

Synthèse de composites carbone alumine par imprégnation pyrolyse de saccharose

Les composites carbone/alumine synthétisés par la technique d'imprégnation/pyrolyse de saccharose ont été préparés suivant le protocole décrit par Lin et al.³. La synthèse consiste en une imprégnation à sec de l'oxyde avec une solution aqueuse de saccharose suivie d'un traitement thermique sous atmosphère inerte que l'on appellera pyrolyse. Typiquement, une solution aqueuse de saccharose de volume égal au volume poreux de l'alumine à imprégner est préparée (0,55 mL/g d'alumine). Cette solution est ensuite imprégnée lentement sur l'alumine avec une agitation manuelle à la spatule. Après homogénéisation, le mélange est placé dans un dessiccateur sous une atmosphère saturée en eau pour maturation pendant une nuit. L'échantillon est ensuite séché à température ambiante une journée. La pyrolyse est effectuée dans un four tubulaire à lit traversant sous flux d'azote de 50 mL/min. La température de pyrolyse choisie est atteinte avec une rampe de 5°C/min et est maintenue pendant 1 h.

2.1.4 Synthèse de composites carbone/alumine par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Pour préparer les échantillons carbone/alumine par CVD, l'éthanol a été choisi comme source de carbone. La synthèse consiste à faire passer un gaz vecteur chargé en éthanol dans un réacteur contenant l'alumine à recouvrir (Figure 2.2).

Typiquement, 8 g d'alumine sont placés dans un réacteur tubulaire à flux traversant muni, en amont, d'un saturateur rempli d'éthanol et maintenu à $T = 30\text{ °C}$. Le système est équipé de deux vannes à trois voies permettant d'orienter la circulation du gaz selon deux circuits. La température du réacteur est portée à 600°C (rampe 10°C/min) sous flux d'azote. Après 30 min de prétraitement, la ligne de gaz est modifiée pour passer par le saturateur rempli d'éthanol avant d'entrer dans le réacteur (Figure 2.2). Après une durée de réaction choisie, le saturateur d'éthanol est « by-passé » et le réacteur est refroidi sous flux d'azote pendant la nuit. La poudre est récupérée le lendemain.

Pour cette étude, seule la durée de réaction est modulée afin de contrôler la teneur en carbone déposée. Le débit de gaz, la pression partielle d'éthanol ainsi que la température de réaction sont fixes.

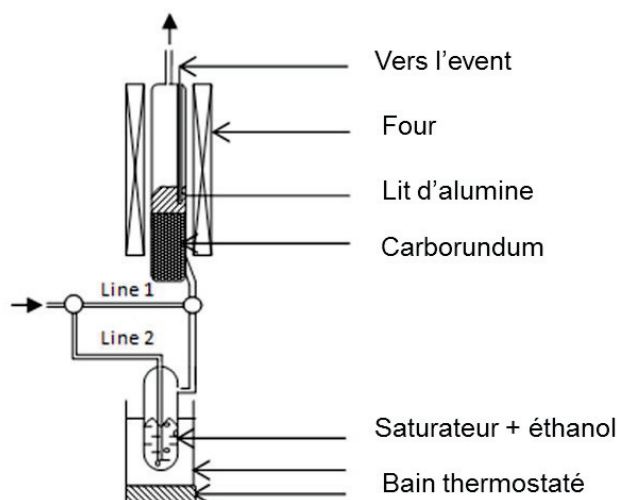


Figure 2. 2 Schéma du montage utilisé pour les synthèses par CVD

2.1.5 Synthèse d'oxydes mixtes silice/alumine

Les synthèses d'oxydes mixtes silice/alumine (Chapitre 5) sont réalisées par greffage de tétraéthylorthosilicate (TEOS) en phase liquide (Chemical Liquid Deposition, CLD) selon le protocole décrit par Caillot et al⁴. Dans un premier temps, 10 g d'alumine sont prétraités à 40°C sous vide secondaire (10^{-2} bar) pendant 4 h afin d'éliminer l'eau physisorbée à sa surface. Après le prétraitement, le ballon est mis sous atmosphère inerte, puis 200 mL de toluène sec sont introduits en même temps qu'une quantité de TEOS variable selon les synthèses. Dans certains cas, une quantité d'eau correspondant à 4 équivalents molaires de TEOS ($n_{\text{eau}}/n_{\text{TEOS}} = 4$) est introduite en même temps que le TEOS. Le mélange est porté à reflux (110°C) sous agitation pendant 4 h (toujours sous atmosphère inerte). L'excès de solvant ainsi que le TEOS n'ayant pas réagi sont éliminés par filtration puis le solide est lavé trois fois avec du toluène. Le gâteau obtenu est séché dans une étuve à 100°C pendant une nuit puis calciné à 600°C pendant 4 h.

2.1.6 Synthèse de catalyseurs au ruthénium

Les catalyseurs (Chapitre 6) ont été préparés par imprégnation en phase liquide selon la méthode décrite par Rivière⁵. Dans un premier temps, les supports sont dispersés dans 75 mL d'une solution aqueuse de ruthénium ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$). La concentration de la solution est ajustée pour que la quantité de ruthénium ajoutée corresponde à une teneur massique en ruthénium de 3%_m par rapport au support ($m_{\text{Ru}}/m_{\text{support}} = 0,03$). La solution est placée sous agitation à température ambiante pendant 4 heures puis le solvant est évacué par distillation

dans un évaporateur rotatif sous vide. Le solide récupéré est placé dans une étuve à 80°C sous atmosphère inerte pendant 1 nuit et réduit à 300°C sous flux d'hydrogène pendant 2 h puis passivé dans un mélange 1%O₂/N₂ pendant 30 min à température ambiante. Les échantillons sont ensuite stockés dans un pilulier sous un ciel d'argon.

