur efficacité à convertir le propène à une température fixe de 425°C. La droite de conversion en fonction du temps de réaction est représentée à la figure III.24.

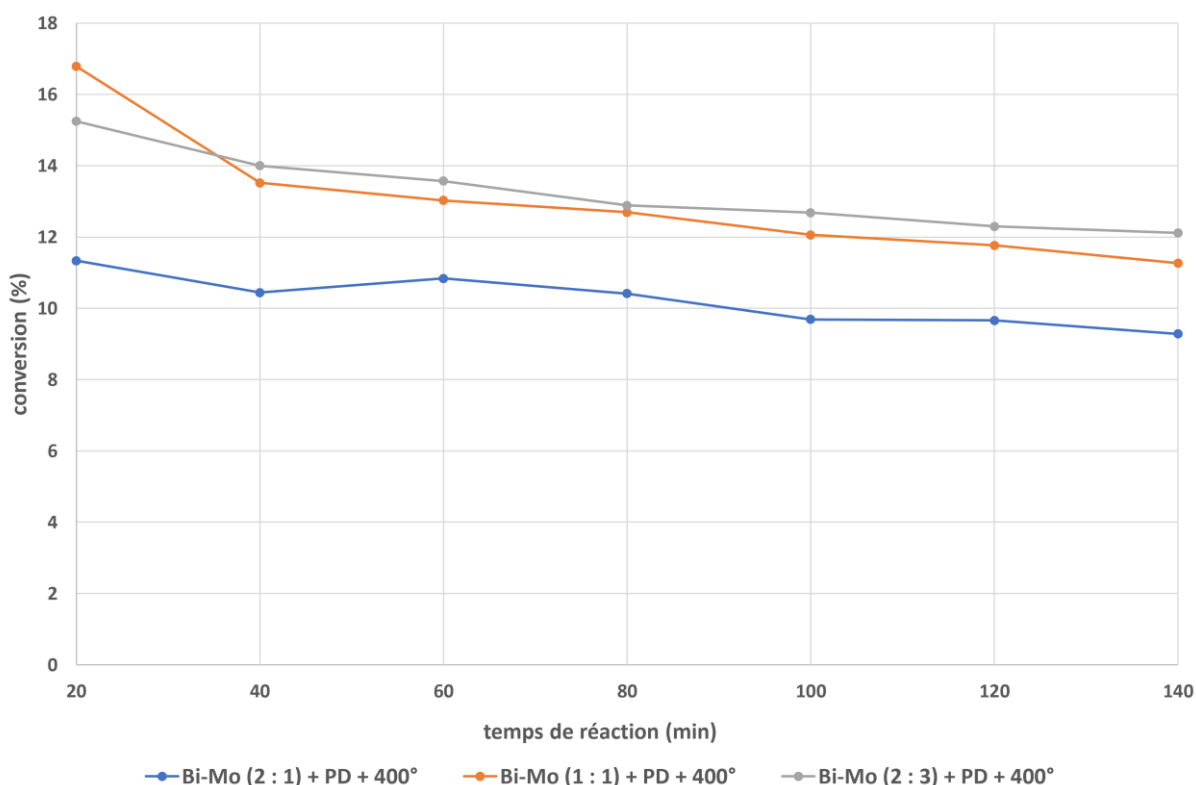


Figure III.24 : Evolution de la conversion du propène à 425°C avec le temps de réaction pour différents catalyseurs du type Bi-Mo + PD + 400° plasmasynthétisés

En début de réaction, l'échantillon Bi-Mo (1 : 1) + PD est le plus efficace, avec une conversion de 17%. A l'inverse, l'échantillon Bi-Mo (2 : 1) + PD est toujours le moins efficace.

Ensuite, entre 40 et 140 min de réaction, les 3 échantillons ont une conversion assez stable. Sur ce plateau, le catalyseur Bi-Mo (2 : 1) + PD a une conversion moyenne de 10%, Bi-Mo (1 : 1) + PD de 12% et Bi-Mo (2 : 3) + PD de 13%.

Enfin, aucun des 3 catalyseurs testé n'a formé de coke puisque la masse de ceux-ci est identique avant et après test catalytique.

III.B.ii.2. Discussion:

III.B.ii.2.1. Les précipités formés sont-ils des oxydes mixtes ?

L'analyse DRX des solides obtenus pour les différents ratios de Bi-Mo suggère que des oxydes mixtes ont bien été formés. Cependant, lorsque l'on calcule le rapport Bi/Mo par XPS, celui-ci ne concorde jamais avec le ratio engagé. Ceci est dû au fait que le précipité formé pour chaque ratio contient, au minimum 2 types de phases cristallines (figure III.20). Néanmoins, il est possible de voir si ces rapports Bi/Mo mesurés en XPS correspondent aux phases identifiées par DRX. Pour se faire, une analyse semi-quantitative par DRX doit d'abord être effectuée afin de quantifier la présence de chaque phase dans les différents échantillons. Un tel type d'analyse est effectué à partir de 2 hypothèses : toutes les phases de l'échantillon sont cristallines et détectées et les largeurs à mi-hauteur de chaque phase sont à peu près équivalentes. Le calcul

se fait en comparant les intensités des pics d'une phase dans le mélange avec les intensités des pics de cette phase pure (via la fiche PDF de la base de données). [80] En faisant cela, on observe que le rapport Bi/Mo trouvés par XPS et DRX sont assez similaires. Ceci signifie que les phases identifiées par DRX sont bien celles présentes dans les échantillons (tableau III.16). Les légères différences tout de même observées proviennent peut-être du fait qu'une des 2 phases d'un même échantillon s'est plus développée lors de la PD et est donc plus en surface du solide. L'échantillon Bi-Mo (2 : 1) a des rapports XPS et DRX qui concordent moins que ceux des 2 autres échantillons probablement à cause de la présence de la phase à base de Bi non identifiée.

Tableau III.16 : Comparaison du rapport Bi/Mo + PD + 400° trouvé par DRX avec celui calculé par XPS

Ratio engagé Bi-Mo	Bi/Mo par DRX	Bi/Mo par XPS
(2 : 1)	1,2 (25-35% de Bi ₂ MoO ₆ + 65-75% de Bi ₂ Mo ₂ O ₉)	1,6
(1 : 1)	1 (45-55% de Bi ₂ MoO ₆ + 45-55% de Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂)	1,1
(2 : 3)	0,6 (10-15% de MoO ₃ + 85-90% Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂)	0,4

D'autres informations peuvent également être déduites à l'aide des pics de Mo 3d et Bi 4f obtenus par XPS (figure III.22).

Premièrement, les shifts observés entre les échantillons de différents ratios prouvent que les atomes présents dans ces solides possèdent des environnements chimiques différents. Divers types d'oxydes ont donc bien été formés pour chaque ratio.

Deuxièmement, le shift présent entre des échantillons de même ratio mais ayant subi ou non une PD peut être expliqué par le fait que certaines phases se développent préférentiellement lors de la PD. Ceci peut être également confirmé par DRX puisque, même si les diffractogrammes avec et sans PD sont fort semblables, certaines phases sont tout de même plus visibles après PD qu'avant.

Troisièmement, ni les pics de Mo, ni ceux de Bi n'ont tendance à se dédoubler. Ce dédoublement signifierait que le solide possède différents éléments où les atomes Bi et Mo porteraient un EO différent. Or, ici, étant donné la position de ces pics et la non-décomposition de ceux-ci, les phases semblent toutes être composées de Bi(+III) et Mo(+IV). [81]–[84]

Dernièrement, dans l'article de E. Godard et al., la présence du Mo (+V) dans un oxyde mixte de Bi-Mo par XPS a été mise en avant. [81] En effet, les pics Mo 3d obtenus pour un solide du type Bi₂MoO₆ sont légèrement plus larges lorsque le molybdène est également présent sous forme Mo(+V). Or, dans notre cas, le pic de Mo 3d pour Bi-Mo (2 : 1) sans PD est plus large que celui des autres échantillons. Par DRX, ce ratio a été identifié comme contenant 3

phases : celle obtenue au départ de la solution de Bi seul calciné plasmasynthétisée mais non identifiée, Bi_2MoO_6 et $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Or, aucun de ces 2 oxydes mixtes, pour compenser les charges des autres atomes présents, ne peut posséder du molybdène dans un EO +V. Cela signifie que, dans ce solide, certains atomes de molybdène ne se sont pas totalement oxydés en +VI et sont restés en +V. Cela peut être dû à une calcination effectuée avec un gaz pas suffisamment oxydant ou à un appauvrissement d'une phase en oxygène compensée par un changement d'EO du métal en une valeur plus basse que celle normalement attendue.

