AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Collégium SCIENCES ET TECHNOLOGIE Pôle scientifique Chimie Physique Moléculaires
Ecole Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaires

Thèse de doctorat
Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université de Lorraine en Chimie

Présentée par

Issam NABOULSI

Synthèse et caractérisation d'oxyde de titane et de zirconium mésoporeux : Applications en catalyse

Soutenue publiquement le 10 november 2017

Membres du jury :

Rapporteurs :	M. Stéphane SIFFERT	Professeur UCEIV- Dunkerque Université du Littoral- côte d'Opale
	M. Vasile HULÉA	Professeur Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier Institut Charles Gerhardt Montpellier
Examinateurs :	Mme Bénédicte LEBEAU	Directrice de Recherche CNRS, IS2M, Université de Haute Alsace, Mulhouse
	Mme Sylvette BRUNET	Directrice de Recherche CNRS, IC2MP, Université de Poitiers
	M. Gerhard PIRNGRUBER	Chargé de Recherche IFP Energies Nouvelles
	M. Cédric Carteret	Professeur LCPME, Université de Lorraine
Directeur de thèse :	M. Jean-Luc BLIN	Professeur SRSMC, Nancy Université de Lorraine

Equipe-projet NANO – UMR 7565 SRSMC CNRS – Université de Lorraine
Faculté des Sciences et Technologies BP 70239, 54506 Vandoeuvre-Lès-Nancy CEDEX

Remerciements

J'aimerais dans ces quelques lignes remercier toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de ces trois années, tant au niveau humain qu'au niveau scientifique.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse le Pr. Jean-Luc Blin pour m'avoir accueilli dans son équipe, pour sa confiance et son encadrement pendant ces trois années. Je lui exprime aussi ma gratitude pour m'avoir fait découvrir et partager sa passion pour les matériaux mésoporeux à travers ses conseils judicieux notamment sur la recherche bibliographique. J'ajouterai que ses qualités humaines, et en particulier sa patience et ses encouragements m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

J'exprime ma gratitude également à Mme Marie-José STEBE pour son soutien et sa gentillesse.

J'adresse mes remerciements respectueux à M. Stéphane Siffert, professeur de l'Université du Littoral, Côte d'Opale et à M. Vasile Huléa, professeur de l'Université de Montpellier pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également, Mme Sylvette Brunet, Mme Bénédicte Lebeau, M. Cédric Carteret et M. Gerhard Pirngruber de me faire l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je remercie Philippe Gros, professeur à l'Université de Lorraine et directeur du laboratoire SRSMC, ainsi que Xavier Assfeld, professeur à l'université de Lorraine et directeur de l'Ecole Doctorale SESAMES pour m'avoir accueilli au sein de leurs institutions respectives. De plus, j'adresse mes sincères remerciements au SRSMC et à SESAMES pour m'avoir accordé les soutiens financiers nécessaires pour mes déplacements dans des laboratoires extérieurs et de participer à des congrès nationaux et internationaux.

Ce travail fut le fruit de collaborations avec de nombreux laboratoires et personnes qui ont contribué d'une manière importante aux résultats obtenus. Je suis reconnaissant, à nouveau, à Mme. Bénédicte Lebeau, du Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée à l'Université de Haute Alsace de Mulhouse, de m'avoir accueillie dans son équipe. Merci à Magalie Bonne et à Laure Michelin pour leur support technique durant mon séjour dans le laboratoire. J'exprime également ma reconnaissance, à nouveau, à Mme. Sylvette Brunet, d'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et de m'avoir accueilli dans son équipe. Merci à Carlos Felipe Linares Aponte pour son support durant mon séjour dans le laboratoire.

Les expériences de spectroscopie ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique Microbiologie pour l'Environnement. J'exprime ma profonde reconnaissance à M. Cédric Carteret, non seulement pour ses compétences professionnelles, mais aussi pour ses qualités humaines. Son accueil chaleureux et sa disponibilité pour la réalisation des expériences dans les meilleures conditions m'ont permis de prendre cette partie du travail avec beaucoup d'intérêt. Je tiens à remercier Martine Mallet pour avoir effectué les analyses de spectroscopie de photoélectrons XPS.

Je tiens à remercier Mélanie Emo pour l'ensemble des expériences SAXS qu'elle a réalisé durant ces trois années. Je remercie Sandrine Adach du laboratoire SRSMC pour avoir effectué les analyses élémentaires.

Je remercie chaleureusement Dominique Dodin, Lionel Richaudeau et Laurent Mori pour leur assistance technique qui m'a permis de faire cette thèse dans de bonnes conditions.

La réalisation de la thèse est une expérience enrichissante et pleine de découvertes, mais parfois difficile. Mes pensées vont donc à l'ensemble des membres de l'équipe, en particulier à Pierrick, François, Lionel, Mélanie, Violetta, Philippe et Karine.

Je suis reconnaissant la gentillesse qu'ils m'ont témoignée au quotidien et pour avoir su maintenir une bonne entente au sein de l'équipe.

Au-delà de la science, il y a des hommes et des femmes qui étaient à mes côtés tout au long de ma thèse. Mes parents, Mouhamad Salem et Ahlam, d'abord, que je remercie très chaleureusement ici ainsi que Nagham Hayek pour ses sourires et son soutien lorsque j'en avais le plus besoin.

A mes parents

A Nagham

Sommaire

Introduction générale 1
Chapitre I: Etat de l'art et généralité 4
1 Les matériaux mésoporeux 5
1.1 Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux 5
2 Méthodes de synthèse des oxydes mésoporeux à matrice non silicatée 7
2.1 Hard templating 8
2.2 *Soft templating* 8
2.3 Exemples d'applications des oxydes mésoporeux à matrice non silicatée 17
3 Le dioxyde de titane 18
3.1 Structure et propriétés 18
3.2 Les oxydes de titane mésoporeux 20
3.3 Connaissances acquises au laboratoire concernant la préparation de TiO_2 mésoporeux 29
3.4 Les oxydes de titane à porosité hiérarchisée 31
3.5 Application en photocatalyse et catalyse 34
4 Le dioxyde de zirconium 40
4.1 Structure cristalline 40
4.2 Application en catalyse 41
4.3 Autres applications 42
4.4 Oxyde de zirconium mésoporeux 43
5 Objectif de la thèse 47
6 Références bibliographiques 49
Chapitre II : Partie expérimentale 59
1 Produits utilisés 60
1.1 Tensioactifs 60
1.2 Sources inorganiques 60
1.3 Alcools, acides et bases 61
1.4 Molécules organiques et colorants 61
2 Méthodes expérimentales de synthèse 61
2.1 Les oxydes de titane bimodaux 61
2.2 Les oxydes de zirconium 64

2.3 Les oxydes d'aluminium 66
3 Modes opératoires 66
3.1 Evolution de l'activité photcatalytique des TiO_2 mésoporeux 66
3.2 Hydrodésulfuration (HDS) du dibenzothiophène (DBT) et du 4,6-diméthyldibenzothiopène (4,6DMDBT) 67
4 Techniques de caractérisation utilisées 73
4.1 Adsorption-désorption d'azote 73
4.2 Adsorption de la pyridine suivie par spectroscopie infrarouge 76
4.3 Diffraction et diffusion des rayons X 76
4.4 Microscopie électronique à transmission (MET) 79
4.5 Spectroscopie de photoélectron X (XPS) 81
4.6 Spectroscopie Raman 82
4.7 Spectroscopie de réflectance diffuse UV-Visible 82
4.8 Spectroscopie d'absorption UV-Visible 84
4.9 Analyse thermogravimétrie (ATG) 85
5 Références bibliographiques 86
Chapitre III : Oxydes de titane mésoporeux 87
1 Optimisation des conditions de cristallisation de TiO_2 amorphe et du traitement de la mésophase hybride sous NH_3 88
2 Oxyde de titane méso-mésoporeux 96
3 Oxydes de titane mésoporeux : supports de catalyseurs pour l'hydrodésulfuration des gazoles 103
Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des oxydes de zirconium mésoporeux 190
1 Synthèse des oxydes de zirconium mésoporeux 191
1.1 Influence de la concentration en tensioactif dans l'acide et du rapport molaire tensioactif/précurseur inorganique 191
1.2 Discussion 200
1.3 Efficacité de l'élimination du tensioactif par l'éthanol 201
2 Effet de la calcination sur la mésostructuration 204
2.1 Etude par diffraction des rayons X *in situ* 204
2.2 Calcination dans un four tubulaire 205
3 Extraction du P123 par l'eau à température ambiante 206
3.1 Effet du traitement dans l'eau sur les propriétés structurales et texturales de ZrO_2 206

3.2 Efficacité de l'élimination du P123 dans l'eau 208
4 Stabilité hydrothermale des ZrO_2 mésoporeux 209
4.1 Organisation et texture des ZrO_2 immergés dans l'eau bouillante 210
5 Incorporation d'Etain dans la matrice ZrO_2 mésoporeuse 213
5.1 Synthèse des Sn-ZrO_2 par co-condensation 214
5.2 Introduction de l'Etain mélangé par broyage mécanique 218
5.3 Préparation de Sn-ZrO_2 par imprégnation en voie humide 227
6 Environnement chimique des différents éléments présents dans les matériaux Sn-ZrO_2 231
7 Conclusion 234
8 Références bibliographiques 236
Conclusion générale 238
Perspective 241

Introduction générale

La découverte des matériaux mésoporeux silicatés organisés, par les chercheurs de chez Mobil en 1992 [1], a rapidement suscité beaucoup d'enthousiasme dans le monde scientifique. L'utilisation de tensioactif pour la formation de ces matériaux permet d'obtenir des surfaces spécifiques et volume poreux élevés (1000 m^2/g et 1 cm^3/g). De façon générale, ils sont préparés à partir de systèmes moléculaires organisés selon deux voies : le mécanisme d'auto-assemblage coopératif (CTM) qui consiste à utiliser des micelles de tensioactif et le mécanisme transcriptif (LCT) pour lequel la source inorganique polymérise autour de cristaux liquides, qui servent d'empreinte. Ces matériaux aux propriétés intéressantes permettent d'étendre le champ d'application des solides poreux organisés. En effet, la présence d'une mésostructure dans le domaine des mésopores en fait d'excellents candidats comme support de catalyseurs ou pour l'immobilisation de biomolécules telles que, les enzymes. Le champ d'application des silices mésoporeux en catalyse était limitée du fait de l'absence de sites actifs, rapidement les chercheurs ont essayé d'adapter et de transposer le schéma de synthèse des matériaux mésoporeux silicatés organisés à d'autres oxydes, tels que les oxydes de métaux de transition [2].

Parmi eux, le dioxyde de titane est un composé d'intérêt dans le monde industriel en raison de son exploitation dans plusieurs domaines, tels que l'électronique, l'adsorption, la catalyse, mais aussi grâce a sa capacité à absorber de la lumière et générer par suite des radicaux libres. Cette propriété du TiO_2 confère à ce matériau une importance particulière en tant que photocatalyseur. Toutefois les composés existants sur le marché souffrent de leur faible surface spécifique (25 m^2 /g pour le TiO_2 Degussa P25). Une solution proposée pour augmenter cette grandeur est de synthétiser des TiO_2 mésoporeux organisés selon la méthode ''*Soft templating*'' développée pour les silices mésoporeux. Toutefois, dans le cas du dioxyde de titane un problème majeur à résoudre concerne la réactivité élevée des alcoxydes de titane. Différentes stratégies ont été mises en œuvre pour contrôler cette réactivité, mais la plupart d'entre elles conduisent à des matériaux amorphes, présentant une organisation locale et imparfaite. De plus, parmi les structures cristallographiques de TiO_2 l'anatase est celle qui présente l'activité

photocatalytique la plus importante. Pour obtenir cette phase active, un traitement thermique est donc nécessaire et ce dernier entraîne souvent l'effondrement de la charpente mésoporeuse. Une méthode combinant le mécanisme LCT et la méthode *Evaporation induced self assembly* (EISA) a été développée au laboratoire pour la synthèse d'oxydes de titane mésoporeux de surface spécifique élevée (> 250 m^2/g)[3,4]. Après cristallisation, l'oxyde de titane ainsi synthétisé présente des parois semi-cristallines et montre une activité photocatalytique dans l'UV. La synthèse est effectuée en milieu alcoolique acide contenant le tensioactif et le précurseur inorganique. Après l'ajout de l'eau, une évaporation progressive de l'alcool est réalisée conduisant à la formation de la mésophase hybride. En effet, la polymérisation du titane est déclenchée après traitement de la mésophase hybride par à l'ammoniac. Le matériau mésoporeux final est obtenu après lavage à l'éthanol afin d'éliminer le tensioactif.

L'objectif de ce travail est tout d'abord de mieux maitriser la formation des oxydes de titane mésoporeux organisés. Dans un premier temps l'impact du traitement de la mésophase hybride sous NH_3 gazeux et des conditions de cristallisation sur les propriétés des oxydes de titane mésoporeux, ont été investis

Dans un second temps, afin d'améliorer les propriétés photocatalytiques de TiO_2 mésoporeux organisés, l'introduction d'un second niveau de porosité est proposé. En effet, une double porosité peut favoriser la diffusion au sein des matériaux et ainsi une meilleure accessibilité aux sites actifs serait possible. Pour ce faire, un système mixte de tensioactif hydrogéné/fluoré a été choisi pour leur synthèse, car les composes fluorés sont connus pour être hydrophobe et de cette façon deux réseaux de mésopores peuvent être créés.

La phase MoS_2 qui est active pour la réaction d'hydrodésulfuration des gazoles devrait selon la littérature être mieux dispersée si des supports à base de titane sont utilisés. Cette possibilité à retenu notre attention et nous nous proposons d'utiliser les oxydes de titane mésostructurés comme support pour cette phase et de les tester pour l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT) et du 4,6-diméthylbenzodiophène (46DMDBT), composés soufrés modèles.

D'autres oxydes sont aussi intéressants que TiO_2 pour des applications catalytiques et en particulier, le ZrO_2. De ce fait, la méthode de préparation de TiO_2 dans ce travail sera transposée à l'oxyde de zirconium.

Dans le premier chapitre, l'introduction sera consacrée à la description des différentes méthodes de synthèse des oxydes mésoporeux à matrice non silicatés. Puis, des généralités concernant le dioxyde de titane et le dioxyde de zirconium ainsi qu'une étude bibliographique relative aux méthodes de synthèse de ces oxydes mésoporeux seront présentées.

Le second chapitre sera réservé à la description des modes opératoires et à la présentation des techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre sera dédié aux études relatives àTiO_2.

Le quatrième chapitre sera consacré à la synthèse et caractérisation d'oxyde de zirconium mésoporeux, ainsi qu'à l'incorporation d'étain au sein de cette matrice.

Finalement, une conclusion générale de ce travail et les perspectives qui pourraient être envisagées seront exposées.

Référence bibliographiques

[1]. J. S. Beck and *al*., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 10834–10843.

[2]. D. Gu and F. Schüth, *Chem. Soc. Rev., 2014,* **43,** 313–344.

[3]. K. Zimny, J. Ghanbaja, C. Carteret, M. J. Stébé and J.L. Blin, *New J. Chem.* , 2010, **34,** 2113–2117.

[4]. K. Zimny, T. Roques-Carmes, C. Carteret, M. J.Stébé and J. L. Blin, *J. Phys. Chem. C* , 2012, **116,** 6585–6594.

Chapitre I: Etat de l’art et généralité

1 Les matériaux mésoporeux

Depuis que les chercheurs de l'entreprise Mobile en 1992 ont réussi à préparer des matériaux mésoporeux silicatés organisés à partir de micelles de tensioactifs cationiques (les sels d'ammonium quaternaires $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)$ avec $8 < n < 18$) [1,2], l'intérêt pour ces matériaux mésoporeux silicique n'a fait que croitre. En effet, ils présentent des propriétés intéressantes telles qu'une surface spécifique élevée, une distribution homogène du diamètre des pores ainsi qu'un volume poreux important. Ainsi, de nombreuses études relatives à leur préparation, leur caractérisation et leurs potentielles applications sont décrites dans la littérature.

La réactivité des matériaux mésoporeux silicatés est essentiellement gouvernée par la nature des groupements présents à leur surface, et dans le cas des silices seules les groupements silanols (Si-OH) sont des sites actifs et ils interviennent dans peu de réactions, limitant ainsi leurs champs d'application. Afin d'augmenter le nombre de sites actifs, des hétéroatomes tels que Al, Zr, Ti, Co, Fe … peuvent être introduits dans la charpente silicatée. Par exemple, Yue *et al*. [3] ont décrit la synthèse directe d'Al-SBA-15 à pH=3 et ils ont mis en évidence que l'activité catalytique pour le craquage du cumène est plus élevée qu'avec le Al-MCM-41.

Tsoncheva *et al*. [4] ont étudié l'incorporation du Co par imprégnation en voie humide dans les matériaux mésoporeux silicatés de type SBA-15, KIT-5 et KIT-6. Les différentes analyses ont montré que le métal est dispersé de façon homogène dans le matériau et qu'il est doté d'un caractère réducteur permettant aux catalyseurs d'être très actifs pour l'oxydation de l'acétate d'éthyle. Les matériaux Co-SBA-15 synthétisés par voie hydrothermale et par imprégnation en voie humide [5] ont été testés pour l'oxydation du cyclohexane en phase liquide sans solvant à 160°C sous une pression d'oxygène de 1 MPa et un temps de 6 h. Les catalyseurs ont montré une bonne activité et une bonne sélectivité vis-à-vis du cyclohexanone.

1.1 Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux silicatés peuvent être préparés à partir de systèmes moléculaires organisés selon deux voies : le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (*Cooperative Templating Mechanism*) et le mécanisme transcriptif LCT (*Liquid Crystal Templating*).

1.1.1 Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif (CTM)

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. (Figure I-1).