2.2 Traitement hydrothermal

La résistance hydrothermale (HT) des matériaux est évaluée par un test de stabilité modèle. Typiquement, 2 g de matériau sont dispersés dans 100 mL d'eau désionisée. Cette solution est ensuite placée dans un autoclave (Top industrie) de 150 mL muni d'une pale d'agitation mécanique. L'agitation est fixée à 500 tours/minute et le système est porté à 200°C ce qui correspond à une pression autogène de 14 bars environ. La température est maintenue pendant 10 h puis l'autoclave est refroidi par un flux d'air. L'échantillon est récupéré par centrifugation puis séché dans une étuve à 100°C pendant au minimum 4 h.

2.3 Adsorption de polyols

a) *Dispositif*

Les expériences d'adsorption de polyols (Chapitre 4) ont été réalisées dans le même autoclave que les tests de stabilité hydrothermale (V =150 mL muni d'une pale d'agitation mécanique). 2 g d'alumine sont dispersés dans 50 mL d'une solution aqueuse de polyol de concentration égale à 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 4 ; 8 ou 15 g/L. La température est portée à la valeur choisie et maintenue 5 ou 30 min selon les cas (voir Chapitre 4). Après refroidissement, 5 mL de solution sont prélevés et analysés par HPLC. La quantité adsorbée n_{ads} est calculée par différence des concentrations avant et après traitement selon l'équation suivante :

$$n_{ads}(\text{molécule}/\text{nm}^2) = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m_{alu} \cdot S_{BET}} \cdot N_A$$

avec C_i = concentration initiale en mol/L

C_f = concentration finale en mol/L

V = volume de la solution (L)

m_{alu} = masse d'alumine engagée (g)

S_{BET} = surface spécifique de l'alumine (m²/g)

N_A = nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$)

Des prélèvements à chaud ont aussi été réalisés, les résultats obtenus étant très peu différents que lors des prélèvements à froid, seuls ces derniers sont présentés.

b) Erreur relative

Les résultats relatifs aux adsorptions présentés dans ce rapport sont soumis à de nombreuses sources d'erreur. L'erreur relative sur la teneur adsorbée Δn_{ads} s'écrit :

$$\Delta n_{ads} = n_{ads} \times \left(\frac{2 \cdot \Delta C}{C_i - C_f} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta S_{BET}}{S_{BET}} + \frac{\Delta m_{alu}}{m_{alu}} \right)$$

On a donc quatre sources d'erreur. La source d'erreur la plus importante provient de la mesure de la concentration à l'équilibre par HPLC. Les incertitudes sur les masses (incertitudes des balances), sur les volumes (incertitudes de la verrerie) ainsi que l'incertitude sur la surface spécifique de l'alumine sont négligées. De plus, la concentration initiale étant fixée, l'incertitude sur C_i est également négligée. On peut donc simplifier l'équation sous la forme.

$$\Delta n_{ads} = n_{ads} \times \frac{\Delta C}{C_i - C_f}$$

L'erreur relative de mesure sur la concentration par HPLC est d'environ 5% de la valeur lorsque les concentrations sont entre 0,1 et 1 g/L ($\Delta C = 0,05 * C$) et 2% de la valeur lorsque les concentrations sont entre 1 et 10 g/L ($\Delta C = 0,02 * C$). Lorsque la quantité adsorbée est faible (i.e la différence de concentration en C_i et C_f est faible), le terme $\frac{\Delta C}{C_i - C_f}$ devient grand. De même, lorsque C est élevée, l'erreur relative sur la mesure de C est grande, ce qui entraîne une forte incertitude sur la valeur de n_{ads} . On a donc une incertitude sur n_{ads} qui est variable : elle est élevée lorsque les concentrations sont faibles en raison de la faible quantité adsorbée mais également élevée aux fortes concentrations en raison de l'erreur relative de l'appareillage.

2.4 Méthodes de caractérisation des matériaux

Ce paragraphe présente les différents outils utilisés pour caractériser les matériaux. Dans chaque cas, une brève explication du principe de fonctionnement est donnée avant d'explicitier les stratégies mises en place pour exploiter les données.

2.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

a) Principe et matériel

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre permet d'obtenir des informations sur la structure cristallographique des matériaux finement divisés. Elle repose sur la diffraction des rayons X par les plans réticulaires de structures présentant un ordre à grande distance. La distance entre ces plans peut être estimée par la loi de Bragg

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(2\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda$$

avec d_{hkl} = distance réticulaire des plans d'indices de Miller h , k , et l ,

λ = longueur d'onde du rayonnement incident,

θ_{hkl} = angle de diffraction.

n = ordre de diffraction (nombre entier)

Les analyses ont été réalisées sur poudre à l'aide d'un diffractomètre de type Bragg-Brentano de la marque PANalytical X'Pert PRO MPD muni d'un tube à rayons X au cuivre, d'un porte échantillon fixe et d'un détecteur ponctuel mobile. La plage angulaire est fixée de 4 à 74° 2 θ avec un pas de 0,033° et un temps par pas de 5 s (durée d'analyse 2 h 55). Le traitement des diffractogrammes est effectué à l'aide du logiciel Eva. Sur une grande partie des diffractogrammes présentés dans ce manuscrit, la raie de diffraction à 44° 2 θ correspond au signal du fer constituant le porte-échantillon.

La détermination des morphologies de cristallites de boehmite a été réalisée grâce à la méthode développée par Koerin⁶ qui est détaillée en Annexe 5.

b) Quantification de la teneur en boehmite

L'analyse DRX est très utile pour évaluer la stabilité hydrothermale des matériaux aluminiques puisque la boehmite et l'alumine gamma n'ont pas la même structure cristallographique. La quantification de la phase boehmite est faite à partir de l'intégration du premier pic de diffraction correspondant à la diffraction des RX par le plan (020) du réseau cristallin de la boehmite. L'étalonnage est réalisé grâce à des mélanges mécaniques alumine/boehmite à différentes teneurs massiques (Figure 2. 3). La boehmite utilisée pour l'étalonnage est obtenue après un traitement hydrothermal de 10 h à 200°C (voir 2. 2) de l'alumine.

$$\%mAlOOH = A_{(020)} \cdot k$$

avec k = coefficient directeur de la droite d'étalonnage,

$A_{(020)}$ = aire sous le pic de diffraction à $2\theta = 14,5$.