On peut aussi comparer les images MEB de l'échantillon Bi-Mo (2 : 3) + PD + 400° avec certaines trouvées dans la littérature (figure III.23). En regardant l'image d'un mélange d'oxyde mixte de Bi-Mo prise par X. Wu et al., on remarque que les particules en feuillets, qu'ils ont identifiés comme étant du Bi_2MoO_6 , ressemblent fortement à celles trouvées dans notre échantillon (figure III.25). [85] De même, du MoO_3 , synthétisé par T. Nagyné Kovacs et al. par décomposition thermique sous air du $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, possède la même structure que nos particules en feuillets (figure III.25). [14] De fait, par MEB, les particules de notre échantillon peuvent aussi bien être assimilées à un oxyde mixte de Bi-Mo qu'à un oxyde simple de MoO_3 , tous les 2 identifiés par DRX dans cet échantillon. De plus, le fait que les cristaux obtenus dans les échantillons plasmasynthétisés soient sous forme de feuillets est une caractéristique intéressante puisque, normalement, pour que ces types de cristaux puissent se développer, les conditions de synthèses doivent être exigeantes (forte présence d' O_2 , calcination à haute température et/ou pendant longtemps, ...). [14], [86] Or, ici, les conditions appliquées sont relativement « classiques » (calcination sous air et à température non « extrêmes ») et celles-ci semblent tout de même être favorables au développement de ces cristaux en forme de feuillets.

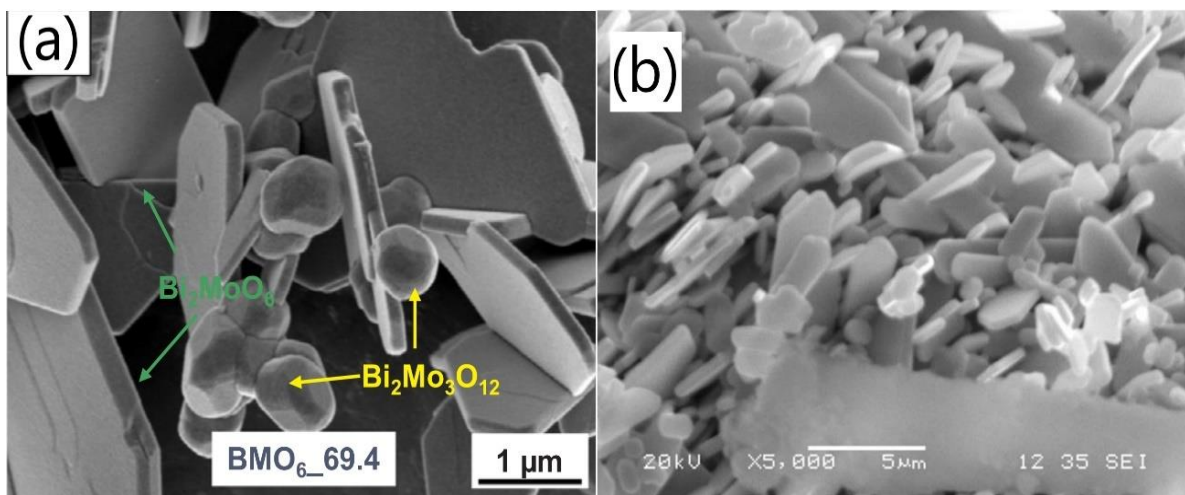


Figure III.25 : Images MEB (a) d'un échantillon de mélange d'oxydes mixtes de Bi-Mo [85] (b) de MoO_3 [14]

Parmi ces résultats, il est également intéressant de remarquer qu'une des phases formées est du $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Dans ce solide, pour compenser les 24 charges négatives amenées par l'oxygène, le bismuth est obligatoirement à un EO +III et le molybdène à +VI. Or, ces 2 éléments sont déjà à ces EO dans les précurseurs utilisés ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ et $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$). De fait, un précipité a été formé en grande quantité et sans difficulté sans nécessairement devoir changer son EO, et donc

sans devoir faire une réaction d'oxydo-réduction. Ceci permet de revenir à l'hypothèse posée dans la partie « oxydes simples » (section III.A.2.1) stipulant qu'il était peut-être nécessaire qu'un changement d'EO se fasse pour qu'un précipité se forme. Avec les résultats obtenus pour le Bi-Mo, on peut donc affirmer que ceci n'est pas le cas.

III.B.ii.2.2. Les précipités formés sont-ils catalytiquement actifs ?

Concernant l'activité catalytique des oxydes mixtes de Bi-Mo plasmasynthétisés, le catalyseur le plus actif, soit le Bi-Mo (1 : 1) + PD + 400°C, atteint une conversion du propène de 17% à 425°C. Dans l'article de Farin et al., l'oxyde mixte de Bi-Mo du même ratio est, lui aussi, le plus actif et sa conversion, testée dans des conditions similaires, atteint de l'ordre de 25%. [53] Cette valeur est supérieure à celle obtenue pour le catalyseur plasmasynthétisé. Cependant, si l'on compare la conversion de l'échantillon Bi-Mo (2 : 3) + PD + 400 (12%) avec celle de l'oxyde mixte de même ratio dans cet article, on s'aperçoit que leurs valeurs sont semblables (12%). [53]

Parmi les phases plasmasynthétisées, celles provenant de l'échantillon Bi-Mo (1 : 1) + PD, à savoir Bi_2MoO_6 et $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, sont les plus actives catalytiquement. Cependant, pour comprendre la raison exacte de cette activité, une analyse de sa texture est nécessaire. Une analyse de physisorption d'azote devrait donc être effectuée afin de voir si cet échantillon possède la plus haute surface spécifique, ce qui expliquerait dès lors cette forte activité. Cependant, à cause de la fermeture prématurée du laboratoire due à la crise du COVID-19, ces mesures n'ont pas pu être effectuées.

III.B.ii.3. Conclusion de la partie oxydes mixtes de Bismuth-Molybdène :

Des oxydes mixtes de Bismuth-Molybdène de divers ratios ont pu être synthétisés par plasma glidarc. Les caractérisations effectuées pour ceux-ci suggèrent que les phases synthétisées ne sont pas pures et que plusieurs types d'oxydes sont synthétisés pour chaque ratio testé.

Ces oxydes mixtes présentent tous une activité catalytique avec une conversion du propène d'au moins 9% pendant 140min de réaction. Le catalyseur le plus actif est celui préparé au départ du mélange des précurseurs $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en ratio (2 : 3) avec une post décharge qui possède une conversion du propène de 17%. Ces oxydes mixtes plasmasynthétisés ne sont cependant pas aussi actifs que certains catalyseurs synthétisés par d'autres méthodes, telles que la combustion de solution. Néanmoins, leur activité, légèrement inférieure à ceux-ci, laisse penser qu'en optimisant les paramètres de synthèse (séchage, calcination, temps d'exposition au plasma glidarc, température et temps de PD, ...), il serait possible de les rendre tout aussi, voire plus, performants que des oxydes mixtes synthétisés par d'autres méthodes.

IV. Conclusion

IV.1. Conclusion générale :

L'utilisation du plasma glidarc pour la synthèse d'oxydes simples et mixtes s'est avérée concluante dans les 2 cas. Cependant, cette méthode ne fonctionne pas à partir de tous types de précurseurs dans les conditions étudiées dans ce mémoire, à savoir, en milieu aqueux, avec maximum 1h d'exposition au plasma glidarc, avec un gaz plasmagène de type air humide, avec ou sans post-décharge (PD) de 3h à 100°C et sans ajout d'éléments autres que les précurseurs dans la solution de départ. Des hypothèses pouvant expliquer pourquoi seuls certains précurseurs réagissent par plasma glidarc pour former un précipité ont été posées. Certaines semblent plus probables que d'autres. Parmi celles-ci, nous pouvons citer l'acidification du milieu lors de l'exposition qui rendrait le milieu trop acide pour permettre à certains oxydes/hydroxydes de s'y former et également la nécessité d'une plus forte concentration en espèces radicalaires OH° et NO° pour permettre la réaction.