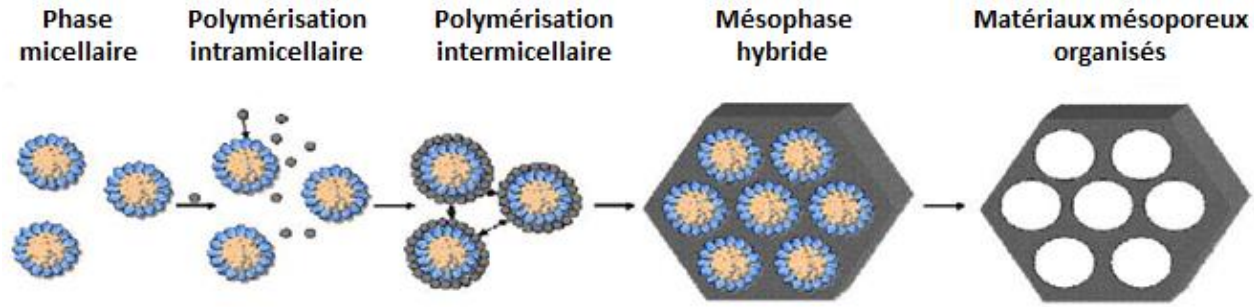


Figure I-1 : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.

La polymérisation intramicellaire est la première étape de ce mécanisme. Les têtes polaires des tensioactifs interagissent avec le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, selon la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est la condensation intermicellaire, lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique. Le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif, soit par calcination, soit par extraction par un solvant (en général l'éthanol) lorsque le tensioactif utilisé est non ionique.

1.1.2 Le mécanisme transcriptif (LCT)

Le mécanisme transcriptif ou *Liquid Cystal Templating* a été proposé pour la première fois par Mobil en 1992 [1,2] pour expliquer la formation des mésostructures organisées M41S (Figure I-2). Toutefois, il a été montré par la suite que ce mecanisme ne permettait pas d'expliquer la formation des matériaux M41S, mais ce concept a été utilisé quelques années plus tard avec d'autres protocoles de synthèse. Ce mécanisme consiste à utiliser des cristaux liquides qui servent d'empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Ce mécanisme est

réellement investi pour la première fois par Attard *et al*. en 1995 [6] pour préparer des silices mésostructurées à partir de cristaux liquides à base de tensioactifs hydrogénés non inoniques.
Dans le cas d'une phase cristal liquide hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et une mésophase hybride est ensuite formée. Les étapes suivantes sont analogues à celles décrites pour le CTM. Ce mécanisme présente l'avantage d'obtenir plus facilement différents types d'organisation (cubique, lamellaire) en utilisant des cristaux liquides de structures variées. De plus, il s'avère mieux adapté à l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande. Il semble en effet plus facile de structurer directement un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes, parfois très réactifs.

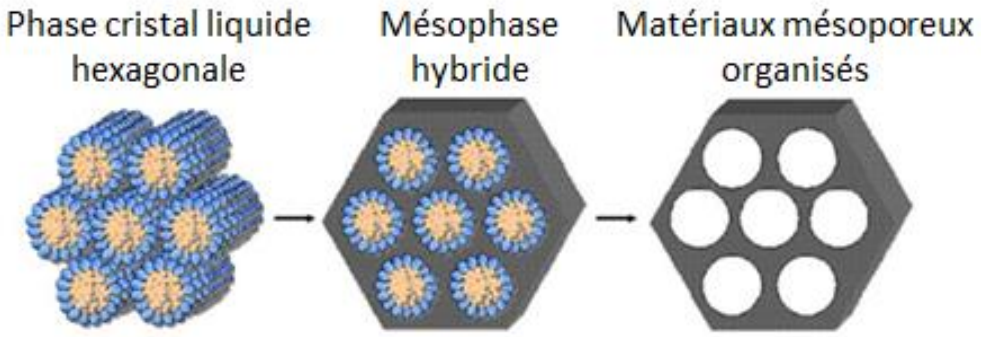


Figure I-2 : Mécanisme transcriptif (LCT).

2 Méthodes de synthèse des oxydes mésoporeux à matrice non silicatée

Il existe principalement deux méthodes de synthèse des oxydes mésoporeux non siliciques, '*Soft templating' et 'Hard templating'.*
Pour ces deux méthodes, il a été montré que la formation d'une mésophase d'oxyde métallique n'est possible que si trois conditions sont satisfaites [7] : (i) le précurseur inorganique doit avoir le pouvoir de former des polyanions ou polycations permettant l'établissement de liaisons multidentates avec le tensioactif, (ii) ces polyions doivent pouvoir se condenser afin de former des charpentes stables et enfin (iii) l'équilibre de la densité de charge entre le tensioactif et l'espèce inorganique est requis afin de contrôler la formation d'une phase spécifique.

2.1 Hard templating

Le *''hard templating''* consiste à utiliser des mésostructures comme moule, telles que les silices mésoporeuses organisées [8]. Initialement des membranes poreuses d'Al_2O_3 préparées par oxydation anodique (AAO) ont été prises comme moule pour synthétiser des carbones mésoporeux et des métaux nanostructurés et différentes techniques, telles que le dépôt chimique en phase vapeur [9,10], le dépôt électrochimique [11] ou le dépôt de couches minces atomiques [12] ont été employées. Basée sur cette méthodologie, des carbones mésoporeux (CMK-1) [13] et des nanofils de platine Pt avec une structure hexagonale à 3D [14] ont été préparés en utilisant la silice mésoporeuse (MCM-48) comme empreinte. La Figure I-3, illustre le mécanisme *''hard templating''* qui comprend quatre étapes : (i) préparation du moule (template), (ii) imprégnation du précurseur inorganique, (iii) décomposition thermique du précurseur et (iv) élimination du moule.

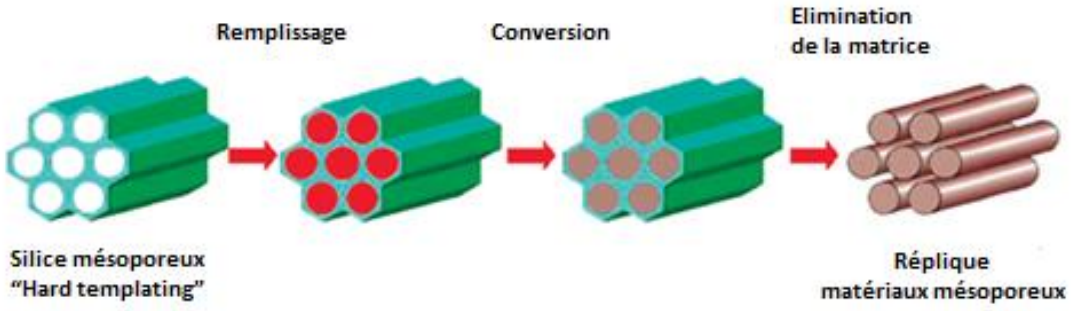


Figure I-3 : Schéma illustrant le mécanisme *''hard templating''*.

La première synthèse des matériaux mésoporeux à base d'oxydes de métaux de transition via le *''hard templating''* a été reportée en 2003 par Zhu *et al*. [15] La SBA-15 fonctionnalisée-amino a été utilisée comme empreinte et $K_2Cr_2O_7$ a été introduit dans le système poreux en milieu acide (pH = 1,5) ajusté avec l'acide chlorhydrique. Un traitement thermique a ensuite été effectué pour décomposer les espèces inorganiques en oxyde. Enfin, la matrice silicatée a été éliminée par lavage avec une solution d'acide fluorhydrique (HF) et une structure cristalline de Cr_2O_3 sous forme des nanofils connectés entre eux a été obtenue (Figure I-4). Les matériaux synthétisés présentent une faible surface spécifique, 58 m^2/g et un diamètre des pores de 3,4 nm. Plus tard, cette méthodologie de synthèse a été étendue à la préparation de nanofils de WO_3 [16] et de α-Fe_2O_3 [17] qui présentent une structure hexagonale mésoporeuse à 3D.

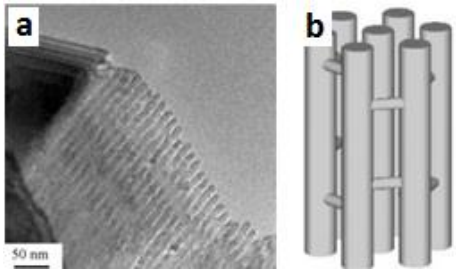


Figure I-4 : cliché MET des nanofils de Cr_2O_3 organisés, (b) représentation schématique des nanofils de Cr_2O_3 connectés entre eux [15].

Liu *et al*. [18] ont décrit pour la première fois la préparation d'oxydes d'aluminium γ-Al_2O_3 mésoporeux organisés en utilisant le carbone mésoporeux CMK-3 comme empreinte. La synthèse est effectuée en plusieurs étapes. Tout d'abord, le CMK-3 est une réplique de la silice mésoporeuse de types SBA-15. Ensuite, le CMK-3 obtenu est dispersé dans une solution alcoolique contenant du nitrate d'aluminium qui est employé comme précurseur inorganique. L'éthanol est choisi comme solvant car il améliore la mouillabilité du CMK-3 en favorisant un remplissage homogène du nitrate d'aluminium dans les pores. L'ammoniaque a été utilisée pour hydrolyser *in situ* le précurseur. Finalement, une étape de calcination est réalisée à 750 °C sous azote, afin de pouvoir cristalliser l'aluminium amorphe en γ-Al_2O_3. Les matériaux mésoporeux obtenus après l'élimination du carbone par traitement thermique à 550 °C sous air pendant 3 heures, présentent une surface spécifique de 257 m^2/g et un diamètre de pores d'environ 6 nm. Plus tard, Lai *et al*. [19] ont préparé des oxydes de cuivre CuO mésoporeux à 2D avec une distribution homogène de pores (5,5 nm) selon le même protocole.

Un peu plus tard, Rumplecker *et al*. [20] ont réussi à préparer du Co_3O_4 mésoporeux avec des diamètres de pores de 3 et 10 nm en utilisant respectivement la SBA-15 et le KIT-6 comme empreinte. Ils ont montré que les silices mésoporeuses (SBA-15 et KIT-6) traités en présence d'un mélange H_2O_2/HNO_3 présentent une forte densité de groupes silanol (Si-OH) à la surface rendant plus facile l'incorporation de grandes quantités de sels métalliques au sein des pores et de façon homogène. Le précurseur est introduit au sein des pores de la matrice silicique selon la méthode d'imprégnation en voie humide. Il s'en suit une étape de calcination à 450 °C sous air pendant 6 heures, afin de décomposer le précurseur. Enfin, une solution basique de NaOH est utilisée pour éliminer la matrice silicique. La même approche a été utilisée pour obtenir du ß-MnO_2 mésoporeux avec des diamètres de pores compris entre 3,4 - 28 nm [21].

Le dioxyde de ruthénium (RuO_2) mésoporeux a été également obtenu via le *''hard templating''* [22] en contrôlant l'hydrophobicité de KIT-6 par introduction de groupements méthyle sur la surface de la matrice silicique. Le précurseur inorganique $RuCl_3$ est introduit dans la matrice à l'aide d'une solution alcoolique, selon la méthode d'imprégnation par voie humide. Après évaporation totale de l'éthanol, le produit obtenu est calciné à 300 °C sous azote pendant 24 heures pour décomposer le précurseur, et le composite RuO_2/KIT-6 est formé. Ensuite une solution de NaOH permet d'éliminer la matrice silicique. Le RuO_2 mésoporeux ainsi synthétisé présente une surface spécifique de 131 m^2/g et un volume poreux de 0,42 cm^3/g.

Comme montre le Tableau I-1, le ''*hard templating*'' peut être utilisé pour préparer de nombreux oxydes mésoporeux non silicatés. Toutefois, cette méthode présente quelques inconvénients. En particulier, la synthèse est généralement longue et coûteuse. Par exemple, l'imprégnation du précurseur inorganique dans la matrice silicique n'est pas facile et une fonctionnalisation de surface avec certains groupes organiques ou bien une augmentation de la densité des groupes silanol (Si-OH) en surface est nécessaire pour favoriser les interactions entre les espèces organiques/inorganiques qui améliorent l'incorporation des sels inorganiques au sein de pores. En plus, le processus est non respectueux de l'environnement, car le solvant comme NaOH ou HF employé pour enlever la silice est toxique.

Tableau I-1 : Structure et conditions de synthèse de différents types d'oxydes de métaux de transition mésoporeux synthétisés selon le mécanisme ''*hard templating*''.

Oxyde	Précurseur	Moule	Méthode	Structure	Libération porosité	S_{BET} (m^2/g)
Al_2O_3 [23]	$Al(NO_3)_3,9H_2O$	CMK-8	Imprégnation	Hexagonal	NaOH-HF	400
CeO_2 [24]	$Ce(NO_3)_3,6H_2O$	KIT-6	Imprégnation	Hexagonal	NaOH	152
Co_3O_4 [25]	$Ce(NO_3)_3,6H_2O$	SBA-15	Imprégnation	Cubique	NaOH-HF	298
Fe_3O_4 [26]	$Fe(NO_3)_3,9H_2O$	KIT-6	Imprégnation	Hexagonal	NaOH	88
In_2O_3 [27]	$In(NO_3)_3,5H_2O$	CMK-3	Imprégnation	-	550 °C/air	39
MgO [28]	$Mg(NO_3)_2$	CMK-3	Imprégnation	Hexagonal	500 °C/air	111.256
Mn_3O_4 [29]	$Mn(NO_3)_2,6H_2O$	KIT-6	Imprégnation	Hexagonal	NaOH	100
Mn_2O_3 [29]	$Mn(NO_3)_2,6H_2O$	KIT-6	Imprégnation	Hexagonal	NaOH	139
NiO [30]	$Ni(NO_{3)2},6H_2O$	SAB-15	Imprégnation	Hexagonal	NaOH	47
SnO_2 [31]	$SnCl_4,5H_2O$	KIT-6, SBA-15	Imprégnation	Hexagonal	NaOH	80-160
WO_3 [32]	$H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$	KIT-6, SBA-15	Imprégnation	Hexagonal	HF	7-81
ZnO [33]	$[\{CH_3ZnO(CH_2)_2OCH_3\}_4]$	CMK-3, CMK-1	Imprégnation	Hexagonal	370 °C/air	192-202

2.2 *Soft templating*

Une alternative au *''hard templating''* est le *''soft templating''* qui consiste à utiliser des systèmes à base de tensioactifs comme empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux de façon similaire à l'obtention des silices mésoporeuses et ceci en contrôlant la réactivité du précurseur inorganique. Le processus d'assemblage est induit par la formation de liaisons non covalentes telles que des liaisons hydrogène ou des liaisons électrostatiques entre les tensioactifs et les espèces inorganiques, pour former une mésophase hybride. Le matériau mésoporeux est obtenu après l'élimination du tensioactif par calcination ou par extraction chimique (Figure I-5).

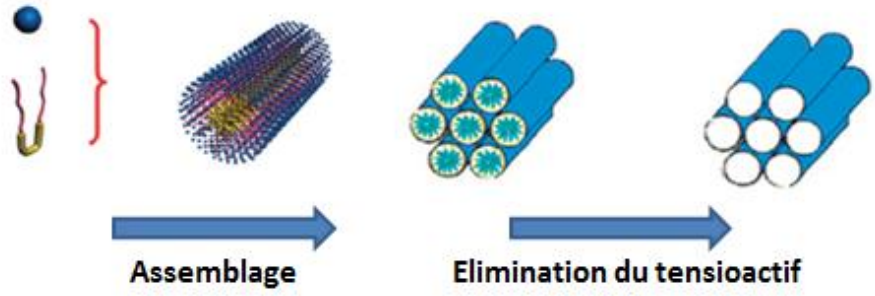


Figure I-5 : Schéma illustrant le mécanisme *''soft templating''*.

L'avantage de cette technique est qu'elle permet, en adaptant la taille des tensioactifs, d'accéder à une distribution homogène de la taille de pores. Cette méthode peut conduire à une grande diversité de matériaux, grâce à la grande variété d'agents structurants disponibles (ammonium quaternaire, copolymère bloc amphiphile etc...) ainsi qu'aux conditions ajustables de la condensation inorganique (nature du précurseur, solvant, pH, température). Toutefois, la formation des édifices supramoléculaires/phases inorganiques peut être plus délicat à réaliser pour des raisons de réactivité éventuellement élevée des précurseurs inorganiques. De plus, cette méthode présente d'autres inconvénients. Tout d'abord la polymérisation des précurseurs est souvent incomplète, formant ainsi des édifices qui peuvent encore se condenser et donc se modifier, induisant des effondrements de structure irréversibles. D'autre part, la libération du réseau poreux passe souvent par une étape de calcination, ce qui peut conduire aussi à la destruction de la charpente. Enfin, une autre difficulté est associée au contrôle des interactions inorganiques-inorganiques provenant des réactions d'hydrolyse et de

condensation des précurseurs inorganiques et des interactions inorganiques-organiques qui se situent à l'interface entre les deux phases organiques et inorganiques et qui est déterminant pour l'effet structurant du tensioactif sur l'organisation de l'oxyde. Pour contrôler la réactivité des précurseurs inorganiques, plusieurs méthodes telles que l'ajout de molécules complexantes « retardateur d'hydrolyse-condensation », la synthèse en milieu non aqueux alcoolique ou encore la synthèse en milieu acide ont été investies.

2.2.1 Synthèse en milieu aqueux

En se basant sur le mécanisme d'auto assemblage coopératif, Stucky *et al*. [34] ont décrit la première synthèse d'oxydes de métaux de transition mésostructurés. Des tensioactifs cationiques et anioniques ont été utilisés en présence d'espèces inorganiques solubles dans l'eau, sous différents conditions de pH, afin de contrôler la réactivité des précurseurs. Toutefois pour ces mésophases hybrides, après l'élimination du tensioactif par calcination à haute température, la mésostructure s'est effondrée.