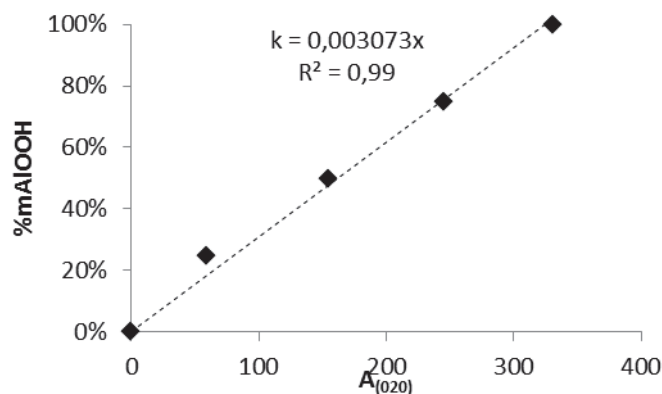


Figure 2. 3 Teneur massique en boehmite des échantillons en fonction de l'aire sous le pic de diffraction à $14,5^\circ 2\theta$

Dans la suite du manuscrit, les teneurs massiques en boehmite sont exprimées par rapport à la masse totale de l'échantillon.

2.4.2 Analyses texturales

Les propriétés texturales des matériaux ont été déterminées par physisorption d'azote. Cette méthode consiste à suivre l'adsorption et la désorption de diazote sur un matériau à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K) pour tracer une isotherme d'adsorption/désorption. La nature de l'isotherme renseigne sur le caractère micro- ou mésoporeux du matériau, tandis qu'un traitement mathématique, le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.), permet d'évaluer la surface spécifique correspondant à une monocouche d'azote adsorbée. On mesure en pratique le volume d'azote adsorbé v en fonction de la pression partielle d'azote P à l'équilibre dans la cellule. L'équation B.E.T. établit une relation entre ces grandeurs

$$\frac{1}{v(P/P_0 - 1)} = \left(\frac{P}{P_0}\right) \frac{c - 1}{v_m \cdot c} + \frac{1}{v_m}$$

avec P_0 = pression de vapeur saturante de l'azote à la température de travail (soit 1 atm à la température de l'azote liquide),

v_m = volume d'une monocouche d'azote – qui permet de calculer la surface spécifique par connaissance de la surface occupée par une molécule d'azote,

c = constante thermodynamique appelée « constante B.E.T. ».

Les constantes v_m et c permettant d'accéder à la surface spécifique sont obtenues par régression linéaire.

Cette méthode d'analyse permet aussi de déterminer le volume poreux (V_p exprimé mL/g) et le diamètre des pores moyen (D_p exprimé en nm). Le volume poreux est déterminé en convertissant la valeur du volume d'azote gazeux adsorbé à la pression de vapeur saturante ($P = P_0$) en volume de d'azote liquide. Le diamètre des pores est déterminé selon la méthode développée par Barrett, Joyner et Halenda (méthode BJH) de l'isotherme. Cette méthode se base sur l'équation de Kelvin qui relie la dimension d'un pore à la pression P régnant au-dessus du liquide condensé dans ce pore. L'application de cette méthode sur la branche de désorption et l'hypothèse de l'existence de pores cylindriques ouverts aux deux extrémités permettent de déterminer la distribution du volume poreux en fonction du diamètre des pores à la désorption.

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un appareil ASAP 2420 (Micromeritics). L'échantillon est préalablement soumis à un prétraitement de 6 h à 150°C sous vide primaire dans la cellule de mesure de manière à éliminer l'eau physisorbée sans dégrader les potentiels composés organiques en surface (carbone, polyols, sucres, etc.).

2.4.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

a) Principe et matériel

La microscopie électronique en transmission permet d'obtenir des clichés des matériaux à l'échelle nanométrique. Cette technique consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons. Les électrons générés par un canon à électrons sont focalisés sur l'échantillon par des lentilles magnétiques ou électrostatiques. Le faisceau interagit avec l'échantillon avec un contraste spatial résultant de différences de densité ou de composition chimique et mesuré par un détecteur permettant ainsi de former une image de l'échantillon.

Les clichés ont été réalisés avec un microscope JEOL 2010 LaB6. Une dispersion de l'échantillon dans une solution eau/éthanol est déposée sur une grille standard en cuivre recouverte de carbone.

b) Détermination de la taille des particules métalliques

La MET a été utilisée pour déterminer la taille moyenne de particules de ruthénium dispersées sur différents supports (Chapitre 6). Les histogrammes ont été tracés à partir d'au moins 6 clichés différents et avec la mesure de 300 particules au minimum. La valeur de la taille moyenne des particules d_a est déterminée selon l'équation suivante où n_i est le nombre de particule mesuré de diamètre d_i ⁷ :

$$d_a = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

Cette valeur permet de calculer la dispersion du métal (définie comme le rapport entre le nombre d'atomes de surface sur le nombre total d'atomes de ruthénium) en simplifiant la forme des nanoparticules à celle d'un cube ayant 5 faces exposées et une face en contact avec le support selon l'équation suivante⁸ :

$$D(\%) = 5.10^6 \times \frac{M_{Ru}}{d_a \times S \times \rho_{Ru}}$$

avec $M_{métal}$ = masse molaire du ruthénium (101,7 g/mol),

d_a = diamètre moyen des particules,

S = surface développée par une mole de ruthénium (36951 m²/mol)⁹,

ρ = masse volumique du ruthénium (12,3 g/cm³).