Les différents résultats obtenus selon les conditions appliquées après exposition au plasma glidarc (PD et calcination) suggèrent qu'il est possible de synthétiser des catalyseurs variés simplement en optimisant ces 2 facteurs (durée, température et type d'atmosphère (sous air, O_2 , N_2 , inertes, vide, ...)). De fait, en plus de ces paramètres, il est sûrement possible d'en optimiser d'autres tels que le temps d'exposition à la décharge, la présence d'autres espèces en solution, ...

Un résultat très intéressant obtenu pour le mélange de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ suggère que la présence d'acétate de Mn peut avoir un effet bénéfique sur la précipitation de certains précurseurs ayant des difficultés à précipiter seuls. Ceci ouvre la porte sur l'idée que la présence de certains types d'espèces en solution pourrait favoriser la synthèse de divers catalyseurs par plasma glidarc. Des hypothèses sur l'effet de ce $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été énoncées, telles qu'un effet catalytique ou le piégeage d'espèces inhibitrices présentes dans le milieu par l'acétate. Ces hypothèses devant être confirmées à l'aide d'expériences supplémentaires.

Parmi les oxydes simples et mixtes qui ont pu être synthétisés par plasma glidarc, chacun présente un intérêt catalytique. Pour les oxydes simples, pour l'oxydation du benzène, dans les conditions catalytiques utilisées, tous possèdent une conversion de 100% en dessous de 300°C. Certains d'entre eux possèdent même une T50 plus basse que d'autres catalyseurs synthétisés au laboratoire et considérés comme intéressants pour cette application. Pour les oxydes mixtes, pour l'oxydation du propène, les catalyseurs plasmasynthétisés possèdent une activité similaire à ceux du même type, synthétisés par une autre méthode (combustion de solution). Ceci suggère que la synthèse par plasma glidarc de catalyseurs possédant une activité catalytique similaire voire supérieure à celle de ceux synthétisés par d'autres méthodes est réellement possible.

Le plasma glidarc est donc une méthode prometteuse pour la synthèse de catalyseurs. Bien que mal comprise, aussi bien par son fonctionnement que par ses potentialités, celle-ci génère des résultats intéressants qui suggèrent qu'une étude approfondie de cette technique, visant à

comprendre plus en profondeur son fonctionnement, permettrait de synthétiser divers types de catalyseurs aux propriétés variées simplement en optimisant tous les paramètres de synthèse en adéquation avec le précurseur utilisé.

IV.2. Perspectives :

Comme dit dans le point précédent (section IV.1), plusieurs paramètres de synthèse ont un impact différent sur le catalyseur final synthétisé. Il serait donc intéressant d'étudier l'impact de chacun d'entre eux et d'également les optimiser.

- L'effet de la PD peut être étudié plus en détails et être optimisé en :
 - Regardant si les espèces créées en PD sont nécessaires à la cristallisation du fer. Pour se faire, il s'agirait de récupérer le précipité formé après exposition au glidarc, le filtrer directement et le remettre ensuite en solution. Si le précipité ainsi formé est cristallisé, on saura que seule la maturation se passe en PD et que donc les espèces présentes ne jouent pas de rôle.
 - Faisant varier la température et/ou le temps de PD afin de former le catalyseur désiré tout en limitant l'énergie à apporter et/ou le temps nécessaire pour qu'il soit formé.
 - Exploitant les images de microscopie électronique à balayage (MEB) et les résultats de la physisorption d'azote de différents précipités avec et sans PD afin de voir l'effet de celle-ci sur la morphologie et les propriétés texturales des catalyseurs synthétisés.
 - Comparant les performances catalytiques de différents catalyseurs ayant subi ou non une PD et voir l'effet de celle-ci sur leur activité.
- L'impact des conditions de séchage et de calcination peuvent être étudiées et optimisées en testant différentes durées, températures et conditions (sous air, O₂, N₂, inertes ou sous vide) et en étudiant l'effet de celles-ci sur le solide formé. En effet, par exemple, l'aspect gélatineux des précipités Bi-Mo formés avec PD, est très différent de celui habituellement obtenu pour les oxydes simples synthétisés par plasma. Il serait donc intéressant de trouver une méthode de séchage plus adaptée à ce genre de solides afin de voir si cela impacterait sa morphologie (en faisant des analyses MEB et de physisorption d'azote) et son activité catalytique.

Nous avons également constaté l'effet de l'acétate de manganèse sur la cristallisation du FeOOH. Cependant, il serait intéressant de comprendre son action via différentes expériences :

- L'hypothèse stipulant que le MnO₂ se redissout suite à la formation de H₂SO₄ lors de la synthèse du FeOOH à partir de (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O (section III.B.i.2.1) peut être étudiée en mesurant le pH d'une solution de Mn(CH₃COO)₃.2H₂O seule à différents moments lors de la synthèse du MnO₂. Ensuite, il s'agirait de comparer ce pH avec celui d'un mélange de ces 2 précurseurs également à différents moments

lors de l'exposition. Si le pH de cette dernière solution avait tendance à diminuer davantage en présence du précurseur de Fe, cette hypothèse serait confirmée.

- Les précipités obtenus avec les mélanges Mn-Al, Mn-Bi, Mn-Co et Mn-Fe (section III.B.i.2.1) doivent être caractérisés par une analyse élémentaire telle que l'XPS et/ou l'EDX afin de vérifier si de l'Al, Bi, Co et Fe est présent dans chacun de ces précipités et ainsi comprendre si l'acétate de manganèse exerce réellement un effet catalytique sur la précipitation de certains composés.
- Il serait également intéressant de voir si l'élément favorisant la cristallisation du FeOOH est le Mn(CH₃COO)₃ ou uniquement l'ion acétate. Refaire l'expérience en mélangeant le précurseur de fer avec un autre type d'acétate serait un moyen de le vérifier. En effet, si la cristallisation du FeOOH était également observée dans ces conditions, alors la conclusion serait que seul l'ion acétate joue un rôle déterminant.
- L'effet de cet acétate sur les propriétés du FeOOH synthétisé en sa présence pourrait également être mieux étudié. Produire des images MEB, des analyses de physisorption d'azote et un test catalytique avec le mélange Mn-Fe (75 : 25) sans PD + 400° serait un moyen de vérifier si cet acétate a également un effet bénéfique sur les propriétés du Fe₂O₃ synthétisé ou si celui-ci ne sert qu'à favoriser sa cristallisation. Il serait également intéressant de comparer ces résultats avec ceux d'un Fe₂O₃ synthétisé seul par plasma glidarc afin de voir si ces 2 Fe₂O₃ présentent des différences marquantes.

Concernant le précipité non-identifié plasmasynthétisé à l'aide du précurseur de bismuth et calciné, plusieurs analyses seraient intéressantes :

- Effectuer une analyse élémentaire de ce précipité par XPS et/ou EDX afin d'identifier ce composé.
- Générer des images MEB pour étudier sa morphologie et voir si celui-ci s'apparente à des nano-feuilles de BiO.
- Tester les performances de ce précipité afin de voir s'il possède un intérêt catalytique.
- Dissoudre le précurseur dans une solution de pH approximativement égal à celui de la solution exposée au plasma (≈ 2) et observer si un précipité est obtenu. Dans ce cas, il s'agirait de filtrer ce précipité, le sécher et le calciner dans des conditions identiques à celui plasmasynthétisé puis de l'analyser en DRX pour voir si ces 2 précipités sont identiques. Dans l'affirmative, il faudrait comparer également leurs analyses MEB, de physisorption d'azote et leur activité catalytique. Ceci permettrait de voir si passer par le plasma glidarc pour synthétiser ce précipité est réellement nécessaire.

Pour les différents précipités obtenus à l'aide des mélanges Bi-Mo, il serait également intéressant de s'attarder sur leur :

- Sélectivité en acroléine lors de l'oxydation partielle du propène.

- Propriétés morphologiques et texturales (par MEB et physisorption d'azote) et leurs activités catalytiques pour les échantillons avec et sans PD afin d'observer si ceux-ci possèdent des différences notables.