De leur côté, Luca *et al*. [35] ont préparé des oxydes de vanadium mesostructurés en deux étapes : Tout d'abord, le vanadate de cétyltriméthylammonium a été cristallisé à partir d'une solution aqueuse contenant le vanadate d'ammonium (NH_4VO_3) et le chlorure de cétyltriméthylammonium (CTA). Ensuite le vanadate de CTA a été dissous dans une solution alcoolique, puis un titrage a été effectué à l'aide de l'acide chlorhydrique (HCl) pour ajuster le pH à 2,2. Selon les auteurs, l'addition de l'acide chlorhydrique peut servir à contrôler la réaction de polycondensation qui conduit à la fin à un précipité rouge ($C_{20.1}H_{48}NV_{2.9}O_{11.4}$), après l'évaporation totale de l'éthanol à température ambiante. La mésophase hybride ainsi obtenue montre une structure hexagonale. Toutefois ces matériaux présentent une faible stabilité structurale après calcination à 300 °C sous air pendant 2 heures.

Puisque la synthèse d'oxyde d'étain SnO_2 mésoporeux n'a pas réussi avec les tensioactifs cationiques et non ioniques, Ulagappan et Rao [36] ont utilisé le di(éthyl-2hexyl) sulfosuccinate (AOT) comme surfactant (anionique) et le chlorure d'étain ($SnCl_4$), comme précurseur inorganique. Le précurseur a été ajouté dans une solution aqueuse contenant le surfactant à

température ambiante. La réaction d'hydrolyse/polycondensation du précurseur a été réalisée à des pH compris entre 4 et 8. La solution est laissée décanter périodiquement pour prélever l'eau surnageante. Ensuite, le solide récupéré est laissé dans l'eau pendant 24 heures pour le faire vieillir. Le matériau hybride obtenu a été filtré, lavé avec de l'acétone et finalement séché à l'air. Le matériau présente une organisation hexagonale qui a été observée par diffusion des rayons X aux petits angles et par microscopie à force atomique (AFM). Toutefois, la structure collapse après l'extraction chimique ou thermique du tensioactif.

Des oxydes de Nickel mésoporeux ont été synthétisés pour la première fois par Banerjee *et al*. [37] en choisissant le dodécylsulfate de sodium (SDS) comme tensioactif anionique. Le chlorure de nickel $NiCl_2$ a été sélectionné comme précurseur. Une solution aqueuse contenant le précurseur inorganique, l'agent structurant et l'urée est maintenue sous agitation pendant 1 heure à température ambiante. Ensuite, cette solution est portée à 80 °C pour hydrolyser le précurseur en présence d'ammoniaque générée *in situ* par la décomposition de l'urée (CH_4N_2O). L'élimination du surfactant a été effectuée par extraction chimique à l'aide d'une solution d'acétate de sodium qui est agitée à température ambiante pendant 1 heure. Les résultats obtenus montrent que les pores des matériaux ainsi synthétisés présentent une organisation hexagonale. Après calcination à 500 °C sous air, la porosité est maintenue, mais la surface spécifique diminue de 279 à 72 m^2/g et le diamètre des pores est augmenté de 4 à 7 nm.

2.2.2 Synthèse en milieu non aqueux

Plus tard, en 1999, l'équipe de Stucky [38] a réussi à mettre au point des oxydes mésoporeux de plusieurs métaux de transition, dont TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, SnO_2, Nb_2O_5, WO_3, sous forme de poudre et qui présentent une structure hexagonale ou cubique en utilisant des copolymères tribloc, le Pluronic P123 et F127 comme agent structurant et des précurseurs de type chlorure inorganique (Tableau I-2). Dans une synthèse typique, le précurseur inorganique est ajouté sous agitation à une solution alcoolique (éthanol) contenant l'agent structurant. Un gel est obtenu après évaporation de l'éthanol sous air libre à 40 °C. Enfin, le matériau hybride est calciné à 300 °C sous air pendant 4 heures afin d'éliminer le tensioactif.

Tableau I-2 : Propriétés texturales et structurales de plusoeurs oxydes mésoporeux préparés en utilisant le P123 comme agent structurant en milieu non-aqueux

Oxyde	Précurseur inorganique	Organisation	Diamètre de pores (A^o)	S_{BET} (m^2/g)
Nb_2O_5	$NbCl_5$	Hexagonal	50	876
WO_3	WCl_6	Hexagonal	50	125
SnO_2	$SnCl_4$	Hexagonal	68	180
HfO_2	$HfCl_4$	Hexagonal	70	105
Al_2O_3	$AlCl_3$	Vermiforme	140	300

Une nouvelle stratégie a été proposée par l'équipe de Tung [39] pour la préparation d'oxydes d'étain mésoporeux thermiquement stable, en utilisant dans ce cas un tensioactif cationique, le bromure de céthyltriméthylammonium (CTABr). La synthèse est effectuée en plusieurs étapes. Tout d'abord, l'ammoniaque a été employée pour hydrolyser *in situ* le chlorure d'étain afin d'obtenir une solution gélatineuse d'oxyhydroxyde d'étain. Cette solution est ensuite lavée pour éliminer les ions chlorures formés, et le pH est ajusté à 10 à l'aide d'une solution d'ammoniaque. Le tensioactif est introduit dans cette solution à 75 °C sous agitation. Finalement, des poudres blanches sont récupérées après vieillissement de la solution à 75 °C sans agitation pendant 144 heures. Les résultats montrent que les matériaux ainsi synthétisés présentent une organisation hexagonale et une surface spécifique de l'ordre de 220 m^2/g après calcination à 500 °C.

Dahal *et al*. [40] ont synthétisé des oxydes de cobalt Co_3O_4 mésoporeux *via* le procédé sol-gel avec le copolymère tribloc, Pluronic, P123, $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$, comme surfactant et le nitrate de cobalt hexahydraté $Co(NO_3)_2.6H_2O$ comme précurseur inorganique. Le précurseur est ajouté dans une solution alcoolique basique à pH = 12,7 contenant également l'agent structurant et le n-décane. Le mélange est laissé sous agitation pendant 3 heures, puis transféré dans un autoclave où il est maintenu à 82 °C pendant 48 heures. Le n-décane $C_{10}H_{22}$ a été ajouté comme un agent gonflant pour augmenter la taille des micelles. Les matériaux obtenus après calcination à 400 °C présentent une surface spécifique de 367 m^2/g et un diamètre de pores centré sur 10 nm.

2.2.3 Synthèse en utilisant un agent complexant

En 2004, Sinha *et al*. [41] ont synthétisé pour la première fois des oxydes de chrome Cr_2O_3 mésoporeux à 3D, selon la méthode sol-gel, avec le copolymère tribloc, F127, $(HO(CH_2CH_2O)_{106}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{106}H)$, comme tensioactif. Le copolymere F127 est dissous sous agitation dans un mélange propanol/éthylène glycol et nitrate de chrome trihydraté $Cr(NO_3)_2,3H_2O$. L'éthylène glycol a été utilisé comme agent complexant pour contrôler la réaction d'hydrolyse/polycondensation du précurseur qui permet de favoriser la formation de la mésostructure. Les matériaux sont ensuite lavés à l'éthanol pour éliminer le tensioactif. Ils présentent une surface spécifique de 212 m^2/g. Après calcination à 400 °C ou 500 °C la surface spécifique diminue à 96 et 78 m^2/g, respectivement.

Une autre équipe [42] a rapporté la préparation d'oxydes d'aluminium γ-Al_2O_3 mésoporeux en utilisant le copolymère tribloc, Pluronic, P123, comme agent structurant et le nitrate d'aluminium hydraté ($Al(NO_3)_3.9H_2O$) comme précurseur inorganique. Le P123 est dissous sous agitation dans une solution alcoolique de deux acides contenant le précurseur d'alumine. L'acide chlorhydrique permet de provoquer l'hydrolyse du précurseur, alors que l'acide citrique a été utilisé comme agent chélatant monodentate pour contrôler la polycondensation du précurseur d'aluminium en évitant la formation de chlorure d'aluminium $AlCl_3$ par coordination des ions chlorure avec les ions alumine. Le mélange est laissé sous agitation pendant 5 heures à température ambiante puis placé dans un étuve où il est maintenu à 60 °C jusqu'à l'évaporation totale du solvant. Après calcination à 400 °C (montée 1 °C/min sous air) les matériaux obtenus présentent une organisation hexagonale avec un diamètre des pores d'environ 6 nm et une surface spécifique élevée de l'ordre de 400 m^2/g.

2.2.4 Synthèse en milieu acide

En 2005, Aguado *et al*. [43] ont préparé γ-Al_2O_3 mésoporeuse selon le procédé sol-gel en milieu acide en utilisant le bromure de céthyltriméthylammonium (CTABr) comme surfactant cationique. L'isopropoxyde d'aluminium ($Al(Oipr)_4$) a été choisi comme précurseur. Selon les auteurs, l'acide chlorhydrique (HCl) et la concentration du surfactant en solution influencent les propriétés texturales de l'oxyde d'aluminium. Ils ont montré que pour un rapport molaire

HCl/précurseur plus grand que 1, les matériaux présentent une organisation vermiforme avec un diamètre de pores compris entre 4,7 et 6 nm. Une diminution du diamètre des pores a été observée en baissant le rapport molaire eau/précurseur et surfactant/précurseur. Pour éviter la coalescence des fragments d'alumine formant la charpente et par la suite l'effondrement de la mésostructure, un traitement thermique contrôlé a été effectué. Tout d'abord une vitesse de montée en température de 5 °C/min sous atmosphère d'azote jusqu'à atteindre une température de 550 °C est réalisée, puis l'échantillon est laissé pendant 5 heures sous air à la même température. Les matériaux synthétisés dans les conditions optimales présentent une surface spécifique élevée de 626 m^2/g et un diamètre des pores d'environ 2,8 nm. Quelques années plus tard, , Yue [44] a mis au point un autre protocole pour la préparation des oxydes d'aluminium γ-Al_2O_3 mésoporeux en utilisant le bromure de céthyltiméthylammonium (CTABr) comme agent structurant et le nitrate d'aluminium hydraté ($Al(NO_3)_3.9H_2O$) comme précurseur inorganique. Pour ce faire, une solution contenant le mélange Al/CTABr/acide citrique/citrate de sodium/eau a été placé dans un autoclave à 170 °C pendant 24 heures afin de favoriser le processus d'auto-organisation de la matrice inorganique. Les auteurs ont employé cette stratégie car le bromure de céthyltiméthylammonium interagit faiblement avec les espèces inorganiques d'aluminium issues de la réaction d'hydrolyse du précurseur. En revanche, l'acide citrique interagit simultanément avec les espèces inorganiques et les micelles de CTABr, en formant des interactions indirectes entre l'alumine et le CTABr (Figure I-6). Après une calcination à 550 °C (montée de 1 °C/min sous air puis palier pendant 3 heures), les pores du matériau présentent une organisation vermiforme et une surface spécifique de 398 m^2/g.

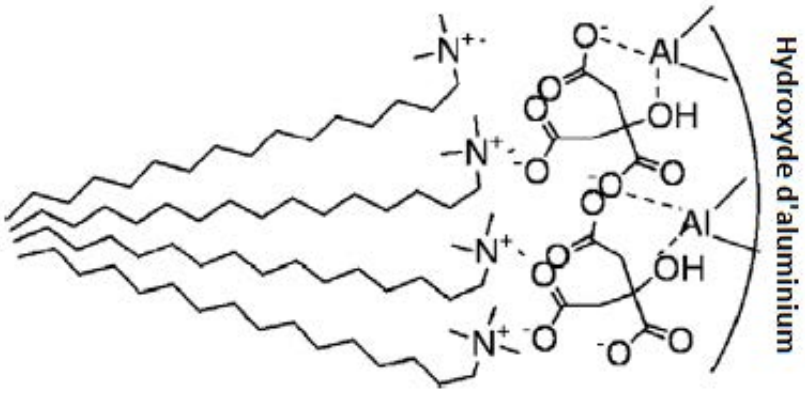


Figure I-6 : L'interaction de l'acide citrique avec les espèces inorganiques et les micelles formées par le CTABr [44].

Le Tableau I-3 regroupe quelques exemples de matériaux mésoporeux à matrice non silicique obtenus avec le mécanisme *''soft templating''*

Tableau I-3 : Structure et conditions de synthèse des différents types d'oxydes de métaux de transition mésoporeux synthétisés selon le mécanisme *''Soft templating''*.

Oxyde	Précurseur	Surfactant	Contrôleur	Méthode	Structure	S_{BET} (m^2/g)
Al_2O_3 [45]	$Al(OC_4H_9)_3$	P123	-	EISA	Vermiforme	208
HfO_2 [46]	$HfCl_4$	CTABr	Ammoniaque	CTM	Hexagonal	204
IrO_2 [47]	$Ir(CH_3COO)_3$	PEO-PB-PEO	-	EISA	Hexagonal	248
MgO [48]	$Mg(NO_3)_2,6H_2O$	F127-PMMA	Acide citrique	EISA	Vermiforme	125-243
γ-MnO_2 [49]	$Mn(NO_3)_2,6H_2O$	CTABr	NaOH	Sol-gel	Vermiforme	316
α-MoO_3 [50]	$MoCl_5$	KLE	-	EISA	Vermiforme	200
Nb_2O_5 [51]	$NBCl_5$	P123	-	EISA	Vermiforme	84-164
NiO [52]	$NiCl_2,6H_2O$	SDS	Ammoniaque	Sol-gel	Vermiforme	217-478
Sm_2O_3 [53]	$Sm(NO_3)_3,6H_2O$	F127	Acide citrique	Sol-gel	Vermiforme	28
Eu_2O_3 [53]	$Eu(NO_3)_3,6H_2O$	F127	Acide citrique	Sol-gel	Vermiforme	32
ZnO [54]	$ZnCl_2,5H_2O$	L_6	tétraméthylammonium	Sol-gel	Vermiforme	456
Y_2O_3 [55]	$Y(NO_3)_3,6H_2O$	F127	-	EISA	Vermiforme	19-49

2.3 Exemples d'applications des oxydes mésoporeux à matrice non silicatée

Comparés aux oxydes commerciaux qui présentent une faible surface spécifique, les oxydes métalliques mésoporeux possèdent une surface spécifique élevée et une structuration qui peuvent conduire à de meilleures performances pour des applications dans de nombreux domaines tel que, la catalyse, le stockage et la conversion d'énergie, la détection de gaz, l'adsorption et la séparation. Dans le domaine de l'énergie, Corma *et al*. [56] ont montré que CeO_2 mésoporeux organisé donnait une réponse photovoltaïque, tandis que cette dernière n'est pas observée dans le cas de CeO_2 sous forme de cristaux. L'oxyde d'étain mésoporeux organisé avec une grande surface spécifique peut être utilisé encore comme photo-anode dans le domaine des cellules solaires à colorant DSSC (Dye Sensitized Solar Cell) [57]. De nombreux oxydes métalliques mésoporeux organisés tels que, ß-MnO_2 [21], Co_3O_4 [58], Fe_2O_3 [59], MoO_2 [60] et SnO_2 [61] ont été testés comme électrodes pour les batteries au lithium. Brezesinski *et al*. [50,62,63] ont également eu recours à WO_3, α-MoO_3 et CeO_2 amorphe ou cristallin, préparés

selon la méthode EISA (*Evaporation induced self assembly*), comme électrodes dans des supercondensateurs. Récemment, CeO_2, Co_3O_4, Cr_2O_3, CuO, Fe_2O_3, ß-MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 NiO et $NiCoMnO_4$ mésoporeux organisés ont été employés comme catalyseurs pour l'oxydation du monoxyde de carbone CO [24]. La réaction de décomposition/oxydation du méthanol est une autre réaction dans le domaine catalytique pour laquelle les oxydes métalliques mésoporeux ont été employés. Roggenbuck *et al*. [64] ont synthétisé CeO_2 mésoporeux selon la méthode ''*hard templating*'' en utilisant CMK-3 (carbone mésoporeux organisé) comme empreinte. Ce produit présente une organisation hexagonale avec des pores de 5 nm de diamètre et une surface spécifique de 148 m^2/g. L'activité catalytique de CeO_2 mésoporeux pour la réaction de décomposition/oxydation du méthanol est substantiellement plus élevée que pour le CeO_2 commercial qui a une surface spécifique de 6 m^2/g. Dans le domaine médical, le monoxyde d'azote présente un intérêt particulier pour le développement de nouvelles thérapies dans le cas de plusieurs maladies. Une méthode particulière pour délivrer le monoxyde d'azote est de le libérer directement au niveau de la cible à l'aide de matériaux poreux dopé en NO [65]. Dans ce but, Yu Ren *et al*. [66] ont testé plusieurs oxydes métalliques mésoporeux, tels que, α-Fe_2O_3, ß-MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 et NiO mésoporeux qui montrent une faible adsorption en NO. Avec des capacités d'adsorption respectivement de 0,12 et 0,58 mmol/g, Cr_2O_2 et Co_3O_4 apparaissent plus prometteur dans ce type d'application.

3 Le dioxyde de titane

3.1 Structure et propriétés

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur [67] appartenant à la famille des oxydes de métaux de transition. Dans la nature, le dioxyde de titane existe sous différentes formes cristallographique [68,69], dont les phases les plus abondantes sont l'anatase, le rutile et la brookite. Les principales caractéristiques cristallographiques et propriétés physiques des différentes phases du dioxyde de titane sont rassemblées dans le Tableau I-4.

Le motif de base pour chaque structure est un octaèdre TiO_6, où l'ion Ti^{4+} est entouré par six ions O^{2-}. Chaque structure cristallographique diffère par l'enchainement et le compactage des octaèdres. La structure de l'anatase résulte d'un arrangement tri-dimensionnel des octaèdres

TiO_6 qui sont reliés entre eux par les arêtes, créant les plans (100) et donnant une structure tétragonale (Figure I-7.a). Dans le cas du rutile, les octaèdres TiO_6 sont ordonnés parallèlement à l'axe c, formant les plans (001) et donnant une structure tétragonale (Figure I-7.b). La brookite qui est une structure orthorhombique, résulte d'un arrangement tridimensionnel des octaèdres déformés reliés entre eux par des arêtes et des sommets (Figure I-7.c).