2.4.4 Analyses thermogravimétriques (ATG)

a) Principe et matériel

L'analyse ATG consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction du temps lors d'un traitement thermique donné. Les résultats sont présentés sous la forme de courbes dérivées de l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température (Derivative Thermo Gravimetric, DTG). Cette représentation permet de mieux rendre compte des différentes pertes de masses subies pendant l'analyse.

En plus de l'analyse thermogravimétrique classique, l'appareil est connecté à un spectromètre de masse (SM) permettant une analyse qualitative des espèces gazeuses présentes en sortie du four. Dans cette étude, nous considérons uniquement les masses $m/z = 18$ et $m/z = 44$ correspondant respectivement aux signaux de l'eau et du dioxyde de carbone.

Les analyses sont effectuées sur une thermobalance METTLER-TGA851.

b) Détermination de la teneur en carbone des matériaux

L'analyse ATG a été utilisée pour déterminer la teneur en carbone des matériaux. Les échantillons sont chauffés de la température ambiante à 1000°C sous flux d'air (25 mL/min) avec une rampe de 10°C/min. Durant la montée en température, la phase organique est éliminée par oxydation. La teneur en carbone correspond à la perte de masse dans la plage de température de son oxydation (voir Chapitre 3). Cette perte de masse est corrigée par la perte de masse de l'alumine seule (correspondant à la déshydroxylation) sur la même plage de température. Nous faisons ici l'hypothèse que la déshydroxylation de l'alumine intervient en même temps que la décomposition du carbone. Cette correction a permis d'accéder à des résultats plus cohérents (vis-à-vis d'une autre analyse complémentaire, l'analyse CHNS), en particulier pour les échantillons aux faibles teneurs en carbone. Par exemple, la perte de masse de l'alumine seule entre 350 et 700°C (plage de température typique de décomposition du carbone dans cette étude) est de 1,6% (Figure 2. 4). Cette valeur est retranchée dans le cas d'une analyse ATG d'un échantillon carboné dont le carbone est éliminé dans cette plage de température :

$$\%m_C = \frac{(m_{Ta} - m_{Tb})}{m_i} - \frac{(m_{AlTa} - m_{AlTb})}{m_{Al i}}$$

avec $\%m_C =$ teneur en carbone de l'échantillon,

$m_{Tx} =$ masse de l'échantillon à $T = x$ (avec $x = a$ ou b),

$m_i =$ masse initiale de l'échantillon,

$m_{Al i} =$ masse de l'alumine initiale

$m_{AlTx} =$ masse de l'alumine seule à $T = x$.

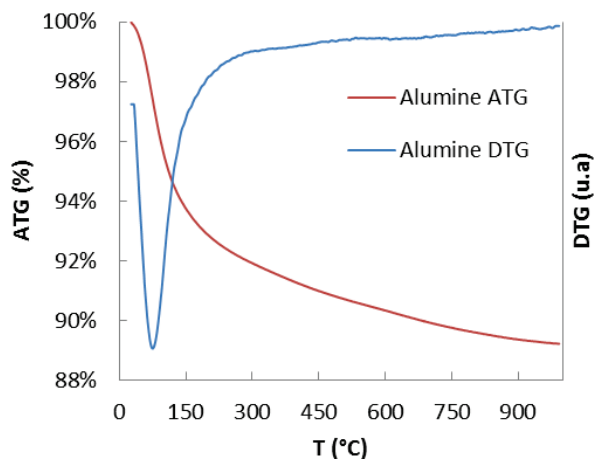


Figure 2. 4 Courbes ATG et DTG de l'alumine seule selon les conditions indiquées dans le texte.

c) Adsorption d'éthanol suivie par ATG

Des analyses d'adsorption/désorption d'éthanol suivies par ATG ont été réalisées. Le protocole est adapté de la méthode proposée par Kwak et al.¹⁰. Cette méthode permet d'obtenir des informations sur le taux de recouvrement des échantillons par du C ainsi que sur certains sites acides de surface de l'alumine. Le principe détaillé de l'analyse ainsi que la méthodologie utilisée pour traiter les données sont expliqués dans les chapitres concernés (Chapitre 3 et Chapitre 5).

Le principe de base consiste à suivre l'adsorption et la désorption de l'éthanol sur les matériaux par ATG. Le protocole complet est illustré sur la Figure 2. 5. Dans un premier temps, l'échantillon est prétraité à 200°C pendant 2 h sous flux d'hélium (60 mL/min), ce traitement permettant d'éliminer l'eau physisorbée et d'activer les sites de surface. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, l'échantillon est soumis à un flux d'hélium saturé en éthanol (passage par un bulleur) pendant 30 min. Lors de cette étape, l'échantillon se charge en éthanol (adsorption) jusqu'à saturation de sa surface. L'éthanol physisorbé est ensuite évacué à température ambiante pendant 1 h toujours sous flux d'hélium (étape de « purge »). La dernière étape consiste à chauffer jusqu'à 400°C (rampe de 10°C/min) afin d'éliminer tout l'éthanol restant chimisorbé (thermodésorption).