Les hypothèses relatives à la non-précipitation de certains précurseurs dans les conditions « classiques » de synthèse utilisées dans ce mémoire pourraient être investiguées de différentes manières (section III.A.2.1) :

- Concernant l'hypothèse de l'acidification du milieu, il peut être intéressant d'exposer un précurseur n'étant pas capable de générer un oxyde à pH acide en stabilisant le pH du milieu exposé au plasma à une valeur où l'oxyde synthétisé est stable. Pour ce faire, nous pourrions avoir recours à des solutions tampons capables de résister au plasma, comme celles évoquées par D. Moussa et al. [43]
- Afin de comprendre l'impact de l'étape d'oxydation initial du précurseur sur sa capacité à précipiter, il serait intéressant d'exposer un précurseur de Mn +VII ou Mn +III autres que le KMnO_4 et que le $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et un précurseur de Fe +II autre que le sel de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et observer si ces précurseurs donnent également un précipité. En outre, si l'on parvient à trouver un précurseur de fer capable de précipiter mais ne contenant pas de soufre, ceci permettrait de clarifier et affiner les interprétations des analyses XPS et EDX.
- Pour vérifier l'hypothèse stipulant que la quantité en NO° et OH° n'est pas suffisante pour que des réactions à partir de certains types de précurseurs se produisent, il faudrait augmenter la quantité de ces espèces générées par plasma en augmentant le voltage et observer si un précipité est obtenu dans ces conditions. [37]

Enfin, après avoir vérifié ces hypothèses, il serait également intéressant de tester la synthèse des oxydes et hydroxydes métalliques simples et mixtes à partir d'autres précurseurs.

Il serait également intéressant d'améliorer l'efficacité de récupération du solide précipité en changeant d'opération unitaire. En effet, cette étape de récupération constitue en une filtration sur un filtre qualitatif. Cependant, étant donné l'ordre de grandeur des particules de ce précipité, une grosse quantité de celles-ci est perdue par leur passage au travers du filtre. De fait, passer plutôt par une étape de centrifugation pourrait être un moyen d'optimiser le procédé de synthèse.

V. Bibliographie :

- [1] D. Humphry, « Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures, with an account of a method of preserving a continued light in mixtures of inflammable gases and air without flame », *Royal Society*, vol. 107, p. 77-85, 1817, doi: <https://doi.org/10.1098/rstl.1817.0009>.
- [2] J. M. Thomas et W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, vol. 101. Weinheim: VCH, 1997.
- [3] E. M. Gaigneaux, « Principes de catalyse hétérogène ». Document non publié, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, 2019.
- [4] D. Kolb, « Catalysis », *Journal of Chemical Education*, vol. 56, n° 11, p. 743-747, 1979.
- [5] L. Lerner, « 7 things you may not know about catalysis », *Argonne National Laboratory*, 2011. <https://www.anl.gov/article/7-things-you-may-not-know-about-catalysis> (consulté le avr. 15, 2020).
- [6] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in catalysis : an introduction*, 2^e éd. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- [7] J. Védrine, « Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides », *Catalysts*, vol. 7, n° 11, p. 341, 2017, doi: 10.3390/catal7110341.
- [8] J. F. Lepage, *Catalyse de contact : conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels*. Paris: Technip, 1978.
- [9] G. J. Hutchings et J. C. Védrine, « Heterogeneous Catalyst Preparation », in *Basic Principles in Applied Catalysis*, vol. 75, M. Baerns, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004, p. 215-258.
- [10] C. Perego et P. Villa, « Catalyst preparation methods », *Catalysis Today*, vol. 34, n° 3-4, p. 281-305, févr. 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(96)00055-7.
- [11] X. Carrier, S. Royer, et E. Marceau, « Synthesis of metal oxide catalysts », in *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, 2018, p. 43-103.
- [12] F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 2^e éd. Interscience, 1966.
- [13] A. Styskalik, D. Skoda, C. Barnes, et J. Pinkas, « The Power of Non-Hydrolytic Sol-Gel Chemistry: A Review », *Catalysts*, vol. 7, n° 6, p. 168, 2017, doi: 10.3390/catal7060168.
- [14] T. N. Kovács, D. Hunyadi, A. L. A. de Lucena, et I. M. Szilágyi, « Thermal decomposition of ammonium molybdates », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 124, n° 2, p. 1013-1021, 2016, doi: 10.1007/s10973-015-5201-0.
- [15] R. J. Goldston et P. H. Rutherford, *Introduction to plasma physics*. Bristol, UK ; Philadelphia: Institute of Physics Pub, 1995.
- [16] I. Langmuir, « Oscillations in ionized gases », *Physics*, vol. 14, p. 627-637, 1928.
- [17] A. Fridman, *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, 2008.
- [18] A. Doubla, É. B. 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 », *Revue des sciences de l'eau*, vol. 20, n° 3, p. 265-272, 2007, doi: 10.7202/016171ar.
- [19] F. W. Boyom Tatchemo, « Synthèse par plasma d'arc glissant des dioxydes de manganèse MnO₂ : application à la dégradation catalytique de la Tartrazine Jaune dans les eaux usées », Thèse, Université catholique de Louvain, Université de Yaoundé I, Belgique, Cameroun, 2018.
- [20] A. Tiya Djowe, « Adsorbants et catalyseurs à base d'argile préparés par voie plasmachimique pour la dépollution des eaux résiduaires industrielles », Thèse, Université catholique de Louvain, Université de Yaoundé I, Belgique, Cameroun, 2014.

- [21] T.-J. Koyaouili, « Etude des procédés plasmas dans l'élimination des polluants organiques persistants dans les effluents aqueux », Université Pierre et Marie Curie, Université de Yaoundé I, France, Cameroun, 2016.
- [22] A. Czernichowski, « Gliding arc: Applications to engineering and environment control », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, n° 6, 1994, doi: 10.1351/pac199466061301.
- [23] G. Petitpas, J. Rollier, A. Darmon, J. Gonzalezaguilar, R. Metkemeijer, et L. Fulcheri, « A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, n° 14, p. 2848-2867, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.03.026.
- [24] J. C. Whitehead, « Plasma-catalysis: the known knowns, the known unknowns and the unknown unknowns », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, n° 24, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/24/243001.
- [25] 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 Chemistry and Plasma Processing*, vol. 36, n° 2, p. 355-381, 2016, doi: 10.1007/s11090-015-9653-6.
- [26] G. Kamgang-Youbi, J.-M. Herry, M.-N. Bellon-Fontaine, J.-L. Brisset, A. Doubla, et M. Naïtali, « Evidence of Temporal Postdischarge Decontamination of Bacteria by Gliding Electric Discharges: Application to *Hafnia alvei* », *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 73, n° 15, p. 4791-4796, 2007, doi: 10.1128/AEM.00120-07.
- [27] H. Lesueur, A. Czernichowsky, et J. Chapelle, « Dispositif de génération de plasma basse température par formation de décharges électriques glissantes », 2639172.
- [28] J. Cech *et al.*, « Rotating Gliding Arc: Innovative Source for VOC Remediation », *Plasma physics and technology*, vol. 6, n° 2, p. 156-160, 2019, doi: 10.14311/ppt.2019.2.156.
- [29] A. Czernichowski et M. Czernichowski, « Further development of plasma sources : the Glidarc-III », 2005.
- [30] E. B. Tzagou-Sobze, D. Moussa, A. Doubla, E. Hnatiuc, et J.-L. Brisset, « Gliding discharge-induced oxidation of a toxic alkaloid », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, n° 1, p. 446-449, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.066.
- [31] A. Czernichowski *et al.*, « Spectral and Electrical Diagnostics of Gliding Arc », *Acta Physica Polonica A*, vol. 89, n° 5-6, p. 595-603, 1996, doi: 10.12693/APhysPolA.89.595.
- [32] A. Doubla, L. Boubabello, M. Fotso, et J. Brisset, « Plasmachemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure », *Dyes and Pigments*, vol. 77, n° 1, p. 118-124, 2008, doi: 10.1016/j.dyepig.2007.03.016.
- [33] A. El-Zein, M. Talaat, G. El-Aragi, et A. El-Amawy, « Electrical Characteristics of Nonthermal Gliding Arc Discharge Reactor in Argon and Nitrogen Gases », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 44, n° 7, p. 1155-1159, 2016, doi: 10.1109/TPS.2016.2578301.
- [34] M. R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, et A. Addou, « Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂ », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 72, n° 3-4, p. 304-313, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.11.008.
- [35] F. W. B. Tatchemo *et al.*, « Gliding Arc Plasma Synthesis of MnO₂ Nanorods for the Plasma-Catalytic Bleaching of Azoic Amaranth Red Dye », *Topics in Catalysis*, vol. 60, n° 12-14, p. 962-972, 2017, doi: 10.1007/s11244-017-0761-9.
- [36] J. Zhu *et al.*, « Spatiotemporally resolved characteristics of a gliding arc discharge in a turbulent air flow at atmospheric pressure », *Physics of Plasmas*, vol. 24, n° 1, 2017, doi: 10.1063/1.4974266.
- [37] 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 », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, n° 16, p. 5761-5781, 2008, doi: 10.1021/ie701759y.
- [38] R. Burlica, M. J. Kirkpatrick, et B. R. Locke, « Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water », *Journal of Electrostatics*, vol. 64, n° 1, p. 35-43, 2006, doi: 10.1016/j.elstat.2004.12.007.
- [39] B. Benstaali, P. Boubert, B. G. Cheron, A. Addou, et J. L. Brisset, « Density and Rotational Temperature Measurements of the OH° and NO° Radicals Produced by a Gliding Arc in Humid Air », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 22, n° 4, p. 553-571, 2002.
- [40] 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 », *Separation and Purification Technology*, vol. 63, n° 1, p. 30-37, 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2008.03.036.
- [41] A. Tiya-Djowe, S. Laminsi, G. L. Noupeyi, et E. M. Gaigneaux, « Non-thermal plasma synthesis of sea-urchin like α -FeOOH for the catalytic oxidation of Orange II in aqueous solution », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 176-177, p. 99-106, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.03.053.
- [42] A. Tiya-Djowe, E. Acayanka, A. P. Mbouopda, W. Boyom-Tatchemo, S. Laminsi, et E. M. Gaigneaux, « Producing oxide catalysts by exploiting the chemistry of gliding arc atmospheric plasma in humid air », *Catalysis Today*, vol. 334, p. 104-112, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.01.008.
- [43] D. Moussa, H. Vitrac, B. G. Chéron, E. Hnatiuc, A. Addou, et J. L. Brisset, « Acidity control of the oxidation reactions induced by non-thermal plasma treatment of aqueous effluents in pollutant abatement processes », *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 29, n° 2, p. 308-312, 2005, doi: 10.1051/epjap:2004211.
- [44] 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 Science and Technology*, vol. 26, n° 1, 2016, doi: 10.1088/0963-0252/26/1/015003.
- [45] A. Tiya-Djowe, N. Ruth, G. Kamgang-Youbi, E. Acayanka, S. Laminsi, et E. M. Gaigneaux, « FeOx-kaolinite catalysts prepared via a plasma-assisted hydrolytic precipitation approach for Fenton-like reaction », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 255, p. 148-155, 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.07.036.
- [46] F. W. Boyom-Tatchemo, F. Devred, G. Ndiffo-Yemeli, S. Laminsi, et E. M. Gaigneaux, « Plasma-induced redox reactions synthesis of nanosized α -, γ - and δ -MnO₂ catalysts for dye degradation », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 260, p. 118159, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118159.
- [47] E. Acayanka *et al.*, « Plasma-Assisted Synthesis of TiO₂ Nanorods by Gliding Arc Discharge Processing at Atmospheric Pressure for Photocatalytic Applications », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 33, n° 4, p. 725-735, 2013, doi: 10.1007/s11090-013-9455-7.
- [48] A. Tiya-Djowe, M.-A. Dourges, et H. Deleuze, « Tuning the “O” vacancies density in SnO₂ nanocrystals during and after humid air plasma synthesis: implications on the photocatalytic performances under UV light », *Journal of Materials Science*, vol. 55, n° 11, p. 4792-4807, 2020, doi: 10.1007/s10853-019-04335-5.
- [49] E. Acayanka, D. S. kuete, G. Y. Kamgang, S. Nzali, S. Laminsi, et P. T. Ndifon, « Synthesis, Characterization and Photocatalytic Application of TiO₂/SnO₂ Nanocomposite Obtained Under Non-thermal Plasma Condition at Atmospheric Pressure », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 36, n° 3, p. 799-811, 2016, doi: 10.1007/s11090-016-9699-0.