Tableau I-4 : Principales caractéristiques cristallographiques et propriétés physiques des différentes phases du dioxyde de titane.

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Groupe d'espace [70]	Tétragonale $P4_2/mnm$	Tétragonale $I4_1/amd$	Orthorombique Pbca
Paramètres de mailles (Å) [70]	a : 4,5937 c : 2,9587	a : 3,784 c : 9,512	a : 9,184 b : 5,447 c : 5,145
Densité (g/cm^3) [70]	4,27	3,89	4,12
Energie de la bande interdite (bandgap) eV	3 [71]	3,2 [72]	3,4 [73]
Indice de réfraction [74]	2,605	2,561	2,581

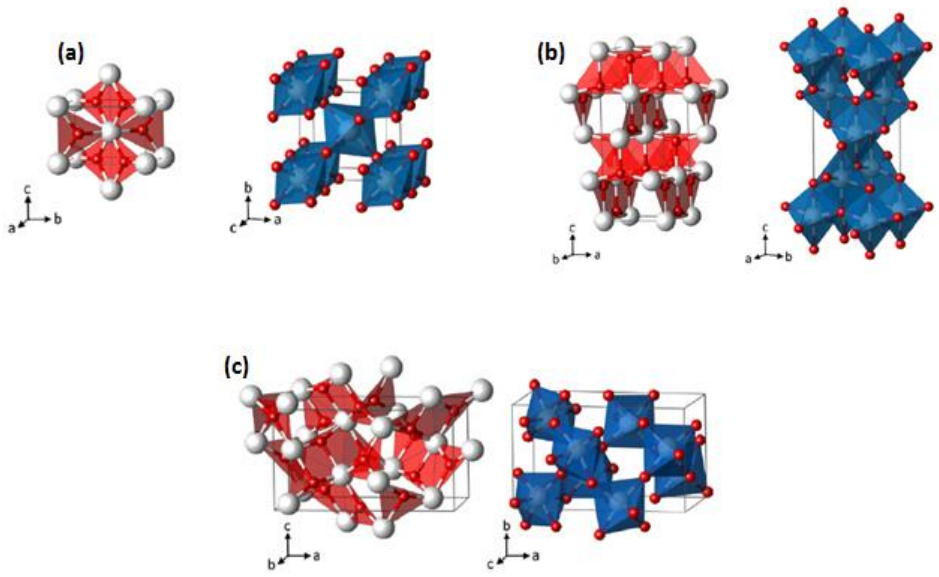


Figure I-7 : Structures cristalline de TiO_2 ; (a) anatase, (b) rutile, (c) brookite [69].

L'anatase et la brookite sont métastables et peuvent se transformer en une phase rutile thermodynamiquement stable lors de la calcination à des températures supérieures à 600 °C [75]. La transformation de la phase anatase en rutile a été étudiée pour explorer les propriétés mécaniques, mais aussi pour examiner les propriétés de ces deux phases dans les domaines de la photocatalyse, la catalyse et l'électronique. L'anatase est une phase stable et sa transformation en rutile à température ambiante est très lente. Cette transformation de phase est accélérée quand la température et la pression augmentent. Elle est aussi influencée par plusieurs facteurs, comme le degré de cristallinité, les défauts de surface et la taille des particules. Des expériences relatives à l'influence de la taille des particules montrent que la stabilité de ces phases peut être modifiée lorsque les tailles de particules atteignent des valeurs faibles, en raison d'effets de surface [76]. L'anatase est la phase la plus stable thermodynamiquement quand elle est sous forme de particules de taille inférieure à 11 nm, la brookite devient la plus stable quand la taille des particules est comprise entre 11 et 35 nm et quand les particules sont plus grandes, le rutile est effectivement la phase la plus stable [77]. Le TiO_2 est un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band gap) dont la valeur est respectivement de 3 eV [71], 3,2 eV [72] et 3,4 eV [73] pour le rutile, l'anatase et la brookite. Ces différentes valeurs de gaps peuvent être modulées selon la taille du matériau par effet de confinement quantique [78,79]. Quelle que soit sa structure, il absorbe donc dans l'ultraviolet. De plus le TiO_2 est un matériau avec un indice de réfraction élevé (Tableau I-4) et parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède l'indice le plus élevé.

3.2 Les oxydes de titane mésoporeux

Les oxydes de titane mésoporeux ont été préparés selon les deux vois décrites au paragraphe 2, page 7.

3.2.1 Préparation de TiO_2 mésoporeux selon le mécanisme *hard templating*

En 2006, Zhao *et al*. [80] ont développé une méthode qui combine la technique d'imprégnation et la technique de préparation des films mésoporeux *Evaporation induced self assembly* (EISA) pour introduire des nanoparticules de TiO_2 dans les mésopores des matrices silicatés de type SBA-15. Le tétrabutylorthotitanate a été utilisé comme précurseur. Les matériaux obtenus

après élimination de la matrice silicatée par lavage avec une solution d'acide fluorhydrique (HF) conduisent à la formation d'un réseau poreux de TiO_2 dont le diamètre des pores est de 6 nm.

En 2008, kim *et al*. [81] ont synthétisé du TiO_2 mésoporeux organisés en utilisant une série de silices mésoporeuses, SBA-15, MSU-H et KIT-6, comme empreinte. Le chlorure de titane est introduit au sein de la porosité de la matrice silicique par imprégnation en voie humide. Ensuite, le composite obtenu est calciné à 450 °C afin de décomposer le précurseur. Enfin, la matrice silicatée est éliminée par lavage avec une solution basique (NaOH). Les matériaux obtenus présentent une surface spécifique respectivement de 258, 150 et 220 m^2/g selon la silice mésoporeuse choisie, SBA-15, MSU-H et KIT-6 (Figure I-8).

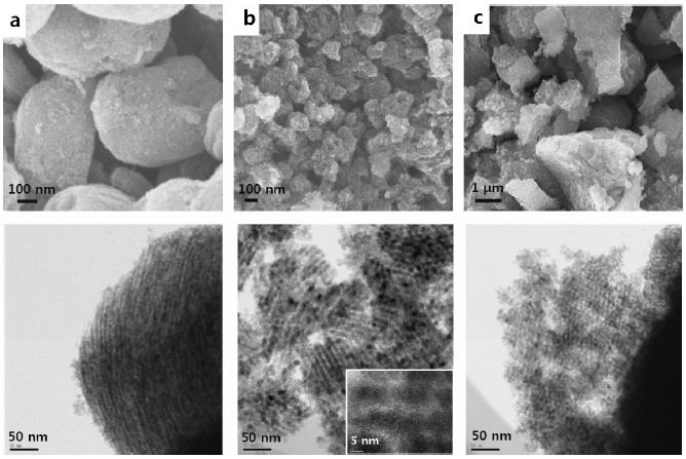


Figure I-8 : Clichés MEB (photos du haut) et MET (photos du bas) du TiO_2 mésoporeux préparé à l'aide de (a) SBA-15, (b) MSU-H et (c) KIT-6 [81].

Quant à Yue *et al*. [82], ils ont pris des silices mésoporeuses SBA-15 et des matériaux silicatés de structure cubique KIT-6 comme empreinte pour la synthèse de TiO_2 mésoporeux organisés. Le précurseur inorganique est une solution de nitrate de titane. Pour une température de calcination inférieure 350 °C, les matériaux présentent la même structure que la silice utilisée comme moule, la surface spécifique est de 100 m^2/g et le diamètre des pores est d'environ 5,5 nm. La valeur de la surface spécifique diminue de 50 à 45 m^2/g et les diamètres des pores augmentent de 6,4 à 7,2 nm respectivement pour des températures de calcination de 400 et 600°C, Une étude complémentaire [83] a été effectuée et a montré que la présence d'ions NO_3^-, qui ont un caractère nucléophile, ralentit la dispersion des octaèdres TiO_6 amorphes et conduit à basse température à la croissance de la phase rutile avant la phase anatase.

Pour effectuer la synthèse de TiO_2 mésoporeux cristallisé en anatase, Zhang *et al*. [84] ont pris des silices mésoporeuses de structure cubique KIT-6 comme empreinte et l'isopropoxyde de titane comme précurseur inorganique. Le rapport molaire précurseur/empreinte, la température de calcination et la durée d'immersion dans la solution de NaOH nécessaire à l'élimination de la matrice silicatée sont considérés comme les trois paramètres essentiels qui jouent un rôle dans la synthèse des matrices TiO_2 mésoporeuses cristallines. La phase anatase est obtenue après une calcination à une température élevée (750 °C), dû à l'effet de confinement de la matrice KIT-6. Les matériaux TiO_2 mésoporeux ainsi synthétisés présentent une surface spécifique élevée qui va jusqu'à 207 m^2/g.

En 2013, Wang *et al*. [85] ont synthétisé un TiO_2 mésoporeux organisé par alcoolisation solvothermale de l'oxysulfate de titane $TiOSO_4$ en présence de silice mésoporeuse SBA-15 ou KIT-6. Après élimination de la matrice silicique par une solution basique de NaOH, les matériaux ainsi synthétisés sont organisés et la surface spécifique est de l'ordre de 132 -136 m^2/g.

Le ''*hard templating*'' semble être une méthode efficace pour préparer du TiO_2 mésoporeux organisés avec une grande stabilité thermique. Dans ce cas, la cristallisation par calcination à haute température est possible puisque le moule inorganique empêche l'effondrement de la structure au cours de la cristallisation du TiO_2. Par contre, avec cette méthode le processus de préparation est généralement long, coûteux et peu respectueux de l'environnement, par exemple, le HF, employés pour enlever la silice sont toxiques. Une alternative est de préparer TiO_2 selon le mécanisme ''*soft tempalting*''.

3.2.2 Préparation de TiO_2 mésoporeux selon le mécanisme *soft templating*

Dans ce cas, comme évoqué précédemment, un des challenges est de maîtriser la réactivité des précurseurs de titane. En effet, d'une manière générale, la réactivité des précurseurs des oxydes des métaux de transition est très élevée à cause de leur caractère électronégatif. Cette réactivité peut être estimée par le degré d'insaturation N-Z, ou N est le nombre de coordination maximum du cation métallique et Z le degré d'oxydation du métal dans l'alcoxyde. Plus le degré d'insaturation du métal est élevé, plus l'alcoxyde est réactif. Par exemple, la réaction d'hydrolyse des alcoxydes de titane est 5 fois plus grande que celle de la silice. Ce qui explique

la rapidité de l'hydrolyse et de la précipitation des alcoxydes de titane au contact de l'eau, empêchant leur interaction avec les micelles en solution. Les stratégies évoquées au paragraphe 2.2 p. 10 ont été mises en œuvre dans le cas de la préparation de TiO_2 mésoporeux afin de pouvoir contrôler la réactivité du précurseur inorganique.

La première publication relative à la synthèse d'oxydes de titane mésoporeux est décrite par Antonelli *et al*. [86] en 1995. Ils ont réussi à obtenir un matériau, nommé Ti-TMS, organisé selon une organisation hexagonale et possédant une surface spécifique élevée (200 m^2/g) et une taille de pores de 3,2 nm. Mais, la cristallisation de l'oxyde de titane rend ces matériaux extrêmement instables au cours de leur activation thermique. Dans cette première synthèse de TiO_2 mésoporeux le précurseur inorganique était un alcoxyde de titane de type $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ et l'agent structurant était un tensioactif anionique avec une chaîne hydrophobe à 16 carbones et une tête hydrophile de type phosphate. L'acétylacétone, qui est un agent chélatant bidentate a été ajouté, pour limiter la réactivité importante de l'alcoxyde de titane par formation d'un complexe de type $Ti(acac)_2(OiPr)_2$ (acac = acétylacétone). En présence de tensioactifs anioniques à pH = 5, ce complexe conduit à la formation d'un premier oxyde de titane mésoporeux de structure hexagonale. La libération de la porosité par calcination à 350 °C pendant 4 heures sous air entraîne un effondrement partiel de la mésostructure. Les matériaux obtenus ne sont pas de purs oxydes de titane, mais comportent des atomes de phosphate en surface. Cette synthèse a été également réalisée avec des tensioactifs cationiques et des tensioactifs anioniques comportant des têtes sulfates ou carboxylates, mais aucune structuration n'a pu être mise en évidence.

A partir du mode de synthèse des Ti-TMS, Fröba *et al*. [87] ont sélectionné deux autres complexants bidentés : le 1,3-propanediol et le 1,5-pentanediol. L'analyse par DRX aux petits angles montre une mésostructure hexagonale avant calcination. Les résultats des analyses EXAFS indiquent que l'oxyde de titane n'est pas bien condensé, expliquant l'effondrement partiel de la mésostructure lors de la calcination. Les auteurs arrivent à améliorer le taux de condensation en modifiant les paramètres du traitement hydrothermal. Si on passe de 20 °C pendant 14 jours à 80 °C pendant 5 jours et encore mieux à 120 °C pendant 3 jours (Figure I-9).

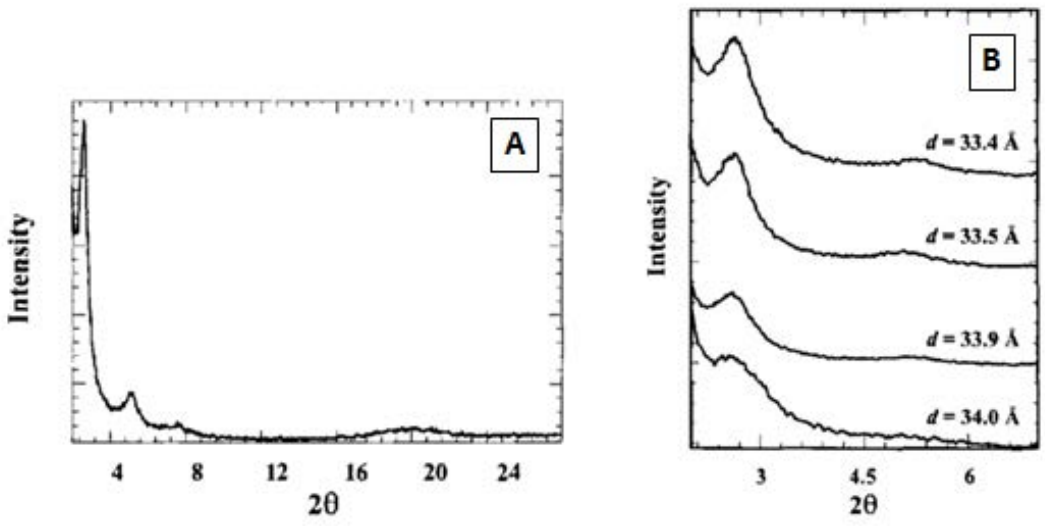


Figure I-9 : (A) Diffractogrammes de TiO_2 mésostructuré avant calcination (condition de synthèse, 80°C/5j); (B) diffractogrammes des matériaux, obtenus après différents traitements hydrothermals, (de bas en haut) 20°C/14j, 80°C/53h, 80°C/5j et 120°C/3j [87].

En 1999, D. T. On [88] ont reporté l'utilisation de peroxotitanate en présence de cations Na^+ et TMA^+ pour la formation d'oxydes de titane mésoporeux structurés en phase hexagonale ou lamellaire. Le traitement de $Ti(OEt)_4$ par du peroxyde d'hydrogène permet de complexer le titane sous la forme d'un peroxotitanate $[TiO_2(OH)(H_2O)]OH$ dont la réactivité vis à vis des réactions hydrolyse-condensation est diminuée. Lorsque la synthèse est effectuée en présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) à pH = 11,5, il se forme une phase lamellaire. L'ajout de soude permet la transformation de la phase lamellaire en phase hexagonale après un traitement hydrothermal à 100 °C pendant 14 jours. La calcination à 300 °C pendant 4 heures de ce matériau donne une surface spécifique de 310 m²/g et un diamètre de pores de 3,6 nm.

Plus tard, Antonelli [89] a préparé des matériaux mésoporeux TiO_2 purs non phosphatés en utilisant la dodécylamine comme tensioactif non ionique. L'utilisation de l'isopropoxyde de titane, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, en présence de la dodécylamine, forme un gel dont un traitement thermique à 180 °C/10 jours en milieu clos suivi d'une extraction en milieu alcoolique acide donne un matériau de 710 m²/g de surface spécifique, l'isotherme d'adsorption-désorption est de type I. De plus, ces matériaux présentent une faible résistance hydrothermale et leur surface spécifique diminue à 180 m^2/g après calcination sous air à 350 °C, la condensation de l'oxyde de titane n'est pas bonne (Figure I-10).