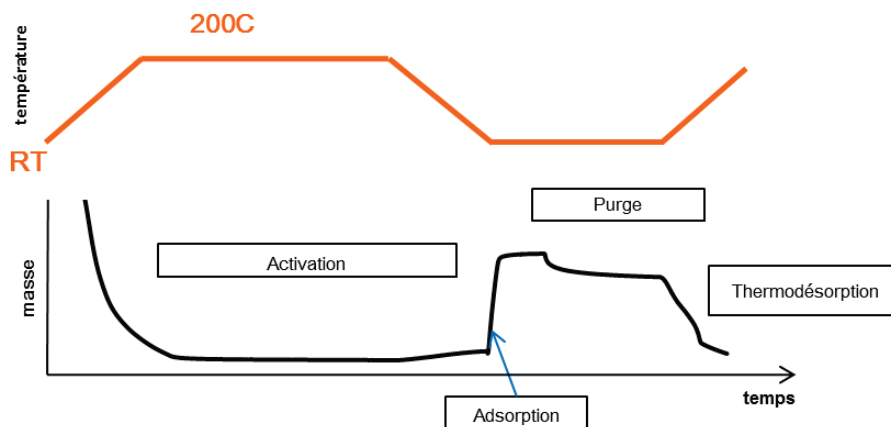


Figure 2. 5 Protocole de l'adsorption/désorption d'éthanol suivi par ATG. La courbe présentée correspond à l'alumine référence

2.4.5 Spectroscopie Infra- Rouge (IR)

a) Principe et matériel

La spectroscopie infrarouge est une méthode qui consiste à irradier un échantillon avec un rayonnement dans le domaine de l'infrarouge, généralement de nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} . Ces rayonnements provoquent des transitions entre des niveaux vibrationnels ou rotationnels de groupements spécifiques dans les échantillons étudiés, qui se traduisent par l'absorption de la lumière incidente.

Les analyses IR ont été effectuées en transmission sur un spectromètre Vertex702 muni d'un détecteur MCT (Mercury Cadmium Telluride) avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons sont soumis à un prétraitement sous vide avant analyse dont les conditions sont données dans les chapitres considérés (Chapitres 4 et 5).

b) Analyse de la région de vibration des groupements hydroxyles

La spectroscopie IR des hydroxyles permet d'étudier la structure de surface de l'alumine. Les bandes d'élongation peuvent être attribuées à différents types d'hydroxyles, selon l'haptacité de l'atome d'oxygène (*i.e.* le nombre d'atomes d'aluminium auquel il est lié).

Le modèle de Knozinger et Ratnasamy a longtemps fait référence pour l'attribution des bandes des hydroxyles¹¹. Il est fondé sur le modèle de la valence de Pauling, les fréquences les plus élevées étant attribuées aux OH de charge négative la plus élevée et inversement. En d'autres termes, dans le massif situé entre 3500 cm^{-1} et 3800 cm^{-1} des ν_{OH} , les hydroxyles les

plus basiques (μ_1 -OH) vibrent à des nombres d'onde plus élevés (vers 3800 cm^{-1}), tandis que les OH les plus acides (μ_3 -OH) vibrent à des nombres d'onde plus faibles (vers 3600 cm^{-1}). Les travaux de modélisation moléculaire de Digne et al. ont permis d'affiner ces attributions¹². Ce dernier modèle sera utilisé dans notre étude. L'attribution des bandes est donnée dans le Tableau 2. 2 et illustrée sur la Figure 2. 6.

Tableau 2. 2 Fréquences de vibration des différents OH de l'alumine gamma. L'attribution et les fréquences calculées sont données selon le modèle de Digne et al.^{12,13}

$\nu_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$	Surface	Attribution	$\nu_{\text{calc}} (\text{cm}^{-1})$
3800-3785	110	HO- μ_1 -Al _{IV}	3842
3780-3760	100	HO- μ_1 -Al _{VI}	3777
3755-3740	111	HO- μ_3 -Al _{VI}	3757
3735-3730	110	HO- μ_1 -Al _V	3736
	111	HO- μ_2 -Al _V	3732
	111	HO- μ_1 -Al _{VI}	3713
3710-3690	110	HO- μ_2 -Al _{VI}	3707
	111	HO- μ_2 -Al _{VI}	3690
	111	HO- μ_2 -Al _{VI}	3640
3650-3590	100	HO- μ_3 -Al _{VI}	3589

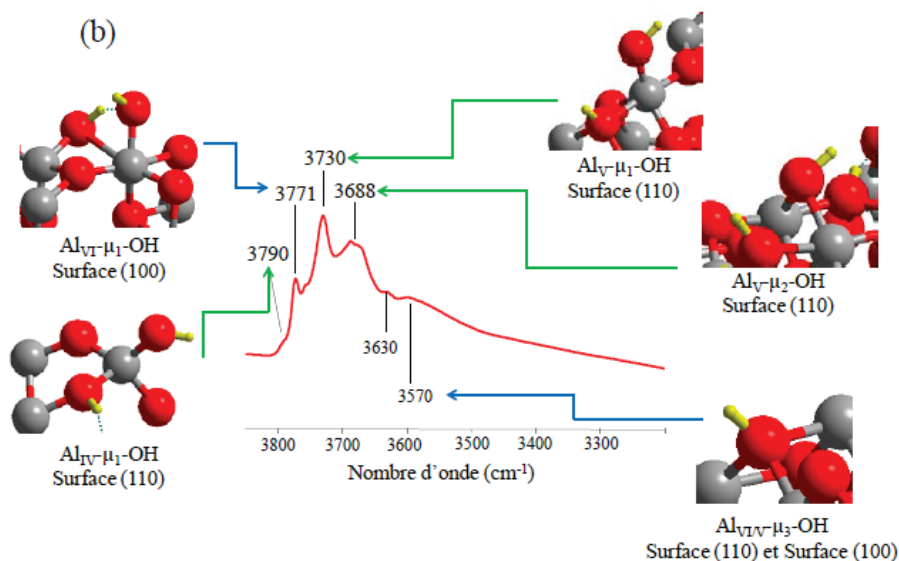


Figure 2. 6 Spectre FTIR d'une alumine gamma traitée à 450°C sous vide secondaire⁶. Schématisation de certains sites et attribution des bandes selon le modèle de Digne et al¹² (atomes d'aluminium en gris, atomes d'oxygène en rouge, atomes d'hydrogène en jaune).