- [50] G. M. El-Aragi, « Gliding Arc Discharge (GAD) Experiment », 2020.
- [51] R. Rich, *Inorganic reactions in water*. Springer, 2007.
- [52] F. Trifirò, « The chemistry of oxidation catalysts based on mixed oxides », *Catalysis Today*, vol. 41, n° 1-3, p. 21-35, 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00035-2.
- [53] B. Farin, A. H. A. Monteverde Videla, S. Specchia, et E. M. Gaigneaux, « Bismuth molybdates prepared by solution combustion synthesis for the partial oxidation of propene », *Catalysis Today*, vol. 257, p. 11-17, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.03.045.
- [54] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing company, 1956.
- [55] D. Henry, N. Eby, J. Goodge, et D. Mogk, « X-ray reflection in accordance with Bragg's Law », *Montana State University*, 2018. https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/BraggsLaw.html (consulté le févr. 16, 2020).
- [56] *The International Centre for Diffraction Data*. 2020.
- [57] J. Goldstein *et al.*, *Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis*, 3^e éd. Springer, 2012.
- [58] F. Bertinchamps, C. Grégoire, et E. M. Gaigneaux, « Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 66, n° 1-2, p. 1-9, 2006, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.02.011.
- [59] G. Descat, E. Etienne, C. Pham, J.-P. Schirmann, et M. Simon, « Method for making acrolein from propylene by redox reaction », C07C 45/28, 47/22, 2000.
- [60] W. Houben, *Methods of Organic Chemistry Vol. E 3, 4th Edition Supplement Aldehydes*, 4^e éd., vol. 3. Georg Thieme Verlag, 2014, p. 234.
- [61] Y. Peng *et al.*, « Hydrophilic K₂Mn₄O₈ Nanoflowers as a Sensitive Photothermal Theragnosis Synergistic Platform for the Ablation of Cancer », *Royal society of chemistry*, p. 101-106, 2018, doi: 10.1039/C7NJ04242F.
- [62] L. Feng *et al.*, « MnO₂ prepared by hydrothermal method and electrochemical performance as anode for lithium-ion battery », *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, n° 1, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-290.
- [63] « Pyrolusite », *mindat.org*. <https://www.mindat.org/min-3318.html#autoanchor20> (consulté le mars 21, 2020).
- [64] P. Zhao, M. R. Johnson, S. K. Roberts, et M. Zavarin, « Np and Pu Sorption to Manganese Oxide Minerals », Lawrence Livermore National Laboratory, USA, UCRL-TR-214984, 883729, 2005. doi: 10.2172/883729.
- [65] B. Benstaali, D. Moussa, A. Addou, et J.-L. Brisset, « Plasma treatment of aqueous solutes: Some chemical properties of a gliding arc in humid air », *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 4, n° 2, p. 171-179, 1998, doi: 10.1051/epjap:1998258.
- [66] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, vol. 13. Texas, Bruxelles: National association of corrosion engineers, Cebelcor, 1967.
- [67] J. Yang, J. Dong, et W. Ke, « Effects of SO₄²⁻ and Cl⁻ on active/passive corrosion behaviors of low carbon steel in deaerated bicarbonate solution », *Acta metallurgica sinica*, vol. 47, n° 10, p. 1321-1326, 2011.
- [68] P. Rouxhet et C. Dupont, « les réactions d'oxydo-réduction ». Document non publié, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, 2006.
- [69] N. Han *et al.*, « Ultrathin bismuth nanosheets from in situ topotactic transformation for selective electrocatalytic CO₂ reduction to formate », *Nature Communications*, vol. 9, n° 1, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03712-z.