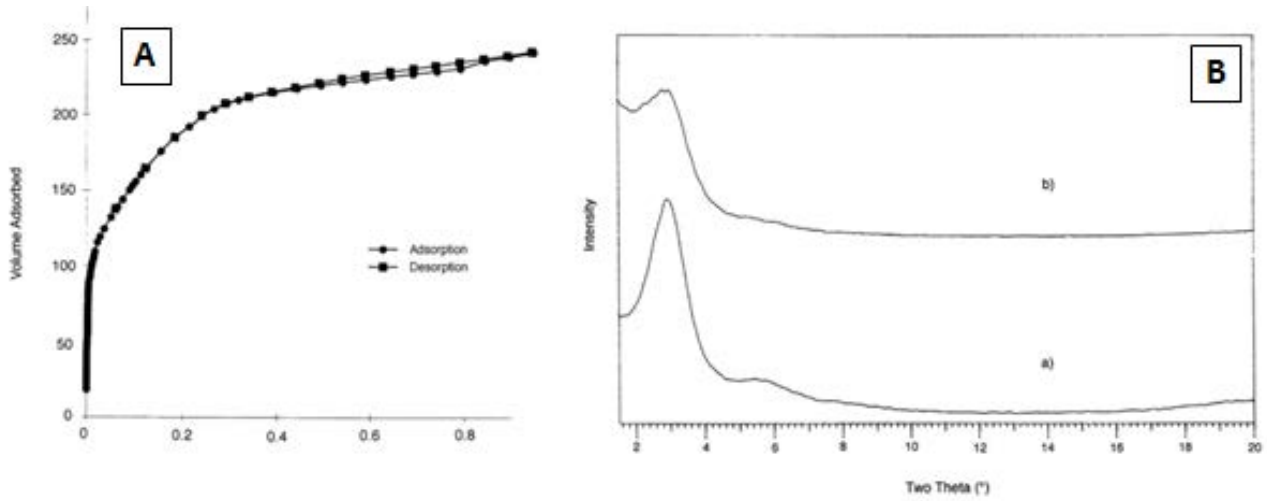


Figure I-10 : (A) Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K (Type I) ; (B) DRX du matériau de synthèse avant (a) et après (b) calcination [89].

Toutefois la synthèse des TiO_2 mésoporeux non phosphatés nécessite un long temps de vieillissement (5-15 jours). Pour cela, Gedanken *et al*. [90] ont eu recours à la sonication pour diminuer le temps de synthèse. L'emploi de l'octadécylamine comme tensioactif et de l'isopropoxyde de titane comme précurseur, ont ainsi permis de préparer des TiO_2 mésoporeux de structure vermiforme. Le temps de synthèse selon cette méthode est seulement de 6 heures. Les matériaux possèdent une grande stabilité hydrothermale, présentent une morphologie sphérique, et la surface spécifique est de 467 m^2/g après calcination à 350 °C.

En utilisant le mode de synthèse d'Antonelli [89] qui prend des amines primaires avec différentes longueurs de chaîne carbonée (C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}), comme agent structurant, Yoshitake *et al*. [91] ont effectué plusieurs traitements thermiques sur le matériau hybride avant d'extraire le tensioactif avec de l'acide p-toluènesulfonique. Tout d'abord, un traitement hydrothermal est opéré pendant 4 jours à 100 °C. Le solide obtenu après filtration de la solution traitée est placé dans un tube en quartz scellé sous vide, lequel est laissé pendant 10 jours à 180 °C. Après libération de la porosité, les matériaux présentent des surfaces spécifiques qui vont jusqu'à 1200 m^2/g. l'originalité de cette synthèse a consisté à réaliser un traitement par dépôt chimique en phase vapeur CVD (vapeur de l'isopropoxyde de titane, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$). Il en résulte une meilleure stabilité thermique lors de la calcination à 300 °C pendant 12 heures (563 m^2/g avec CVD et 384 m^2/g sans CVD).

Yang *et al*. [92] ont décrit la préparation de TiO_2 mésoporeux en utilisant $TiCl_4$, comme précurseur inorganique et une solution alcoolique acide (éthanol-HCl) très concentrée en P123. Ainsi, l'absence d'eau dans la solution ralentit les réactions d'hydrolyse et de polycondensation du précurseur de titane. Les matériaux TiO_2 mésoporeux obtenus sont mal organisés, la surface spécifique est de 200 m^2/g et la distribution de la taille des pores est centrée sur 6,5 nm. La présence de grandes quantités d'HCl qui provient de la réaction d'hydrolyse peut être néfaste à la formation de l'assemblage associant les espèces inorganiques et les tensioactifs, expliquant la faible organisation du TiO_2.

En 2002, Tian *et al*. [45] ont réussi, selon un concept désigné par 'paires acides-bases' à synthétiser des oxydes de titane organisés ayant recours à un mélange de précurseurs inorganiques, l'isopropoxyde de titane ($Ti(Oipr)_4$) et le chlorure de titane ($TiCl_4$). Dans ce cas, l'isopropoxyde de titane est un donneur d'oxygène qui favorise la formation de liaisons entre les atomes de titane, le $TiCl_4$ est utilisé, qui a pour rôle d'ajuster le pH du milieu, en contrôlant les réactions d'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse de $TiCl_4$ produite de l'acide chlorhydrique, mais, l'acidité est notablement réduite et neutralisée grâce à la présence de l'alcoxyde de titane. Le P123 et le F108 ont été pris comme agent structurant. L'extraction du tensioactif a été réalisée sous irradiation micro-ondes. Les matériaux obtenus présentent une stabilité thermique élevée et leur structure est conservée. La surface spécifique est de l'ordre de 180 m^2/g et le diamètre des pores est de 4 nm après calcination à 350 °C sous air.

Sakai *et al*. [93] ont réussi à préparer des TiO_2 mésoporeux organisés avec l'oxysulfate de titane hydraté ($TiOSO_4.xH_2SO_4.xH_2O$) en présence d'un surfactant cationique, le bromure de céthyltriméthylammonium ($C_{16}TAB$). A 350 °C les espèces inorganiques interagissent fortement avec les groupements hydrophiles du tensioactif, conduisant à la formation de $TiO(OH)_2$. Après calcination, l'hydroxyde de titanyle cristallise en TiO_2 anatase. Les matériaux obtenus présentent une surface spécifique de 262 m^2/g.

Li *et al*. [94] ont préparé des oxydes de titane mésoporeux organisés, *via* la methode EISA, en utilisant le copolymère tribloc, P123 et le tétrabutyle de titanate. L'acétylacétone a été ajouté pour contrôler la réactivité du précurseur de titane. Les matériaux obtenus après 6 heures de

calcination sous air à une température de 400 °C, présentent une surface spécifique de 158 m^2/g et un diamètre de pores autour de 5 nm. (Figure I-11)

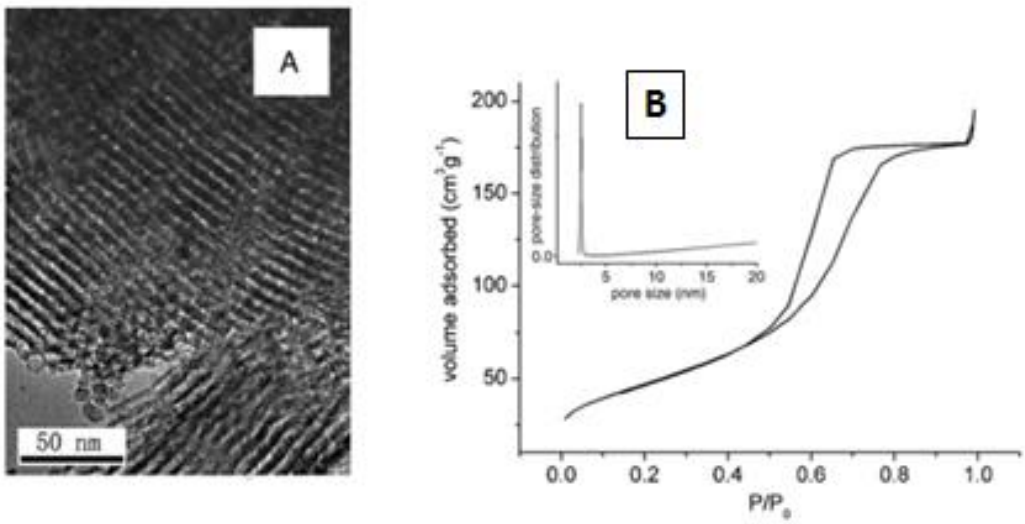


Figure I-11 : (A) Cliché MET et (B) isotherme adsorption-désorption d'azote du TiO_2 préparé par Li [94].

En 2009, une autre méthode a été investie par Zhang *et al*. [95] pour la préparation de TiO_2 mésoporeux organisés, en utilisant le polyéthylène glycol (PEG400) comme empreinte. Dans cette étude, différentes concentrations de précurseur (sulfate de titane) ont été sélectionnées. Le formamide (CH_3NO) a servi à ajuster le pH du milieu. Après calcination à 450 °C, les matériaux présentent une surface spécifique de 232 m^2/g et un diamètre de pores centré autour de 3 nm.

Chen *et al*. [96] ont développé une méthode qui combine le procède sol-gel et la synthèse solvothermale pour préparer des oxydes de titane mésoporeux microsphères, à l'aide d'un tensioactif nonionique l'hexadécylamine (HDA). Ils ont mis en évidence que l'HDA améliore l'hydrolyse et la condensation du précurseur du titane, et favorise l'assemblage des espèces inorganiques, en formant des microsphères de TiO_2 de taille uniforme comprise entre 320 et 1150 nm.

Le Tableau I-5 ci-après rassemble les différentes conditions de synthèse des oxydes de titane mésoporeux (types de précurseurs inorganiques, agents structurants et retardateurs d'hydrolyse-condensation) qui donnent les résultats les plus intéressants.

Tableau I-5 : Structures et conditions de synthèse de différents types d'oxydes de titane mésoporeux synthétisés selon le mécanisme *soft templating*.

Précurseur	Retardateur	Tensioactif	pH	Traitement hydrothermal	Libération porosité	S_{BET} m^2/g	Dp nm	Structure
$Ti(OiPr)_4$ [86]	2,4 pentanedione	$C_{16}PO_4$	3-6	non	350 °C/4H	200	3,5	hexagonale
$Ti(OiPr)_4$ [87]	1,3 propanediol	$C_{12}PO_4$	6	80°C/1-5 J	non	-	-	hexagonale
$Ti(OiPr)_4$ [87]	1,3 propanediol	$C_{12}PO_4$	6	80°C/1-5 J	non	-	-	hexagonale
$Ti(MeO)_4$ [97]	HCl	$C_{12}(EO)_5$	0-1	non	500°C/4H	350	4,5	hexagonale
$Ti(OiPr)_4$ [98]	H_2SO_4	$C_{16}TABr$ $C_{18}TABr$ $C_{20}TABr$	0 0 0	non non non	350°C/4H 350°C/4H non	340 360 non	- - -	Hexagonale Hexagonale hexagonale
$Ti(OiPr)_4$ [99]	non	P123	-	non	500°C/3H	224	5,2	vermiforme
$Ti(OiPr)_4$ [89]	non non	$C_{12}NH_2$ $C_{12}NH_2$	- -	100 °C/1j 100 °C/1j	Ext. Chim. 300 °C	710 180	2,7 -	Hexagonale -
$Ti(BuO)_4$ [100]	non non	$C_{12}NH_2$ $C_{12}NH_2$	- -	100 °C/2j 100 °C/2j	Ext. Chim. 300°C/1H	Non 246	- 2,98	Hexagonale hexagonale
$TiCl_4$ [101]	non	P123	-	non	400°C/5H	205	6,5	hexagonale
$Ti(BuO)_4$ [102]	non	P103	-	non	500°C/1H	603	6,9	hexagonale
$Ti(EtO)_4$ [103]	non non	P123 P123	- -	80 °C/1j 180 °C/1j	350°C/4H 350 °C/4H	204 159	5,5 7	vermiforme vermiforme
$Ti(OiPr)_4$ [104]	Ethyléneglycol	$C_{16}TABr$	-	80 °C/5j	non	-	-	hexagonale
$Ti(OiPr)_4$ [105]	H_2O_2 H_2O_2	$C_{16}TABr$ $C_{16}TABr$	11,5 11,5	non 100° C/14H	300°C/4H 300°C/4H	275 310	2,4 3,6	hexagonale hexagonale
$Ti(OiPr)_4$ [88]	Ethylacétoacétate Ethylacétoacétate	$C_{16}TACl$ BenzylTACl	- -	60° C/72H 60° C/72H	600°C/2H 600°C/2H	84 32	5,7 3	- -
$Ti(OCH(CH_3))_4$ [106]	HCl	F127	-	non	350°C/4H	143	3,8	hexagonale
$Ti(OiPr)_4$ [107]	H_2SO_4	P123	-	non	450°C	193	5,1	hexagonale
$Ti(OiPr)_4$ [108]	acétylacétone	PEO-b-PS	-	non	450°C/2H	112	16	cubique
$Ti(OiPr)_4$ [109]	HCl	$R^F_8(EO)_9$ P123 F127	0	non	Ext. Chim.	590 370 457	2.5 9.8 11.5	hexagonale
$Ti(OiPr)_4$ [110]	HCl	P123	0	non	Eau/15H à T.amb	340	9	hexagonale

3.3 Connaissances acquises au laboratoire concernant la préparation de TiO_2 mésoporeux

Une stratégie de synthèse pour la préparation de TiO_2 mésoporeux organisés a été développée au laboratoire. Elle combine la méthode EISA et celle du mécanisme *Liquid Crystal Templating* (LCT) [109]. Avec la méthode EISA, le tensioactif est solubilisé avec le précurseur dans un excès d'alcool, ainsi en milieu alcoolique acide, la réactivité du précurseur du titane est bloquée. Après la formation de la mésophase hybride un traitement sous atmosphère NH_3 enclenche la précipitation du TiO_2. L'influence de la concentration en P123 et du rapport molaire (R') tensioactif/précurseur ($Ti(OiPr)_4$) sur les propriétés de l'oxyde de titane mésotructuré a été étudiée [111]. Les résultats montrent que les matériaux mésoporeux de TiO_2 sont organisés selon une symétrie hexagonale pour des concentrations en P123 comprises entre 28 et 50% dans la solution aqueuse d'HCl. Ces concentrations correspondent au domaine de phase cristal liquide hexagonale du P123 dans l'eau. Une bonne organisation de la mésostructure est obtenue pour R' = 0,015. Lorsque ce rapport dépasse 0,0245, la quantité de $Ti(OiPr)_4$ ajoutée n'est pas suffisante pour interagir avec l'ensemble des cylindres de la phase hexagonale de P123. Par contre, à de faibles taux, la phase cristal liquide hexagonale se trouve diluée dans une matrice d'oxyde de titane amorphe et par conséquent, une structure désordonnée est formée résultant d'une précipitation de l'excès d'oxyde de titane. Le diamètre des pores des matériaux varie avec le rapport R', qui dépend de la quantité de tensioactif dans le milieu. Les échantillons présentent une cristallisation partielle des murs et la taille de cristallites d'anatase est d'environ 10 nm après calcination à 450 °C. L'efficacité de ces matériaux en photocatalyse a été aussi étudiée en examinant la dégradation d'une solution aqueuse de méthylorange sous lumière UV. Les résultats ont montré que dans les conditions optimales ($[MeO]_0$ = 15 $mg.L^{-1}$, $[TiO_2]$ = 0,5 $g.L^{-1}$, pH 7 et I = 10^{-5} $Einstein.L^{-1}.s^{-1}$), le TiO_2 mésoporeux préparé au laboratoire est capable de dégrader toute la quantité de méthylorange introduite en 180 minutes [112].

Des études complémentaires ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Carine Assaker en collaboration avec le groupe du Dr. Bénédicte Lebeau de l'IS2M pour améliorer la synthèse des TiO_2 mésoporeux organisés cristallins et les propriétés photocatalytiques du TiO_2. Dans le cadre de l'optimistion de la synthèse, les conditions d'élimination du copolymère P123 ont été

étudiées. Trois méthodes ont été testées : (i) extraction avec l'éthanol suivie d'une calcination au four à 400 °C, (ii) calcination par induction flash et (iii) élimination du P123 avec l'eau. L'analyse détaillée de l'étude indique que l'extraction à l'eau est une méthode efficace, douce et rapide pour éliminer le P123 et en plus, elle permet la nucléation de la phase anatase du TiO_2 [110,113]. La stabilité hydrothermale des TiO_2 mésoporeux a été également étudiée dans l'eau à 120 °C [114]. Les résultats montrent que les oxydes de titane mésoporeux qu'ils soient amorphes ou semi-cristallins résistent au plus 1 heure dans ces conditions et qu'en fonction du temps du traitement, la structure hexagonale des matériaux s'effondre conjointement à la cristallisation de l'oxyde de titane et à la croissance de la phase anatase.

Dans le but de diminuer l'énergie band gap des matériaux d'oxyde de titane mésoporeux et d'améliorer leur activité photocatalytique dans le domaine de l'UV-Vis, l'incorporation du Zinc dans la charpente de TiO_2 mésoporeux organisé a été étudiée [115]. Il a été ainsi mis en évidence que la présence du zinc dans la matrice TiO_2 favorise la transition de phase anatase-rutile. De plus, l'introducton de zinc par co-condensation, le choix de la source inorganique a une influence sur la nature du zinc dans la matrice TiO_2. En utilisant l'acétate de zinc, des liaisons Ti-O-Zn sont formées à la surface des TiO_2-Zn mésoporeux, tandis que l'emploi du nitrate de zinc donne lieu à des particules de ZnO qui restent petites, mal cristallisées et réparties à la surface. De façon différente, le Zn a aussi été introduit par broyage mécanique en présence des mésophases hybrides TiO_2 ou des TiO_2 mésoporeux et la teneur en Zn peut aller jusqu'à 20%. Dans les deux cas, la présence du zinc dans le TiO_2 diminue la contraction du réseau poreux après l'étape de calcination. En partant d'une mésophase hybride TiO_2 il a été constaté que la distribution du zinc est homogène dans le matériau, que des liaisons Ti-O-Zn sont formées et que la phase anatase est transformée en rutile. Au contraire, en partant d'un TiO_2 mésoporeux, des agrégats de ZnO sont obtenus à la surface du TiO_2 et seule la phase anatase est formée après calcination.

Les TiO_2-Zn mésoporeux obtenus par co-condensation présentent une énergie bandgap réduite par rapport à celle du TiO_2 mésoporeux (3 eV). Par contre, leur activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation de méthylorange sous UV n'est pas améliorée par rapport à celle du TiO_2 mésoporeux, car la taille des cristallites d'anatase est trop petite. Dans le cas du broyage

mécanique effectué pour une forte teneur en Zn (20%), de grosses particules de ZnO à la surface du TiO_2 mésoporeux sont présentes et ont pour conséquence d'améliorer l'activité photocatalytique des oxydes mixtes, par rapport aux matériaux préparés de la même manière.