2.4.6 Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide

a) Principe et matériel

La RMN du solide est une technique permettant d'obtenir des informations sur l'environnement chimique local des atomes dans un solide. Elle consiste à observer, dans un champ magnétique intense, la réponse de certains atomes à un champ radio fréquence.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Avance II 500WB (Bruker) avec un champ magnétique B_0 de 11,7 T. Les échantillons sont placés dans un rotor en zircone de 4 mm de diamètre tournant à une vitesse de 10 kHz. L'analyse a été effectuée pour trois noyaux différents : le carbone-13, l'aluminium-27 et le silicium-29 (^{13}C , ^{27}Al et ^{29}Si). Les attributions des différentes bandes et les déplacements chimiques associés sont donnés dans les chapitres correspondants (Chapitres 3, 4 et 5). La RMN du carbone et du silicium ont toutes deux été utilisées de manière classique pour caractériser la nature chimique des dépôts de carbone ou de silicium sur alumine respectivement.

b) Cas de la RMN ^{27}Al

La RMN de l'aluminium a été utilisée pour déterminer la teneur en boehmite d'échantillons pour lesquels la méthode par DRX n'était pas applicable.

L'alumine possède des atomes d'aluminium en coordination 4 et 6 (Al_{IV} et Al_{VI}) alors que la boehmite ne possède que des atomes d'aluminium en coordination 6. Ces deux types d'Al ont un signal très distinct sur les spectres RMN (Chapitre 6). Par comparaison des signaux de référence (alumine et boehmite pures) avec les signaux d'échantillons contenant une proportion variable des deux oxydes d'aluminium, il est possible de quantifier la teneur en boehmite des échantillons. Techniquement, la quantification se fait en déterminant la proportion relative des deux pics attribués aux Al_{IV} et aux Al_{VI} par rapport aux spectres références (alumine 100% et boehmite 100%).

2.4.7 Spectroscopie Raman

a) *Principe et matériel*

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau, qui exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence, dit « effet Raman », correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu et donne des informations sur le substrat lui-même. La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Les informations obtenues par la mesure et l'analyse de ce décalage permettent de remonter à certaines propriétés du milieu.

Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre Raman Renishaw avec un grossissement de 50 et sur des zones d'environ 2 μm de diamètre. La longueur d'onde du laser est de 532 nm et la résolution spectrale est de 0,5 cm^{-1} . Plusieurs zones différentes sont sondées afin d'évaluer l'homogénéité de l'échantillon.

b) *Caractérisation du carbone*

Pour caractériser la nature de la phase carbonée, la spectroscopie Raman est un outil de choix. Elle permet d'évaluer le degré de graphitisation du carbone grâce à deux bandes (D et G pour défaut et graphitique) dont les caractéristiques (hauteur, largeur, dispersion) varient selon la nature du carbone sondé. Le pic G est dû aux vibrations d'élongation des atomes de carbone sp^2 . Il se situe autour de 1580 cm^{-1} dans le graphite pur mais peut être déplacé vers de plus hauts nombres d'onde en présence d'espèces aromatiques polycycliques ou oléfiniques. Le pic D provient de vibrations provoquées par des défauts dans la structure graphitique (il peut s'agir de carbone hybridé sp^3 par exemple)¹⁴. Le rapport d'intensités

relatives de ces deux bandes (I_D/I_G) est souvent utilisé pour caractériser la nature chimique de matériaux carbonés¹⁵ : plus le ratio est petit, plus le carbone est graphitique. Un exemple d'étude de différents carbones est illustré sur la Figure 2. 7. Dans ces travaux, les auteurs ont comparé la nature de carbones formés à partir de saccharose ou d'anthracène à différentes températures. On constate qu'un carbone de type graphitique n'est jamais atteint lorsque le précurseur utilisé est le saccharose. L'attribution des pics S1 et S2 est plus controversée¹⁶, nous ne les discuterons pas ici.

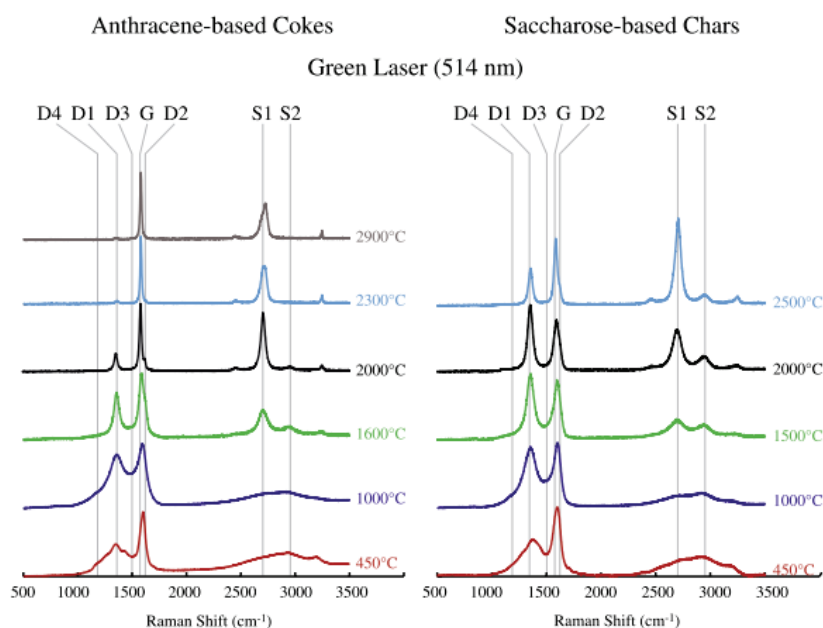


Figure 2. 7 Spectres Raman de carbones formés à partir d'anthracène (gauche) et de saccharose (droite) pyrolysés à différentes températures jusqu'à 2900°C. Les spectres ont été mesurés avec un laser vert (514,5 nm), les positions des bandes D, G et S sont indiquées¹⁷.