- [70] C. Liu et X. Wang, « Room temperature synthesis of $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ and $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ ultrathin nanosheets with a high visible light photocatalytic performance », *Dalton Transactions*, vol. 45, n° 18, p. 7720-7727, 2016, doi: 10.1039/C6DT00530F.
- [71] « Rayon ionique », *les éléments chimiques*, 2012. <https://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques/rayon-ionique> (consulté le avr. 06, 2020).
- [72] S. Lesturgez, « Propriétés redox de manganites à valence modulée de structure bi ou tridimensionnelle », Thèse, Université de Bordeaux, Bordeaux, 2015.
- [73] Miftahul Khoiroh, D. Mardiana, Brawijaya University, A. Sabarudin, Brawijaya University, et B. Ismuyanto, « Synthesis of Hematite Pigments ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) by Thermal Transformations of FeOOH », *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, vol. 2, n° 1, p. 27-34, 2013, doi: 10.21776/ub.jpacr.2013.002.01.120.
- [74] W. M. Dose et S. W. Donne, « Kinetic analysis of gamma- MnO_2 thermal treatment », *Thermal analysis calorimetry*, n° 105, p. 113-122, 2011, doi: 10.1007/s10973-011-1445-5.
- [75] R. Delaigle, D. P. Debecker, F. Bertinchamps, et E. M. Gaigneaux, « Revisiting the Behaviour of Vanadia-Based Catalysts in the Abatement of (Chloro)-Aromatic Pollutants: Towards an Integrated Understanding », *Topics in Catalysis*, vol. 52, n° 5, p. 501-516, 2009, doi: 10.1007/s11244-009-9181-9.
- [76] « XPS Interpretation of Sulfur », *Thermo scientific XPS*, 2020. <https://xpssimplified.com/elements/sulfur.php> (consulté le mars 23, 2020).
- [77] C. Mohan, *A guide for the preparation and use of buffers in biological systems*. Darmstadt, Germany: Merck, 2003.
- [78] « XPS Interpretation of Iron », *Thermo scientific XPS*, 2020. <https://xpssimplified.com/elements/iron.php> (consulté le avr. 13, 2020).
- [79] S. J. Mohammad et F. A. Rasin, « Nano-Structured iron oxide/manganese oxide Synthesized by Co- precipitation method », *Iraqi Journal of Science*, p. 106-111, 2016.
- [80] Bruker, *Diffraction-Eva-User Manual*. Bruker.
- [81] E. Godard, E. M. Gaigneaux, P. Ruiz, et B. Delmon, « New insights in the understanding of the behaviour and performances of bismuth molybdate catalysts in the oxygen-assisted dehydration of 2-butanol », *Catalysis Today*, vol. 61, n° 1-4, p. 279-285, 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00384-9.
- [82] F. Xie, W. C. H. Choy, C. Wang, X. Li, S. Zhang, et J. Hou, « Low-Temperature Solution-Processed Hydrogen Molybdenum and Vanadium Bronzes for an Efficient Hole-Transport Layer in Organic Electronics », *Advanced Materials*, vol. 25, n° 14, p. 2051-2055, 2013, doi: 10.1002/adma.201204425.
- [83] R. Zalecki, W. M. Woch, M. Kowalik, A. Kołodziejczyk, et G. Gritzner, « Bismuth Valence in a $\text{Tl}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ Superconductor from X-Ray Photoemission Spectroscopy », *Acta Physica Polonica A*, vol. 118, n° 2, p. 393-395, 2010, doi: 10.12693/APhysPolA.118.393.
- [84] J. Baltrusaitis *et al.*, « Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model », *Applied Surface Science*, vol. 326, p. 151-161, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.077.
- [85] X. Wu *et al.*, « Construction of a $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{:Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ heterojunction for efficient photocatalytic oxygen evolution », *Chemical Engineering Journal*, vol. 353, p. 636-644, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.07.149.
- [86] E. M. Gaigneaux, P. Ruiz, et B. Delmon, « Further on the mechanism of the synergy between MoO_3 and $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ in the selective oxidation of isobutene to methacrolein : reconstruction of MoO_3 via spillover oxygen », *Catalysis Today*, vol. 32, p. 37-46, 1996.

VI. Annexes :

1. Diagramme de Pourbaix du système aluminium-eau : [66]

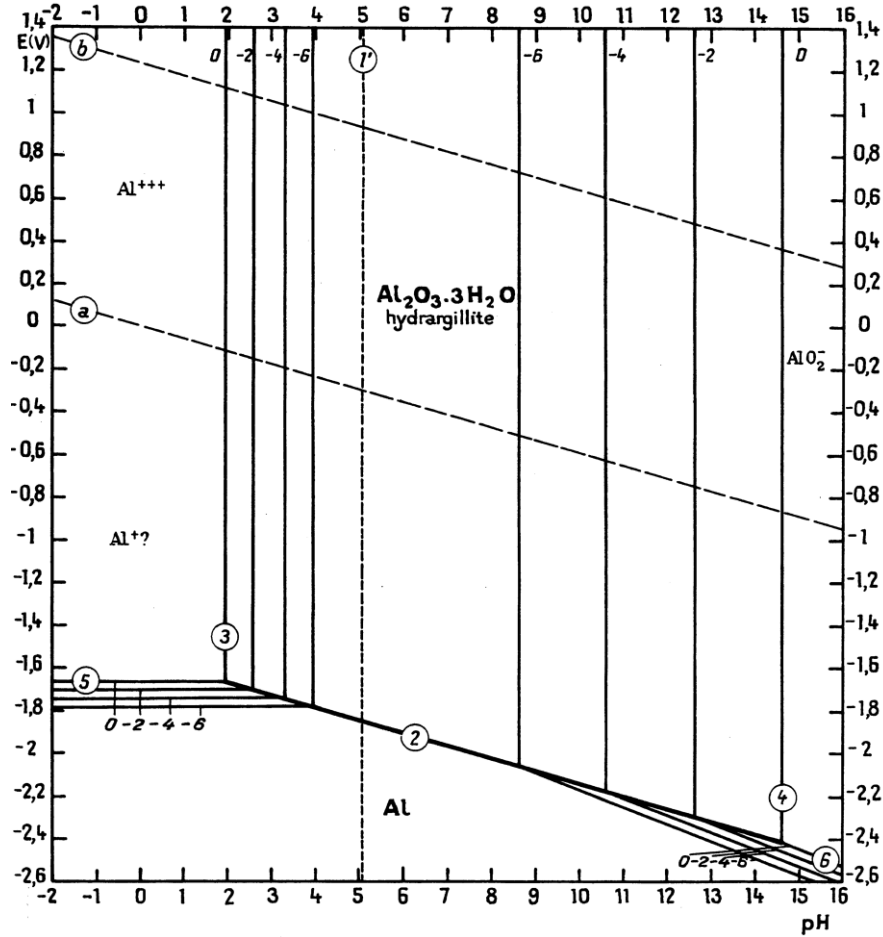
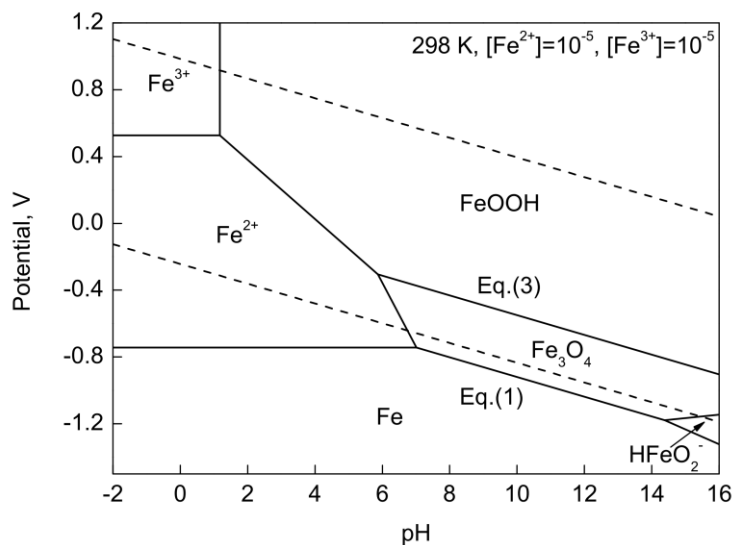


FIG. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system aluminium-water, at 25°C.