Pour ce qui concerne la méthode *soft templating* ; selon toutes les stratégies décrites ci-dessus, qui sont basées sur le contrôle de la forte réactivité des précurseurs de titane, il semble que la technique qui consiste à travailler en milieu alcoolique acide et/ou en utilisant des complexants est la plus prometteuse pour la synthèse des oxydes de titane mésoporeux mésostructurés.

3.4 Les oxydes de titane à porosité hiérarchisée

La synthèse des oxydes de titane structurés à plusieurs échelles de porosités ont des potentialités d'applications dans plusieurs domaines, comme la photocatalyse ou encore comme adsorbant ; ce qui a incité le développement de ces matériaux au cours des dernières années [116]. En effet, l'association hiérarchisée de pores peut rendre plus efficace le transport d'espèces hôtes vers les sites actifs du réseau et permettre d'avoir un meilleur contrôle au niveau de la sélectivité et de l'activité [117,118]. Par exemple, Yuan *et al*. [119] ont mis en évidence l'effet de la coexistence de macropores et de mésopores sur la sélectivité et l'activité des réactions d'hydrogénation de gazole. Dans la littérature, plusieurs stratégies de synthèse sont décrites pour la préparation des oxydes de titane à porosité hiérarchisée [116,120–123] telles que le procédé sol-gel [123], la combinaison agglomération des particules et procédé sol-gel [121], ou encore la méthode de séparation de phases induite par un polymère [122,124].

Par exemple, Lee *et al*. [125] ont synthétisé un TiO_2 bimodal (macro-mésoporeux) en utilisant une silice mésoporeuse organisée comme empreinte (Figure I-12.A). Les matériaux obtenus présentent deux tailles de mésopores (4-5 nm et 50 nm). L'obtention des plus grands pores (50 nm) est en fait due à une porosité interparticulaire. La mésostructure de l'oxyde de titane est maintenue jusqu'à une température de 900 °C et la charpente est cristallisée en phase anatase sans observation de phase rutile (Figure I-12.B). Jusqu'à cette température le TiO_2 possède une surface spécifique de 180 m^2/g.

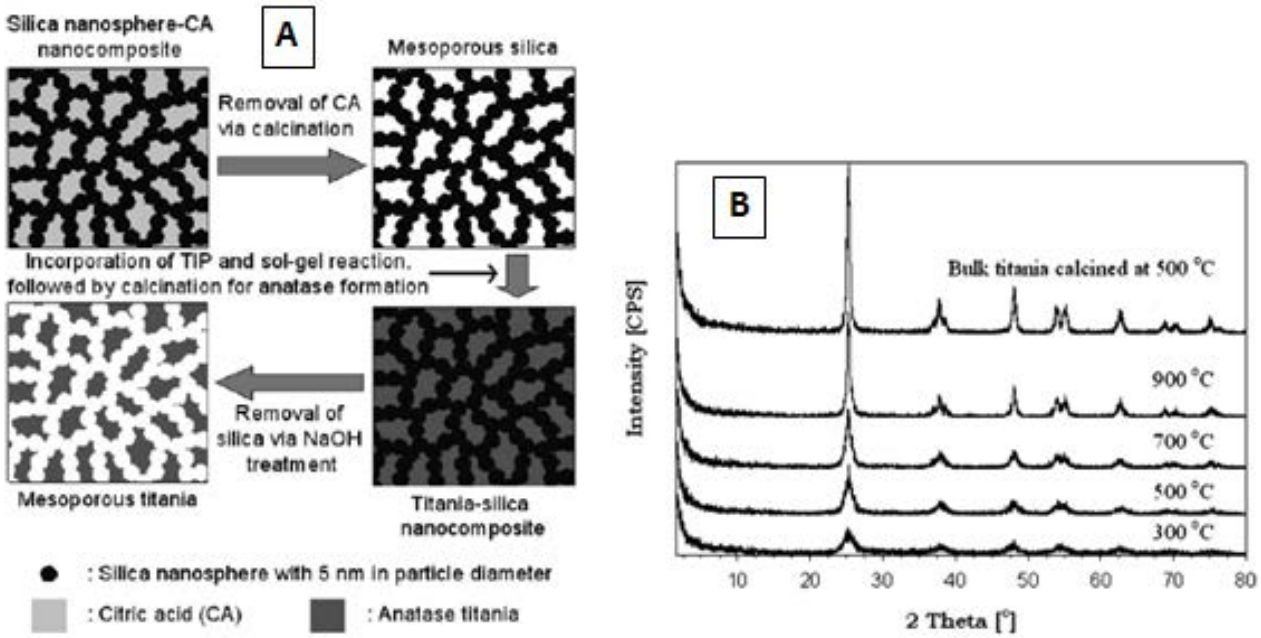


Figure II-12 : (A) Représentation schématique de la synthèse de TiO_2 mésoporeux avec une réplique silicatée mésoporeuse et (B) évolution des spectres DRX en fonction de la température de calcination [125].

Chen *et al*. [126] ont décrit une méthode de synthèse de dioxyde du titane à double porosité en plusieurs étapes. Tout d'abord le précurseur (ilménite, $FeTiO_3$) est broyé mécaniquement en présence de charbon actif, recuit à 1000 °C pendant 1 heure sous une atmosphère inerte (Argon), appauvri en fer par lixiviation dans une solution acide (HCl 2M) à 90 °C pendant 4 heures et finalement calciné à 600 °C pendant 2 heures sous air. Les matériaux obtenus présentent deux réseaux poreux de tailles différentes (méso-macro), entre 2-30 nm pour les petits pores et autour de 50-80 nm pour les plus grands pores. Les auteurs ont démontré que le temps de recuit modifiait la proportion de chaque type de pore. Un temps court de recuit (30 min) conduit à la formation préférentielle de petits pores (2-30 nm), alors que les larges pores (50-80 nm) dominent après un temps de recuit supérieur à 90 min.

Malfatti *et al*. [124] ont préparé à l'aide du mécanisme EISA des oxydes de titane bimodaux en utilisant comme agent structurant un mélange de poly(propyléneglycol) PPG et le pluronic F127 qui est solubilisé dans une solution alcoolique (butanol) avec le précurseur inorganique du titane ($TiCl_4$). Les auteurs ont montré qu'en contrôlant la solubilité du PPG en solution par l'ajout d'un co-solvant comme le tétrahydrofurane (THF), la taille des petits et des plus grands pores varie respectivement entre 13-18 nm et 20-150 nm.

Zhang *et al*. [127] ont utilisé un mélange de polyéthylène glycol (PEG 6000) et le pluronic P123 comme agents structurant pour préparer les oxydes de titane bimodaux (méso-méso). Ce mélange a été ajouté goutte à goutte dans une solution alcoolique acide contenant le précurseur inorganique, le tétrabutyle de titanate $Ti(BuO)_4$. L'acide acétique est employé comme agent chélatant pour contrôler la réaction d'hydrolyse du précurseur. L'ensemble est ensuite placé dans un autoclave à 120 °C pendant 48 heures. Une calcination à 120 °C pendant 4 heures est effectuée afin d'éliminer les deux agents structurants. Les matériaux ainsi préparés présentent une faible surface spécifique, 80 m^2/g et deux diamètres de pores différents, 5,5 et 8,7 nm (Figure I-13).

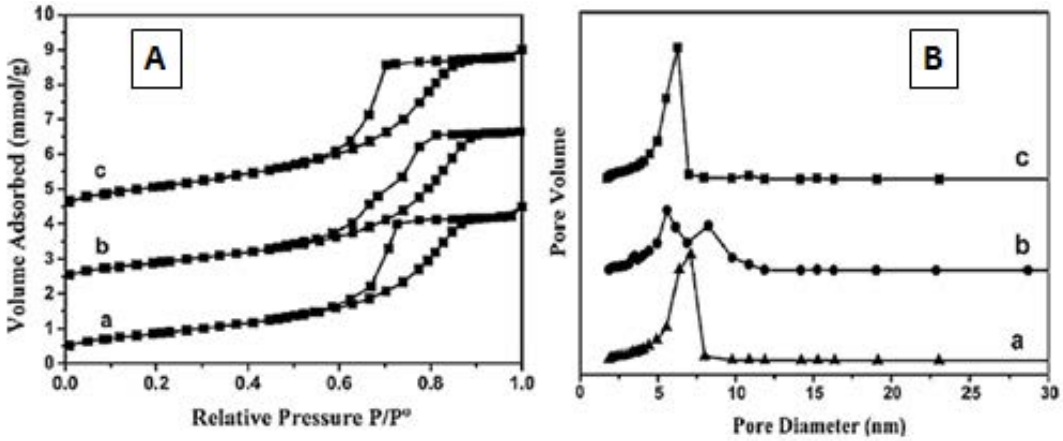


Figure I-13 : (A) Isothermes adsorption-désorption d'azote et (B) distributions de la taille des pores du TiO_2 mésoporeux calcinés à 450°C. (a) préparé avec PEG pur, (b) préparé avec PEG/P123 et (c) préparé avec P123 pur [127].

On peut noter qu'aucune variation significative de la distribution de la taille de pores n'a pu être détectée pour les matériaux préparés à partir du PEG 6000 seul, du P123 seul et du mélange P123/PEG600 ; ce qui signifie que la présence de la double mésoporosité est due au processus de calcination qui conduit à une porosité interparticulaire et non à une seconde porosité.

Zhao *et al*. [128] ont mis au point une stratégie de synthèse de TiO_2 mésoporeux à double porosité par gravure chimique en milieu humide, en utilisant un précurseur, le nanocomposite de TiO_2 [(anatase)/SiO_2] hexagonal mésoporeux avec un diamètre de pores de l'ordre de 4,5 nm (Figure I-14). Une solution basique de NaOH est utilisée pour extraire le SiO_2. L'extraction de SiO_2 du nanocomposite donne naissance à un deuxième réseau poreux dont le diamètre des pores est environ de 2,5 nm.

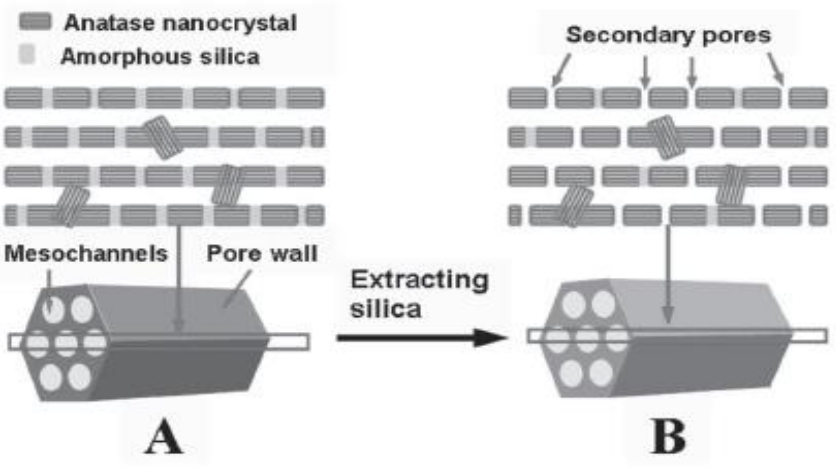


Figure I-14 : Représentation schématique de la gravure chimique en milieu basique de nanocomposite TiO_2-SiO_2 [128].

3.5 Application en photocatalyse et catalyse

3.5.1 Application en photocatalyse

Le dioxyde de titane est largement utilisé depuis de nombreuses décennies dans les peintures [129], comme colorant alimentaire [130], dans le domaine pharmaceutique [131] et pour la production d'hydrogène [132]. Grâce à ses propriétés optiques [74] (indice de réfraction élevé) et d'adsorption des UV, le TiO_2 est employé comme écran anti-UV dans les crèmes solaires [133]. Wang *et al*. [134] ont mis en évidence les propriétés super hydrophiles des surfaces de TiO_2 photoexcité, procurant ainsi à ce matériau des propriétés antibuée et d'auto-nettoyage des surfaces. Du fait de ses propriétés électriques qui changent avec l'adsorption de composés en surface, le TiO_2 peut être aussi employé comme détecteur de gaz [135]. Grtäzel et O'Regan [136] ont montré que des nanoparticules de dioxyde de titane pouvaient être utilisées dans des matériaux, dans lesquelles des colorants sont ajoutés, comme sensibilisateur photochimique (DSSC). Depuis les travaux de Fujishima et Honda [137] durant les années 70, relatifs au comportement photoélectrochimique d'oxyde métallique à large bande gap (TiO_2) et ceux de Frank et Bard [138] portant sur la décomposition de cyanure dans l'eau, les propriétés photocatalytiques du TiO_2 ont été exploitées notamment pour l'initiation de réaction, telles que la photolyse de l'eau, la photo-oxydation d'oxyde d'azote [139] ou encore la purification d'effluents liquides et gazeux [140,141].

Depuis ces dernières années, la recherche sur la photocatalyse s'est développée abandonnement, avec le souci marqué de protéger l'environnement et plus particulièrement l'eau et l'air. La photocatalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour diminuer la pollution. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap. Dans le cas des cristallites d'anatase, la largeur de la bande interdite est de 3,2 eV [72]. Une lumière UV, dont la longueur d'onde est inférieure à 388 nm est nécessaire pour pouvoir exciter l'électron dans la bande de valence (BV). Un électron passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), en créant ainsi un site de réduction : un électron, e^- et un site d'oxydation : un trou h^+.

Ce qui peut s'écrire selon la réaction :

$$TiO_2 \xrightarrow{hv} TiO_2 + h^+_{BV} + e^-_{BC} \qquad (I\text{-}1)$$

Les trous h^+ réagissent alors avec des donneurs d'électrons, tels que l'eau, les anions HO^- adsorbés et des produits organiques R eux aussi adsorbés à la surface du semi-conducteur, pour former des radicaux hydroxyles $OH^\bullet$ et $R^\bullet$ [142]. Ces différentes étapes sont présentées à l'aide des réactions (I.2) à (I.4).

$$H_2O_{ads} + h^+ \xrightarrow{hv} + H^+ + OH^\bullet_{ads} \qquad (I\text{-}2)$$

$$OH^-_{ads} + h^+ \longrightarrow OH^\bullet_{ads} \qquad (I\text{-}3)$$

$$R_{ads} + h^+ \longrightarrow R^\bullet_{ads} \qquad (I\text{-}4)$$

Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène pour former des radicaux superoxydes [143]. Cette réaction (I.5) est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :

$$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^\bullet \qquad (I.5)$$

En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison trou/électron. Cette réaction est très rapide, de l'ordre de la picoseconde [144]:

$$TiO_2 + h^+_{BV} + e^-_{BC} \longrightarrow TiO_2 \qquad (I\text{-}6)$$

Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [145]. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité photocatalytique, car il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [146]. En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique, R, peut s'écrit :

$$R + O_2 \longrightarrow \text{intermédiaire} \longrightarrow CO_2 + H_2O \qquad (I.7)$$

et toutes les étapes sont résumées dans la Figure I-15.

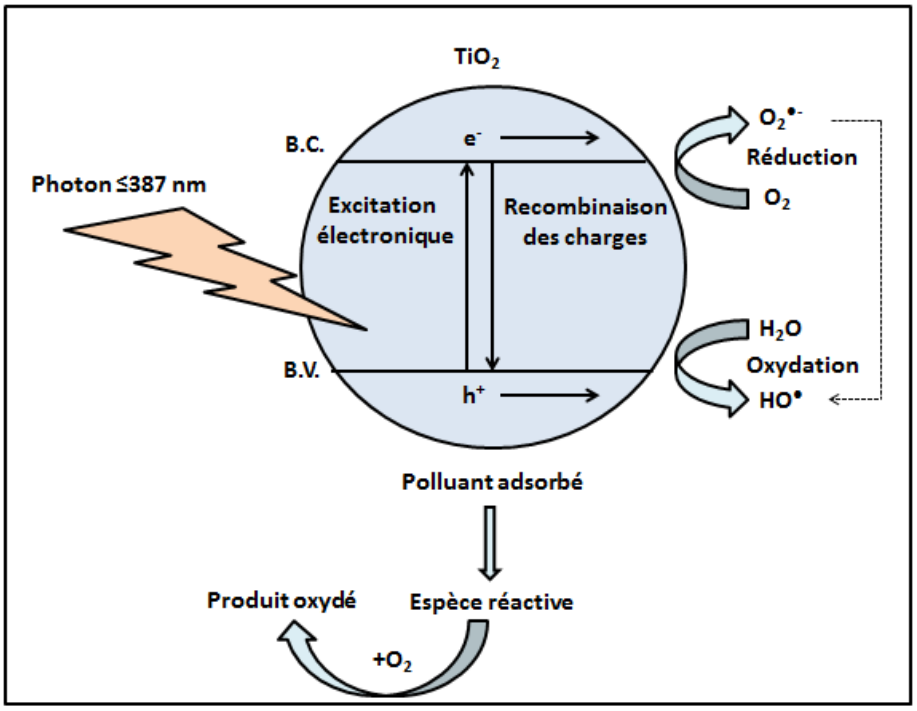


Figure I-15 : Schéma des étapes de la photocatalyse sur TiO_2.

Comme mentionné plus haut, la recombinaison trou/e^- est le facteur qui limite l'efficacité photocatalytique. C'est pourquoi de nombreux travaux sont développés pour améliorer l'activité photocatalytique en favorisant la séparation des paires trou/e^- aux dépends de la recombinaison. Quelques méthodes ont été testées : le dopage en ions [147] , ou encore le couplage d'une hétérojonction [148,149]. L'anatase est la phase la plus photo-active, mais comme déjà mentionné, le processus photocatlytique est limité dans le domaine UV. Pour cette raison, le dopage de TiO_2 anatase a été étudié afin de déplacer le gap dans le visible [150,151]. La réaction photocatalytique est un mécanisme surfacique. Pour cela, la grande surface

spécifique du TiO_2 mésoporeux et la présence de mésopores organisés selon des canaux facilitent la capacité d'adsorption des molécules, qui peuvent alors réagir avec les paires électron-trou. Dans le cadre de ma thèse, l'élaboration d'oxydes de titane mésoporeux à double porosité a été investie pour améliorer l'activité photocatalytique des oxydes de titane mésoporeux. En effet, la présence de deux tailles de pores favorise la diffusion des espèces au sein du matériau et donne une meilleure accessibilité aux sites actifs.