2.4.8 Spectroscopie de Fluorescence X (FX)

a) Principe et matériel

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX) est une technique d'analyse basée sur les propriétés de fluorescence de rayons X de la matière. Lorsque de la matière est bombardée avec des rayons X, celle-ci réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition chimique de l'échantillon. En analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

Les analyses sont réalisées sur un appareil dispersif en longueur d'onde Perform'X, commercialisé par Thermo Fischer Scientific équipé d'un tube X au rhodium. L'échantillon est chauffé à 550°C au préalable pour déterminer la perte au feu.

b) Teneurs en silice des matériaux

Les analyses FX sont utilisées dans ce manuscrit pour doser le silicium dans les matériaux SiO₂/Al₂O₃. La teneur en silice est déterminée à partir des teneurs massiques totales en silicium et en aluminium données par l'analyse selon l'équation suivante :

$$\%m_{SiO_2} = \frac{\frac{\%m_{Si}}{M_{Si}} \cdot M_{SiO_2}}{\left(\frac{\%m_{Si}}{M_{Si}} \cdot M_{SiO_2} + \frac{\%m_{Al}}{M_{Al}} \cdot \frac{M_{Al_2O_3}}{2}\right)}$$

avec $\%m_{SiO_2}$ = teneur massique en silice,

$\%m_x$ = teneur massique en élément x donné par l'analyse FX,

M_x = masse molaire du composé x.

2.5 Test catalytique : hydrogénolyse du glycérol

Le test d'hydrogénolyse du glycérol est réalisé à 200°C sous 80 bars d'hydrogène dans un réacteur batch de 100 mL muni d'une pale d'agitation. Une masse de 0,2 g de catalyseur est dispersée dans 60 mL d'une solution aqueuse de glycérol à 100 g/L. La suspension est chauffée à 200°C sous argon et sous forte agitation mécanique. Lorsque la température atteint 200°C, 1 mL de solution est prélevé puis le système est pressurisé sous 80 bars d'hydrogène. Des prélèvements réguliers sont ensuite réalisés pendant 24 h et analysés par Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC). La conversion, la sélectivité carbone, et l'activité en chaque point sont définies selon les équations suivantes :

$$X(\%) = \frac{C_{i,t}}{C_{i,0}} \times 100$$

$$S_x(\%) = \frac{C_{x,t}}{C_{i,0} - C_{i,t}} \times 100$$

$$a \text{ (mmol/h/g)} = \frac{M_{x,t} - M_{x,t+1}}{t_{x+1} - t_x} \times \frac{V_{sol}}{m_{cat}} \times 1000$$

avec $X = \text{conversion}$,

$S = \text{sélectivité carbone en produit } x$,

$C_{x,t} = \text{concentration en produit } x \text{ au temps}$,

$C_{i,0} = \text{concentration en glycérol à } t=0$,

$C_{i,t} = \text{concentration en glycérol au temps } t$.

Les concentrations ci-dessus sont exprimées en gramme de carbone par litre (gC/L)

$a = \text{activité (mmol/h/g)}$,

$M_{x,t} = \text{concentration en glycérol à } t=x \text{ en mol/L}$,

$V_{sol} = \text{volume de la solution du test (60 mL)}$,

$m_{cat} = \text{masse de catalyseur (200 mg)}$.

2.6 Analyses HPLC

Dans le cas des tests catalytiques, l'analyse chromatographique en phase liquide permet de suivre la concentration en réactif et d'identifier et de quantifier les produits formés. Les produits détectés lors des tests sont l'éthylène glycol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le 1-propanol, le 2-propanol, l'éthanol et le méthanol. Un étalonnage à partir de solutions aqueuses de chaque composé est réalisé en amont afin d'identifier son temps de rétention et de déterminer son coefficient de réponse (Tableau 2. 3). Les concentrations des solutions analysées sont ensuite déterminées à partir des aires sous les pics. Un exemple de chromatogramme obtenu lors de l'hydrogénolyse du glycérol est donné Figure 2. 8.

Les analyses sont réalisées avec une colonne Rezex ROA-Organic Acid H⁺ (Ø 300 x 7,80 mm) de Phenomenex. Elle est basée sur l'exclusion ionique par une résine sulfonique adaptée aux alcools et acides. L'éluant utilisé est une solution d'eau ultra-pure dégazée et légèrement acidifiée à 0,01N H₂SO₄. La chaîne HPLC est équipée d'une pompe Shimadzu LC 10 AD assurant un débit de 0,6 mL/min. La détection des produits est réalisée par un réfractomètre différentiel RID (Refractive Index Detector) 10A. Les échantillons sont dilués 10 fois avant analyse.

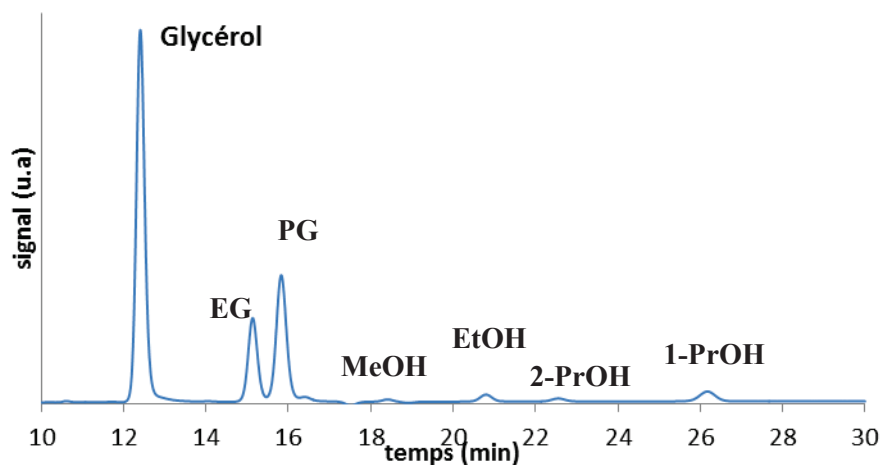


Figure 2. 8 Exemple de chromatogramme issu d'une analyse HPLC pour un test catalytique d'hydrogénolyse du glycérol.