2. Diagramme de Pourbaix du système fer-eau : [67]



4. Diagramme de Pourbaix du système bismuth-eau : [66]

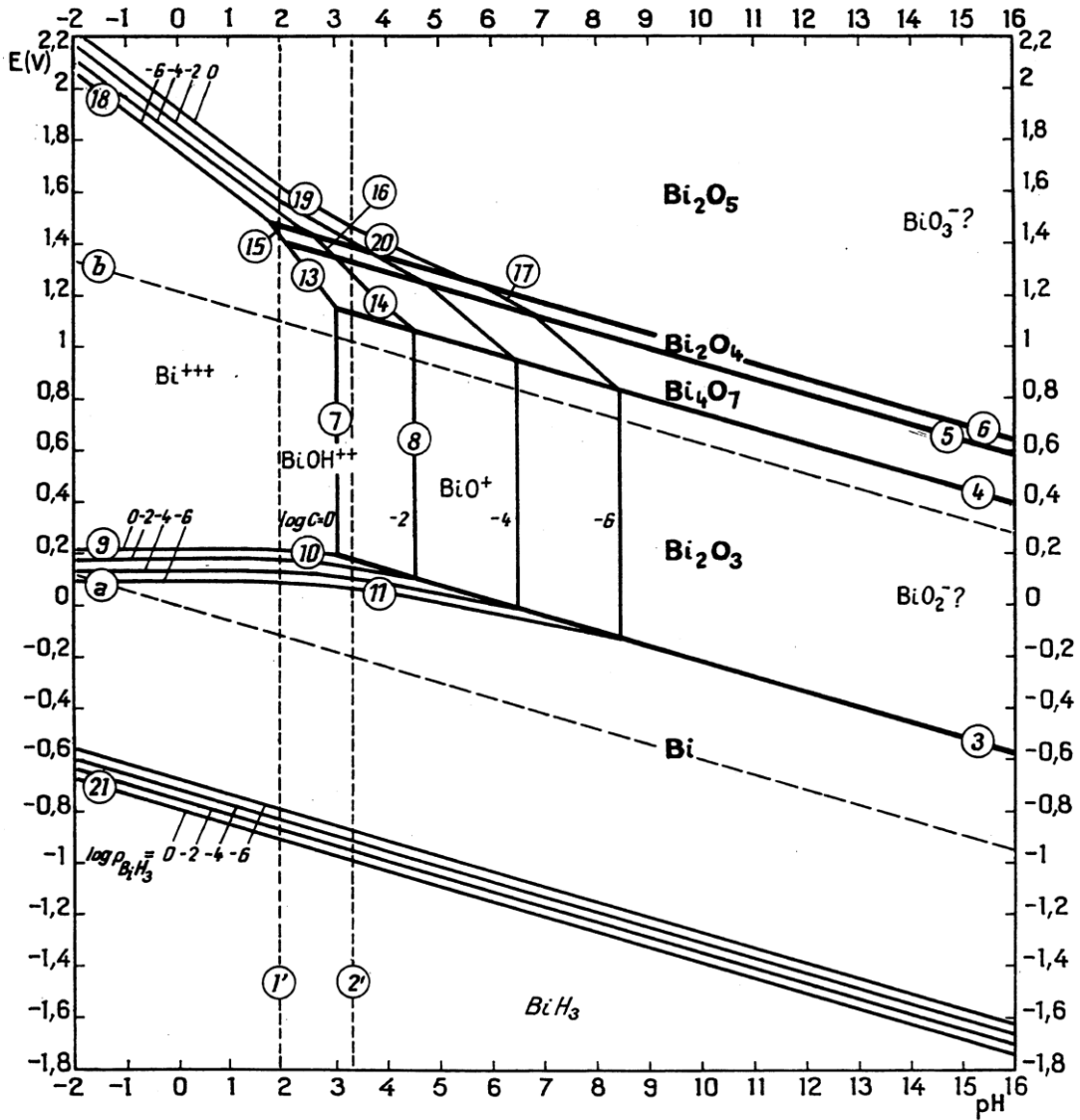


FIG. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system bismuth-water, at 25°C.

5. Diagramme de Pourbaix du système Co-eau : [66]

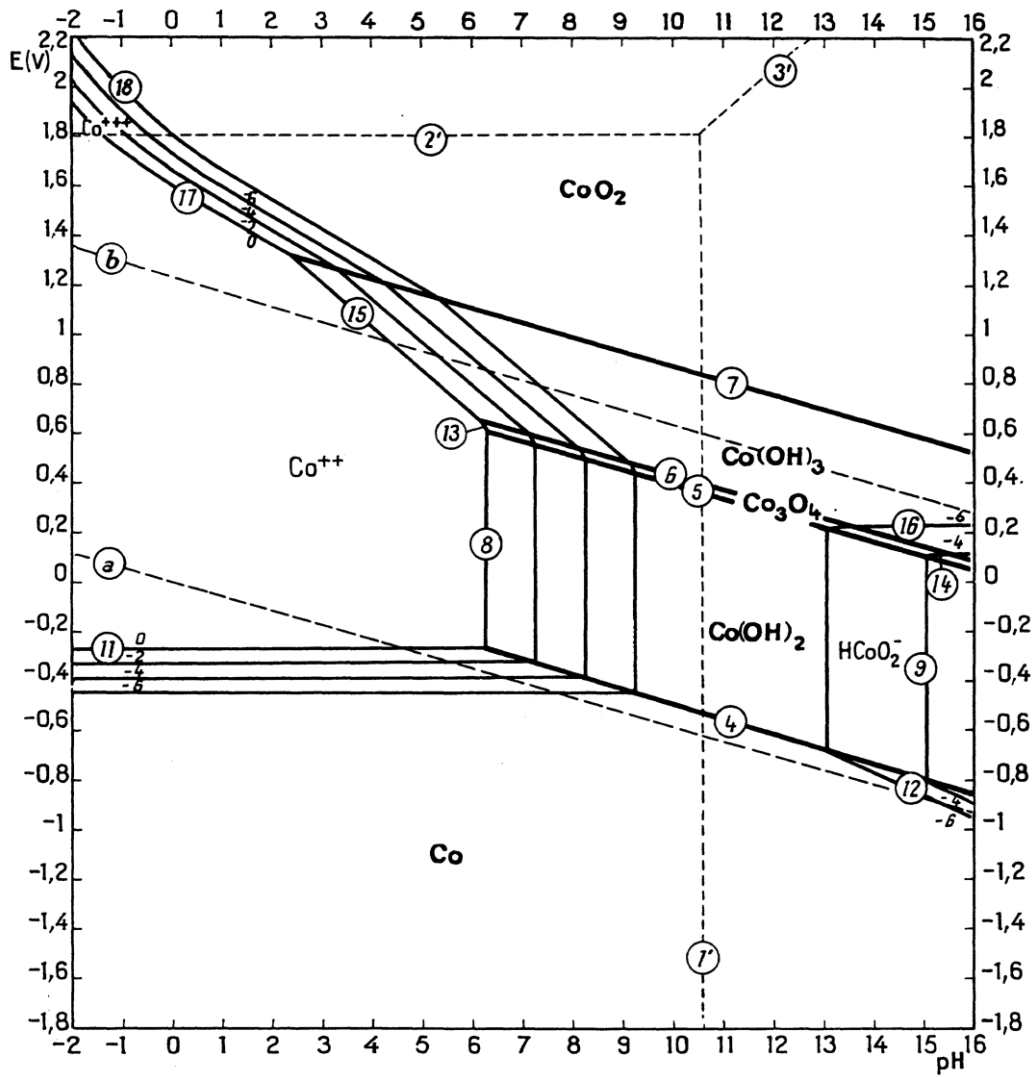


FIG. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system cobalt-water, at 25°C.