3.5.2 Application comme support pour la réaction d'hydrodésulfuration des gazoles

L'hydrotraitement (HDT) rassemble les opérations catalytiques au cours desquelles, à haute température et sous pression d'hydrogène, les impuretés présentes dans les coupes pétrolières (molécules soufrées, azotées ou contenant des métaux) sont éliminées et certaines molécules insaturées sont hydrogénées. Parmi les procédés d'HDT, l'hydrodésulfuration (HDS) permet de diminuer la teneur en soufre des charges pétrolières (essences, gazoles,...). Ce procédé est réalisé à des températures comprises entre 320 °C et 380 °C et à des pressions d'hydrogène élevées (30 – 70 bars) [152]. Les catalyseurs industriels utilisés sont généralement des catalyseurs supportés, dont la phase active est majoritairement du sulfure de molybdène promu par du nickel ou du cobalt. Le support le plus couramment utilisé pour ces catalyseurs est l'alumine gamma (γ-Al_2O_3), car il présente de bonnes propriétés mécaniques (résistance) et texturales (surface spécifique de 100 à 400 m^2 /g, diamètre de pores < 10 nm).

Des études ont été réalisées sur des molécules modèles, telles que le dibenzothiophène (DBT) et le 4,6-diméthyldibenzothiophène (46DMDBT) pour établir les schémas réactionnels et comprendre les mécanismes impliqués en HDS des gazoles [153,154]. Ainsi, il a été montré que ces molécules se transforment selon deux voies :

- une voie dite « hydrogénante », notée « HYD », faisant intervenir des étapes d'hydrogénation d'un des deux cycles aromatiques, suivie d'une rupture des liaisons C-S, selon un mécanisme de type E2,
- une voie de désulfuration directe, notée « DSD », conduisant au composé désulfuré par rupture directe des liaisons C-S, selon un mécanisme d'élimination E2 (Figure I-16).

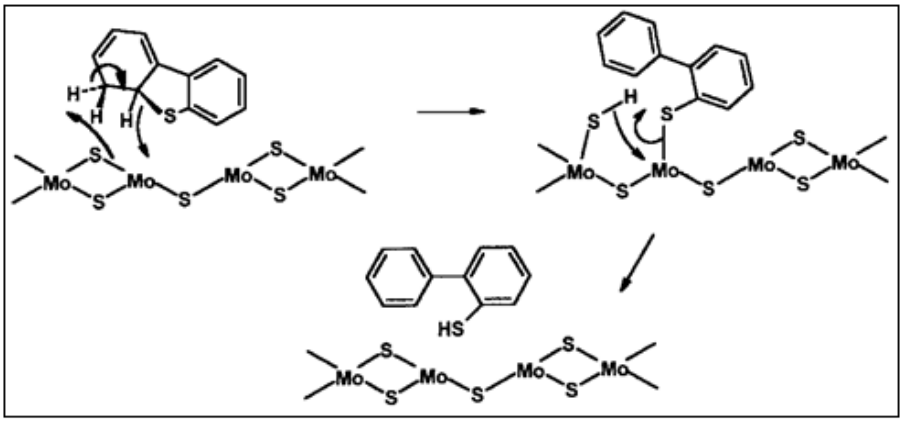


Figure I-16 : Rupture de la liaison C-S d'un intermédiaire dihydrogéné du dibenzothiophène (voie DSD) [154].

La transformation du DBT (Figure I-17) conduit majoritairement au biphényle (BPh), selon la voie DSD et au tétrahydrodibenzothiophène (THDBT) et cyclohexylbenzène (CyHBz), selon la voie HYD. A 340 °C, sous 3 MPa, la sélectivité en activité DSD/HYD mesurée est de l'ordre de 7,0 sur un catalyseur $CoMo/Al_2O_3$ [154].

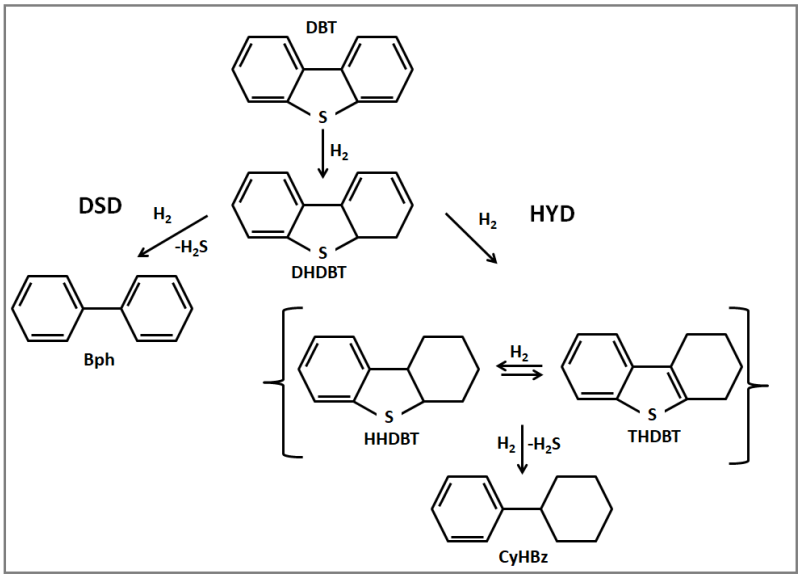


Figure I-17 : HDS du dibenzothiophène (DBT) [154].

Le 46DMDBT (Figure I-18) se transforme selon la voie HYD, majoritairement en 3,3'-méthylcyclohexyltoluène (MCyHT) et de façon un peu moins important en 4,6-diméthyltétrahydrodibenzothiophène (DMTHDBT). Selon la voie DSD, le seul produit observé est le 3,3'-diméthylbiphényle (DMBPh). A 340 °C, sous 3,0 MPa, la sélectivité DSD/HYD mesurée est de l'ordre de 0,2 sur un $CoMo/Al_2O_3$ [154].

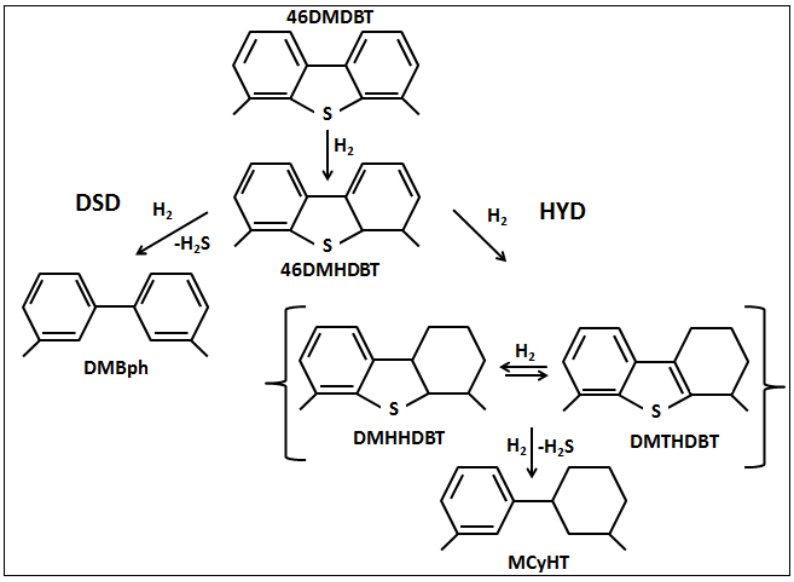


Figure I-18 : HDS du 4,6-diméthyldibenzothiophène (46DMDBT) [154].

Ainsi le DBT et le 46DMDBT ont des schémas de transformation similaires. Toutefois les contributions de chacune des voies de transformation (HYD et DSD) sont très différentes. La transformation du DBT se fait majoritairement selon la voie DSD tandis que celle du 46DMDBT se fait selon la voie HYD [155]. Ce phénomène est expliqué par une gêne stérique due à la présence des groupements méthyles qui inhibe fortement la transformation du 46DMDBT, selon la voie DSD. Grâces à ses propriétés texturales et mécaniques intéressantes, l'alumine gamma est toujours le support le plus utilisé en hydrotraitement. Toutefois, d'autres supports ont été aussi étudiés dans le but de développer des catalyseurs plus performants [156]. Ces études ont montré que le support peut modifier la dispersion, le degré d'empilement des cristallites de MoS_2, la structure et les propriétés électroniques de la phase CoMoS.

Parmi les différents supports étudiés, l'oxyde de titane présente un intérêt particulier, car il a été démontré que l'activité intrinsèque de MoS_2 sur de l'oxyde de titane est supérieure à celle de MoS_2 supporté sur de l'alumine [157–159]. En plus, des études réalisées en spectroscopies Raman et spectroscopie de photoélectron X (XPS) révèlent que les anions molybdates sont fortement et uniformément liés à la surface de l'oxyde de titane, cette dispersion homogène est liée à la répartition des groupes hydroxyles à la surface de TiO_2 [160]. Shimada [161] a mis en évidence que la structure de TiO_2 facilite la formation des feuillets MoS_2, lesquelles contribuent à l'augmentation de l'activité catalytique. Ishihana *et al*. [162] ont mis en lumière le

rôle de Ti^{3+}, qui pourrait avoir un effet électronique sur la phase active. En effet, la surface du TiO_2 se sulfure et est en contact avec les feuillets de MoS_2. Le contact entre une vacance en soufre de $TiS_{1,5}$ (Ti^{3+}) et un feuillet de MoS_2 conduirait à une transfert d'électron de $TiS_{1,5}$ vers MoS_2 affaiblissant ainsi les liaisons MoS et augmentant par conséquent le nombre de sites actifs. Il y aurait donc la création d'une phase TiMoS très similaire à la phase CoMoS. Si les catalyseurs non promus sont plus actifs sur TiO_2 que sur Al_2O_3, ce serait donc dû à la présence d'un plus grand nombre de sites actifs et du promoteur Ti^{3+}.

Par ailleurs, les oxydes de titane présentent une surface spécifique de 50 m^2/g contre 230 m^2/g pour γ-Al_2O_3 et une stabilité thermique plus faible que celles de l'alumine. Pour pallier ce problème, des tentatives de préparation d'oxydes mixtes Al_2O_3-TiO_2 ont été proposées [163,164].

D'une autre façon, l'oxyde de titane mésoporeux organisé offre des perspectives intéressantes pour des applications en hydrodésulfuration grâce à ses propriétés texturales, telles que, une surface spécifique élevée, une distribution homogène du diamètre de pores ainsi qu'un volume poreux important.

4 Le dioxyde de zirconium

4.1 Structure cristalline

L'oxyde de zirconium de formule ZrO_2 existe principalement sous trois structures différentes dépendant des plages de températures. La phase monoclinique est stable jusqu'à 1170 °C, puis se transforme en phase quadratique stable jusqu'à 2370 °C, température à laquelle la phase cubique apparaît. La température de fusion de la zircone est d'environ 2680°C. Les paramètres de maille des différentes structures cristallines de ZrO_2 sont donnés dans le Tableau I-6. L'arrangement atomique des différentes phases sont décrites dans la littérature [165] (Figure I-19).

i. la phase monoclinique : les ions Zr^{4+} sont coordonnés par 7 ions O^{2-} avec une structure presque tétraédrique,
ii. la phase quadratique : les ions zirconium ont une coordination de huit. Quatre des ions oxygènes forment un tétraèdre aplati et sont situés à 2,065 Å du Zr^{4+}. Les quatre autres

oxygènes sont distants de 2,455 Å du zirconium et forment un tétraèdre allongé tourné de 90° par rapport au premier,

iii. la zircone cubique possède une structure de type fluorine (CaF_2, cubique faces centrées). Chaque ion Zr^{4+} est entouré de 8 ions oxygène formant deux tétraèdres réguliers.

Tableau I-6 : Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du dioxyde de zirconium [166].

Structure cristalline	Monoclinique	Quadratique	Cubique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$	Fm3m
Paramètre de maille (Å)	a= 5,147 b= 5,210 c= 5,315	a= 5,074 c= 5,188	a= 5,117
Motifs par maille	4	2	1

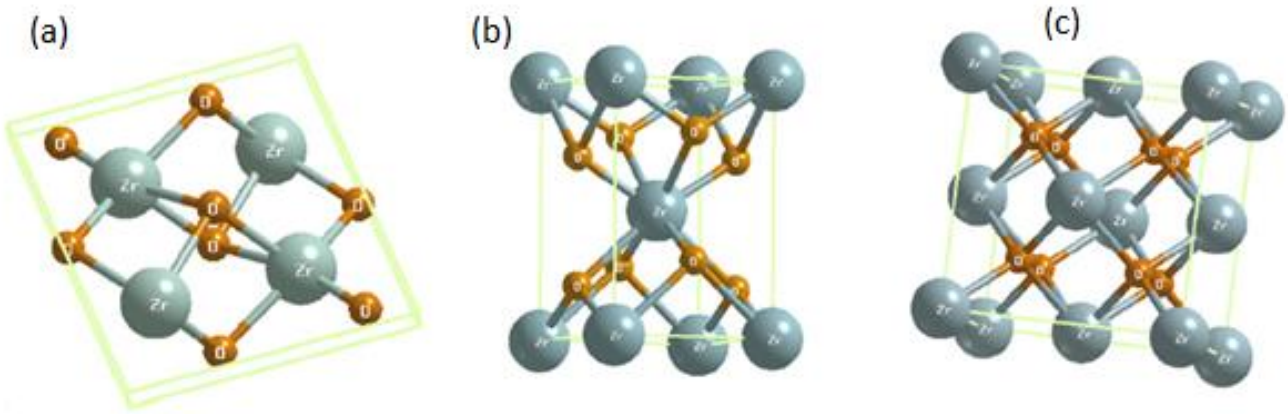


Figure I-19 : Représentation schématique des trois polymorphes de l'oxyde de zirconium: (a) Monoclinqiue, (b) Quadratique et (c) Cubique [165].

4.2 Application en catalyse

Grâce à ses propriétés acide et basique de surface, l'oxyde de zirconium est largement utilisé en catalyse hétérogène, tel que, la réaction de déshydratation du fructose en 5-hydroxyméthylfurfural [167], la production de biodiesel *via* des déchets et résidus des huiles alimentaires [168], la réaction de trans-estérification pour la production de biodiesel [169], la carbonylation du benzène par le monoxyde de carbone [170], la synthèse de nanotubes de

carbone mono-feuillet [171] et la réaction sélective de déshydrogénation oxydative du propane en propène [172].

L'oxyde de zirconium est ainsi utilisé en tant que support de catalyseur. Par exemple, Mallick *et al*. [173] ont utilisé le système ZrO_2-Cu-Ni et ZrO_2-Cu pour la déchloration du chlorobenzène. Une estérification de l'acide acrylique par différents alcools a été effectuée en utilisant le système ZrO_2-acide tungstophosphorique par Sert *et al*. [174], tandis que, Chen *et al*. [175] ont développé un système ZrO_2-Lipase pour une réaction énantiosélective.

De plus, le ZrO_2 a été aussi utilisé comme support des catalyseurs d'hydrodésulfuration de gazole. Il a été montré que le sulfure de molybdène supporté sur zircone présente une activité en hydrodésulfuration trois fois plus grande que son analogue supporté sur alumine-γ, pour une même teneur en Mo par nm^2 de support [156]. Hamon et ses collaborateurs [176] ont observé que l'empilement des feuillets de sulfure de molybdène est moins important sur ZrO_2 que sur Al_2O_3. Toutefois, un gain d'activité est observé, lequel peut être attribué à la formation d'une phase NiMoS sur zircone plus facilement comparée à l'alumine. Une autre étude a montré que sur un support de zircone, le nickel est sulfuré beaucoup plus facilement que sur l'alumine ; ce qui conduit à la formation de cristaux NiS ou Ni_2S_3 qui sont peu actifs en HDS, tandis que le molybdène n'est pas encore sulfuré [177]. Can Li [178] a mis en evidence que la nature du promoteur (Co ou Ni) joue un rôle déterminant pour la performance catalytique. Les résultats montrent que le catalyseur promu par Ni est le plus actif en HDS, lorsqu'il est supporté sur ZrO_2 comparé à Al_2O_3 ou TiO_2-Al_2O_3.

4.3 Autres applications

Le ZrO_2 est aussi doté de propriétés optiques intéressantes, dont la luminescence. Par exemple, Zhang *et al*. [179 ont pu calibrer la luminescence de l'oxyde de zirconium en le calcinant à diverses températures : de 300 °C à 550 °C. Les auteurs ont conclu que cette propriété provient des défauts dans la structure et/ou de la présence d'impuretés. Lin *et al*. [180] ont observé de la photoluminescence dans l'oxyde de zirconium, qu'ils ont synthétisé *via* le procédé sol-gel et calciné à différentes températures. Les deux émissions observées à 420 nm et à 470 nm proviennent respectivement de la présence de défauts interstitiels laissés par les atomes de

carbone et celle des défauts d'oxygène dans la phase monoclinique. Durant la synthèse, l'utilisation de l'acide citrique (CA) permet coordonner les ions Zr^{4+}, en formant des complexes de type Zr-OOC-C(OH)-COOH. Les groupes COOH réagissent avec le glycérol et le PEG (agent structurant), pour établir par la suite un réseau -Zr-OOC-C-COOC-(CH2)n-Zr-. Ensuite, au cours du processus de recuit, la plupart des espèces organiques sont décomposées en H_2O et CO_2, mais une petite quantité de celles-ci peut se décomposer pour créer un défaut de substitution de carbone par l'atome de Zr; ce qui est supposé être l'espèce luminescente dans le réseau.