Tableau 2. 3 Temps de rétention des différents composés détectés par HPLC lors de l'hydrogénolyse du glycérol

Produit	Représentation de Cram	Temps de rétention (min)
Glycérol	<chem>OCC(O)CO</chem>	12,4
Ethylène glycol	<chem>OCCO</chem>	15,1
Propylène glycol	<chem>CC(O)CO</chem>	15,8
1,3-Propanediol	<chem>OCCCO</chem>	16,4
Méthanol	<chem>CO</chem>	18,4
Éthanol	<chem>CCO</chem>	20,8
2-Propanol	<chem>CC(O)C</chem>	22,6
1-Propanol	<chem>CCCO</chem>	26,2

Cette méthode d'analyse a également été utilisée pour déterminer les concentrations de solutions aqueuses de sorbitol et de xylitol lors des études d'adsorption (section 2. 3). Les temps de rétention du sorbitol et du xylitol sont respectivement de 10,0 et 11,5 minutes.

2.7 Analyses TOC

Des analyses de carbone organique total en solution (TOC) ont été effectuées. Cette analyse permet de doser le carbone organique dans des solutions aqueuses. Ainsi, une diminution du TOC indique le passage de certains produits légers en phase gazeuse. Pour tous les tests catalytiques réalisés dans cette étude, la quantité totale de carbone mesurée correspondait à la somme des produits détectés par HPLC. Cette donnée indique que tous les produits de la réaction sont bien détectés par HPLC. La phase gaz n'a pas été analysée. Selon la littérature, les produits formés en phase gaz dans des conditions de transformation similaires sont majoritairement du méthane, de l'éthane et du CO^{8,9}v. La quantité de gaz formée est définie comme la différence entre la quantité totale de carbone en solution à t_0 (TOC_i) et à t_x (TOC_t) sans différenciation des différentes espèces formées. La sélectivité vers la phase gaz est calculée à partir de cette concentration.

$$C_{gaz}(gC/L) = TOC_i - TOC_t$$

avec TOC = concentration totale en carbone de la solution à $t = 0$ ou à $t = x$ exprimée en gC/L.

Références du Chapitre 2

- (1) Chiche, D.; Digne, M.; Revel, R.; Chanéac, C.; Jolivet, J.-P. Accurate determination of oxide nanoparticle size and shape based on X-Ray powder pattern simulation: Application to boehmite AlOOH. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 8524–8533.
- (2) Jolivet, J.-P.; Froidefond, C.; Pottier, A.; Chanéac, C.; Cassaignon, S.; Tronc, E.; Euzen, P. Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 3281–3288.
- (3) Lin, L.; Lin, W.; Zhu, Y. X.; Zhao, B. Y.; Xie, Y. C.; Jia, G. Q.; Li, C. Uniformly carbon-covered alumina and its surface characteristics. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2005**, *21*, 5040–5046.
- (4) Caillot, M.; Chaumonnot, A.; Digne, M.; Poleunis, C.; Debecker, D. P.; van Bokhoven, J. A. Synthesis of amorphous aluminosilicates by grafting: Tuning the building and final structure of the deposit by selecting the appropriate synthesis conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *185*, 179–189.
- (5) Rivière, M. Transformation de polyols biosourcés par hydrogénolyse en phase aqueuse. *Thèse présentée à l'université de Lyon* **2017**, NNT : 2017LYSE1200.
- (6) Koerin R. Influence du mode de synthèse de la boehmite sur l'état de surface de l'alumine gamma mise en forme ; application au reformage catalytique. *Thèse présentée à l'université de Caen Basse-Normandie* **2014**.
- (7) Borodziński, A.; Bonarowska, M. Relation between crystallite size and dispersion on supported metal catalysts. *Langmuir* **1997**, *13*, 5613–5620.
- (8) Delgado, S. N.; Yap, D.; Vivier, L.; Especel, C. Influence of the nature of the support on the catalytic properties of Pt-based catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2013**, *367*, 89–98.
- (9) Noe Delgado, S. Hydrogénolyse sélective du glycérol en phase aqueuse sur catalyseurs métalliques supportés. *Thèse présentée à l'Université de Poitiers* **2012**.
- (10) Kwak, J. H.; Mei, D.; Peden, C. H. F.; Rousseau, R.; Szanyi, J. (100) facets of γ -Al₂O₃: The active surfaces for alcohol dehydration reactions. *Catalysis Letters* **2011**, *141*, 649–655.

- (11) Knözinger, H.; Ratnasamy, P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catalysis Reviews* **1978**, *17*, 31–70.
- (12) Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. Hydroxyl groups on γ -alumina surfaces: A DFT study. *Journal of Catalysis* **2002**, *211*, 1–5.
- (13) Digne M; Sautet P; Raybaud P; Euzen P; Toulhoat H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid?: Basic properties of γ -alumina surfaces. *Journal of Catalysis* **2004**, *226*, 54–68.
- (14) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B* **2001**, *64*, DOI: 10.1103/PhysRevB.64.075414.
- (15) Xiong, H.; Schwartz, T. J.; Andersen, N. I.; Dumesic, J. A.; Datye, A. K. Graphitic-carbon layers on oxides: toward stable heterogeneous catalysts for biomass conversion reactions. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2015**, *54*, 7939–7943.
- (16) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* **2000**, *61*, 14095–14107.
- (17) Bernard, S.; Beyssac, O.; Benzerara, K.; Findling, N.; Tzvetkov, G.; Brown, G. E. XANES, Raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis. *Carbon* **2010**, *48*, 2506–2516.