6. Diagramme de Pourbaix du système Mo-eau : [66]

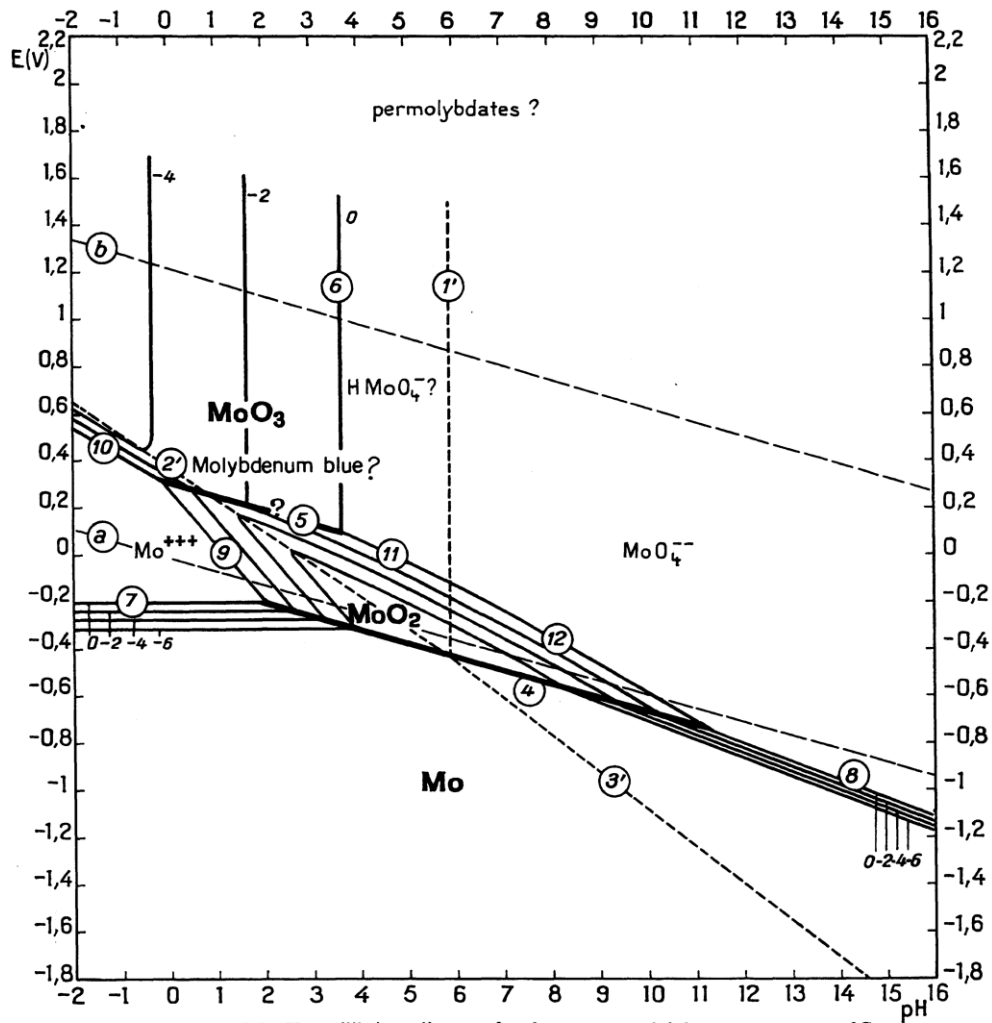


FIG. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system molybdenum-water, at 25°C.

7. Diagramme de Pourbaix du système Ni-eau : [66]

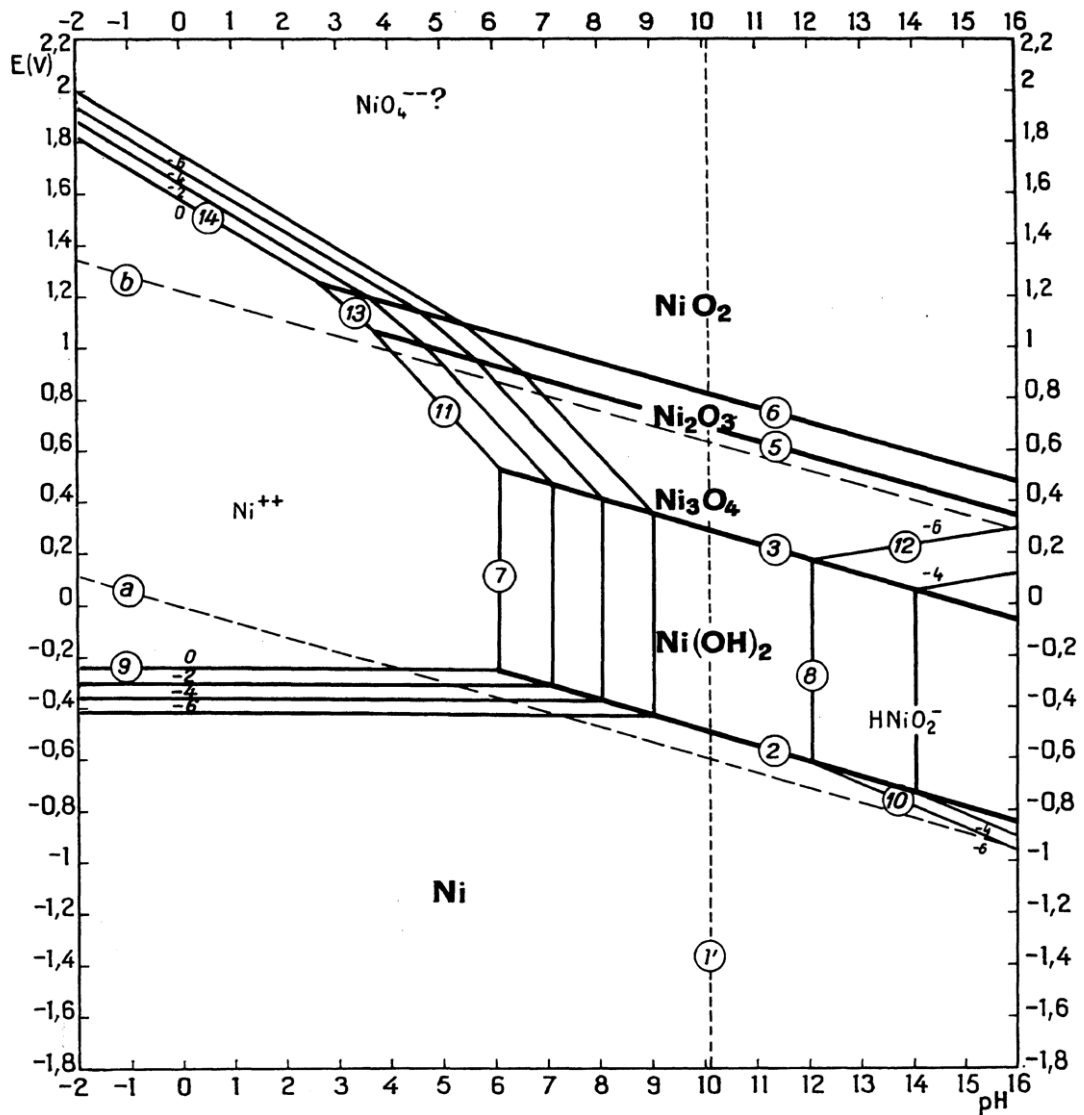


FIG. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system nickel-water, at 25°C.

Synthèse de catalyseurs de type oxydes métalliques simples et mixtes par plasma glidarc à air humide

Présenté par Fanny Hanon

Dans l'optique de toujours rechercher de nouvelles méthodes de synthèse de catalyseurs afin de diminuer le nombre d'étapes polluantes et coûteuses et d'obtenir des catalyseurs aux propriétés intéressantes, l'utilisation du plasma glidarc apparaît comme une possible alternative. Le but de ce mémoire est donc d'utiliser un réacteur plasma de type glidarc à air humide pour synthétiser des catalyseurs de type oxydes métalliques massiques simples, à partir de précurseurs de Mn, Fe, Bi, Co, Al, Mo et Ni, et mixtes, à partir de mélanges de précurseurs de Mn-Fe et de Bi-Mo. Si leurs performances sont validées au travers d'oxydation totale ou partielle, ceci prouvera le potentiel intérêt du plasma glidarc comme nouvelle méthode de synthèse de catalyse

L'utilisation du plasma glidarc pour la synthèse d'oxydes simples et mixtes s'est avérée concluante. En effet, des oxydes simples de Mn, Fe et Bi ainsi que des oxydes mixtes de type Bi-Mo ont pu être synthétisés. Cependant, cette méthode ne fonctionne pas à partir de tous types de précurseurs dans les conditions étudiées dans ce mémoire puisque les précurseurs de type nitrate de Mn, Fe, Al, Co et Ni ainsi que le précurseur de Mo d'ammonium, n'ont donné aucun précipité. Des hypothèses pouvant expliquer pourquoi seuls certains précurseurs réagissent par plasma glidarc pour former un précipité ont été posées. Parmi celles-ci, figurent l'acidification du milieu lors de l'exposition qui rendrait le milieu trop acide pour permettre à certains oxydes/hydroxydes de s'y former et également l'implication des réactions rédox entre les espèces précurseurs et les radicaux OH° et NO° créés par plasma. En outre, il a été suggéré que l'acétate de manganèse exerce un effet catalytique sur la capacité de certains précurseurs à réagir avec les espèces formées par plasma glidarc. Au-delà de l'obtention d'un précipité, la nature et les propriétés des oxydes simples et mixtes synthétisés varient selon les conditions appliquées après exposition au plasma glidarc (post-décharge et calcination). Ceci suggère qu'il est possible de synthétiser des catalyseurs variés simplement en optimisant différents paramètres de synthèse.

Pour l'oxydation totale du benzène, les oxydes simples de Fe et Mn synthétisés par plasma glidarc présentent des performances catalytiques comparables à d'autres catalyseurs préparés au laboratoire dans le passé. Pour les oxydes mixtes de Bi-Mo, lors de l'oxydation partielle du propène, les catalyseurs plasmasynthétisés possèdent une activité similaire à ceux développés au laboratoire par combustion de solution. Ceci suggère que la synthèse par plasma glidarc de catalyseurs possédant une activité catalytique similaire voire supérieure à celle de ceux synthétisés par d'autres méthodes est réellement possible. En outre, l'optimisation des paramètres de synthèse et une compréhension approfondie des phénomènes mis en jeu lors de la réaction, rendraient cette méthode prometteuse pour la synthèse de catalyseurs.