Parmi les autres applications potentielles de l'oxyde de zirconium, on trouve l'utilisation de ce matériau comme capteur de gaz. Ainsi, Gong *et al*. [181] ont fabriqué un capteur à base de nano-feuillets de graphène et d'oxyde de zirconium pour détecter le méthyle parathion (substance active de produit phytosanitaire). Dans un autre travail, Zong *et al*. [182] ont mis au point un biocapteur à base de zirconium pour détecter le peroxyde d'hydrogène. Pal *et al*. [183] ont pu fabriquer des nanocomposites à base d'oxyde de zirconium, des nanotubes de carbone et de polyfluorure de vynildène (ZrO_2-CNT-PVDF) comme retardateur de flamme. D'autres chercheures ont développé un matériau pour des anodes de pile à combustible à base de l'oxyde de zirconium dopé par l'yttrium [184,185]. Sorek *et al*. [186] ont utilisé l'oxyde de zirconium fonctionnalisé comme guide d'onde planaire (planar wave guides).

4.4 Oxyde de zirconium mésoporeux

L'oxyde de zirconium possède généralement une faible surface spécifique, ce qui limite leurs applications potentielles. La solution proposée pour augmenter la surface spécifique est de synthétiser d'oxyde de zirconium mésoporeux à partir d'agent structurant.

4.4.1 Préparation de ZrO_2 mésoporeux selon le mécanisme *Hard templating*

Comme nous avons vu précédemment (paragraphe 2.1 p. 8), la méthode ''Hard templating'' consiste à utiliser des matériaux structurés comme moule pour préparer d'autres matériaux. Liu et Baker [187] ont employé la silice mésoporeuse organisée de type SBA-15, comme moule et le chlorure de zirconyle ($ZrOCl_2.8H_2O$), comme précurseur inorganique pour synthétiser ZrO_2 mésoporeux. la SBA-15 est dispersée dans une solution aqueuse contenant le précurseur afin que les espèces inorganiques puissent remplir les pores de la matrice silicique. Le composite

ZrO_2/SBA-15 est obtenu après calcination à 600 °C sous air pendant 5 heures (vitesse de chauffe 1 °C/min). Ensuite, une solution de NaOH est permet d'éliminer la matrice silicique. Le ZrO_2 obtenu a un diamètre de pores de 2,9 nm et une surface spécifique de l'ordre de 220 m^2/g. Les deux phases cristallographiques métastables, monoclinique et tétragonale sont formés. Toutefois, les matériaux obtenus ne sont pas de purs oxydes de zirconium, mais ils comportent des atomes de silice en surface, car des liaisons Zr-O-Si sont créées en surface.

4.4.2 Préparation de ZrO_2 mésoporeux selon le mécanisme *Soft templating*

Les oxydes de zirconium mésoporeux ont été aussi préparés selon la méthode ''*soft templating*''. Toutefois, les difficultés inhérentes pour la synthèse de ZrO_2 mésoporeux, selon cette méthode, sont associées au contrôle de la réactivité des précurseurs inorganiques de zirconium ainsi qu'à l'effondrement de la charpente. Pour pallier ces deux problèmes majeurs, plusieurs solutions ont été envisagées. Par exemple, l'utilisation de molécules complexantes permet de complexer les précurseurs inorganiques, afin de les rendre moins réactifs. L'association de stabilisants comme le phosphate et le sulfate permet de favoriser les réactions de condensation des fonctions Zr-OH et conduisent à l'obtention d'un réseau plus stable.

4.4.2.1 Ajout de stabilisants

L'utilisation des surfactants comme agent structurant a été employé avec Sayari *et al*. [188] pour la synthèse des oxydes de zirconium mésostructurés. Le sulfate de zirconium $Zr(SO_4)_2$ est choisi comme source inorganique de zirconium. La présence de la longue chaine du bromure de céthyltiméthylammonium et de la dodécylamine utilisés tous les deux comme agent structurant conduisent respectivement, à la formation d'une mésophase hybride ZrO_2 avec une structure hexagonale et lamellaire. L'organisation des mesophases est perdue après l'élimination du tensioactif par calcination à haute température (500 °C) et par extraction chimique en milieu alcoolique (éthanol). Ciesla *et al*. [189] ont développé une approche similaire, mais pour pallier la faible résistance des matériaux *vis-à-vis* d'un traitement thermique ou d'une extraction chimique du tensioactif, les auteurs ont ajouté des phosphates ou sulfates au sein des matériaux (soit par traitement des matériaux à l'acide phosphorique H_3PO_4 ou par l'ajout de sulfate d'ammonium $(NH_4)SO_4$ au cours de la synthèse) pour renforcer la solidité des parois

inorganiques en complétant la condensation des groupements hydroxyles superficiels. Après calcination, le matériau obtenu présente une surface spécifique de l'ordre de 230 m^2/g.

Chen *et al*. [190] ont décrit une nouvelle méthode pour la préparation des oxydes de zirconium mésoporeux thermiquement stable, en utilisant le bromure de céthyltiméthylammonium CTABr comme agent structurant et le sulfate de zirconium tétrahydraté $Zr(SO_4)_2,4H_2O$ comme précurseur inorganique. La procédure consiste à dissoudre le tensioactif dans une solution aqueuse contenant du chlorure de sodium NaCl. Ensuite, le précurseur inorganique est ajouté dans cette solution. Le mélange est laissé sous agitation à 35 °C pendant 24 heures, puis il a été placé dans un autoclave et porté à 100 °C pendant 2 jours. Le matériau obtenu est traité à nouveau dans une solution aqueuse de NaCl et calciné à 600 °C sous air. Selon les auteurs, le chlorure de sodium est employé pour réduire la teneur de sulfate dans le produit final et ainsi la stabilité structurale au cours de la calcination est améliorée. L'organisation des pores des matériaux ainsi synthétisés est de type vermiforme, la surface spécifique est autour de 200 m^2/g et le diamètre de pores est compris entre 1,5 et 3 nm.

4.4.2.2 Ajout un agent complexant

Sachtler *et al*. [191] ont préparé des oxydes de zirconium mésoporeux en utilisant l'isopropoxyde de zirconium $Zr(iOpr)_4$ comme précurseur inorganique et l'hexadécylamine comme agent structurant selon le procédé sol-gel. L'acétylacétone, qui est un agent chélatant bidentate est employé pour contrôler la réactivité du précurseur inorganique. Les matériaux obtenus après l'élimination du tensioactif par extraction en milieu alcoolique (éthanol) à 80 °C présentent une surface spécifique de 347 m^2/g et un diamètre des pores d'environ 18,5 nm. Toutefois, la mésostructure s'effondre après calcination à 300 °C. Les auteurs ont montré que le traitement du matériau avec des ions sulfates avant l'étape de calcination permet de conserver la mésostructure stable jusqu'à 700 °C et une phase mixte tétragonale/monoclinique est observée.

4.4.2.3 Autres stratégies de synthèse

Hudson *et al*. [192] ont préparé des oxydes de zirconium de haute surface spécifique par hydrolyse de chlorure de zirconyle octahydraté $ZrOCl_2,8H_2O$ en milieu basique (PH = 11,6) et en présence de bromure de céthyltiméthylammonium CTABr, comme agent structurant. Le mélange a été agité pendant 1 heure à température ambiante avant d'être scellé et placé dans un bain maintenu à 90 °C pendant 24 à 90 heures. Le produit blanc obtenu est séché à 80 °C pendant 5 heures. Finalement, les échantillons sont calcinés sous air à 500 °C pendant 5 heures. Ils ont montré que le temps de la réaction est le paramètre clé qui gouverne la surface spécifique.

Une étude systématique a été réalisée par Blin *et al*. [193] afin d'optimiser les conditions de synthèse d'oxyde de zirconium mésoporeux, sans ajout d'agent stabilisant, tels que les ions sulfate ou phosphate. Dans une synthèse typique, le zirconyle octahydraté $ZrOCl_2,8H_2O$ est ajouté dans une solution aqueuse contenant le céthyltiméthylammonium CTABr, comme agent structurant. Le pH du mélange est ajusté à 11,5 à l'aide d'hydroxyde de sodium pour provoquer le processus d'hydrolyse-condensation du précurseur. Ensuite, le mélange a été laissé sous agitation pendant quelques minutes à température ambiante, avant d'être placé dans un autoclave et porté à une température comprise entre 60 et 120 °C, pendant quelques heures jusqu'à 11 jours. Finalement, le tensioactif est éliminé par extraction à l'éthanol. Les matériaux obtenus après un traitement hydrothermal à basse température ou de courte durée à température élevée sont microporeux, alors que, si le temps de traitement est prolongé, une rupture des parois séparant les pores adjacents est observée et permet de créer un réseau mésoporeux. Toutefois, les matériaux mésoporeux ne sont plus obtenus pour une longue durée du traitement hydrothermal à température de 120 °C, mais l'oxyde de zirconium est cristallisé en phase tétragonal et monoclinique, et la surface spécifique est faible. Le matériau préparé dans les meilleures conditions (traitement hydrothermal à 60 °C pendant 24 heures), présentent une organisation vermiforme et une surface spécifique de l'ordre de 300 m^2/g.

En 2002, Tian *et al*. [45] ont réussi à synthétiser des oxydes de zirconium bien organisés et ont une bonne stabilité thermique en utilisant un mélange de précurseurs inorganiques

l'isopropoxyde de zirconium $Zr(iOPr)_4$ et le chlorure de zirconium $ZrCl_4$ en l'occurrence. Dans ce cas, l'isopropoxyde de zirconium est un donneur d'oxygène qui favorise la formation de liaisons entre les atomes de zircone. Le $ZrCl_4$ est ajouté, qui a pour rôle d'ajuster le pH du milieu, en contrôlant les réactions d'hydrolyse et la condensation de l'isopropoxyde de zirconium. L'hydrolyse de $ZrCl_4$ produite de l'acide chlorhydrique, mais, l'acidité est notablement réduite et neutralisée grâce à la présence de l'alcoxyde de zirconium. Le P123 pris comme agent structurant a été extrait sous irradiation microondes. La surface spécifique est autour de 160 m^2/g et le diamètre des pores est de 4,2 nm après calcination à 350 °C sous air.

Selon les méthodes de préparation décrites ci-dessus, on peut constater qu'il y a des facteurs clés qui contribuent à la formation de matériaux mésoporeux d'oxyde de zirconium organisés tels que, la nature du précurseur inorganique et celle du tensioactif ainsi que l'emploi d'un retardateur pour contrôler la réactivité du précurseur au cour de processus.

5 Objectif de la thèse

Dans le cadre des travaux effectués au laboratoire SRSMC sur les titanes mésoporeux organisés, le premier objectif est d'optimiser les conditions de synthèse, en particulier l'étape de traitement de la mésophase hybride TiO_2 sous atmosphère d'ammoniac nécessaire pour la précipitation du matériau doit être mieux contrôlée. Le second objectif doit permet d'améliorer l'activité photocatalytique des oxydes de titane mésoporeux. Ainsi, un système mixte de tensioactif hydrogéné/fluoré sera utilisé pour la préparation d'oxydes de titane mésoporeux bimodaux. En effet, la présence de deux tailles de pores peut modifier l'efficacité du TiO_2 en favorisant la diffusion des espèces au sein du matériau pour une meilleure accessibilité aux sites actifs. Le challenge dans la préparation de ces matériaux est de maintenir la mésostructure et la bimodalité après l'étape de calcination qui est nécessaire pour la transformation du titane amorphe en anatase. Ce travail sera réalisé en collaboration avec le groupe du Dr. Bénédicte Lebeau de l'IS2M (Institut de Science des Matériaux de Mulhouse)
Ensuite, les oxydes de titane élaborés seront utilisés comme support de catalyseur pour la réaction d'hydrodésulfuration des deux composés dibenzothiophénique, le dibenzothiophène

(DBT) et le 4,6-dimethyldibenzothiopène (4,6DMDBT). Ce travail sera fait en collaboration avec l'institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP).

Finalement, la méthode de préparation de TiO_2 sera transposée à ZrO_2.

6 Références bibliographiques

[1]. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992. **112**, 10834–10843.

[2]. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartul and J. S. Beck, *Nature, 1992,* **359,** 710–712.

[3]. Y. Yue, A. Gédéon, J. Bonardet, N. Melosh, J. D'Espinosea and J. Fraissard. *Chem. Commun.,* 1999, **19**, 1967–1968.

[4]. T. Tsoncheva, L. Ivanova, J. Rosenholmb and M. Linden, *Appl. Catal. B Environ.*, 2009, **89**, 365–374.

[5]. S. Sreevardhan Reddya, B. David Raju , A.H. Padmasri , P.K. Sai Prakash and K.S. Rama Raoa. *Catal. Today,* 2009*,* **141**, 61–65.

[6]. G. S. Attard, J. C. Glyde, and C. G. Göltner, *Nature*, 1995, **378**, 366–368.

[7]. Soler-Illia, G. J. D. A. A., C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 4093–4138.

[8]. F. Schüth, *Chem. Mater.,* 2001, **13**, 3184–3195.

[9]. D. N. Davydov, P. A. Sattari, D. AlMawlawi, A. Osika, T. L. Haslett, and M. Moskovits *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**, 3983–3987.

[10]. J. Lee, J. Kim and T. Hyeon, *Adv. Mater.,* 2006, **18**, 2073–2094.

[11]. W. C. Yoo, and J. K. Lee, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1097–1101.

[12]. P. Banerjee, I. Perez, L. Henn-lecordier, S. B. Lee, and G. W. Rubloff, *Nat. Nanotechnol.,* 2006, **4**, 292–296.

[13]. R. Ryoo and S. J. Sang Hoon Joo, *J. Phys. Chem. B.,* 1999*,* **103**, 7743–7746.

[14]. H. J. Shin, R. Ryoo, Z. Liu, and O. *J.* Terasaki, *Am. Chem. Soc.,* 2001, **123**, 1246–1247.

[15]. K. Zhu, B. Yue, W. Zhou, and H. He, *Chem. Commun.,* 2003, 98–99.

[16]. B. Yue, H. Tang, Z. Kong, K. Zhu, C. Dickinson, W. Zhou and H. He, *Chem. Phys. Lett.,* 2005, **407**, 83–86.

[17]. F. Jiao, B. Yue, K.Zhu, D. Zhao, and H. He, *Chem. Lett.,* 2003, **32**, 770–771.

[18]. Q. Liu, A. Wang, X. Wang and T.Zhang, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5153–5155.

[19]. X. Lai, X. Li, W. Geng, J. Tu, J. Li, and S. Qiu, *Angew. Chemie - Int. Ed.,* 2007, **46**, 738–741.

[20]. A. Rumplecker, F. Kleitz, , E. L. Salabas, and F. Schüth, , *Chem. Mater., 2007,* **19**, 485–496.

[21]. Y. Ren, A. R. Armstrong, F. Jiao, and P. G. *J.* Bruce, *Am. Chem. Soc.,* 2010, **132**, 996–1004.

[22]. J. Park, J. K. Shon, M. Jin, S. S. Kong, K. Moon, G. O. Park ,J. H. Boo and J. M. Kim, *React. Kinet. Mech. Catal.,* 2011, **103**, 87–99.

[23]. S. Haffer, C. Weinberger, and M. Tiemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 3283–3288.

[24]. Y. Ren, Z. Ma, L. Qian, S. Dai. H. He and G.Peter *Catal. Letters*, 2009, **131**, 146–154.

[25]. W. Yue and W. Zhou, *J. Mater. Chem.,* 2007, **17**, 4947-4952.

[26]. P. Wang and I. M. C. Lo, *Water Res.,* 2009, **43**, 3727–3734.

[27]. X. Lai, H. Wang, D. Mao, N. Yang, J. Yao, C. Xing , D. Wang, X. Li, *Mater. Lett.,* 2008, **62**, 3868–3871.

[28]. J. Li, W. L. Dai, and K. Fan, *J. Phys. Chem. C* , 2008, **112**, 17657–17663.

[29]. F. Jiao, A. Harrison, A. H. Hill and P. G. Bruce, *Adv. Mater.,* 2007, **19**, 4063–4066.

[30]. Y. G. Wang and Y. Y. Xia, *Electrochim. Acta*., 2006, **51**, 3223–3227.

[31]. H. Kim and J. Cho, *J. Mater. Chem.,* 2008, **18**, 771-775.

[32]. L. Zhou, Q. Ren, X. Zhou, J. Tang, Z. Chen and C. Yu, *Microporous Mesoporous Mater.,* 2008, **109**, 248–257.

[33]. S. Polarz, A. V. Orlov, F. Schüth, and A. H. Lu, *Chem. A. Eur. J.,* 2007, **13**, 592–597.

[34]. G. D. Stucky and al. *Nature,* 1994, **298**.

[35]. V. Luca, D. J. MacLachlan, J. M.Hook, and R. Withers, *Chem. Mater.,* 1995, **7**, 2220-2223.

[36]. N. Ulagappan and C. N. R. Rao, *J. Serbian Chem. Soc.*, 1996, **61**, 1107–1112.

[37]. S. Banerjee, A. Santhanam, A. Dhathathreyan and P. M. Rao, *Langmuir, 2003,* **19**, 5522–5525.

[38]. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F.Chmelka and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 2813-2826.

[39]. N.-L. Wu and C.-Y. Tung, J. Am. Ceram. Soc., 2004, **87**, 1741–1746 (2004).

[40]. N. Dahal, , I. a. Ibarra and S. M. Humphrey, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 12675-12681.

[41]. A. K. Sinhaand K. Suzuki, *Angew. Chemie-Int. Ed.*, 2004, **44**, 271–273 (2004).

[42]. Q. Yuan, A. X. Yin, C. Luo, L. D. Sun, Y. W. Zhang, W. T. Duan, H. C. Liu, and C. H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.,* 2008, **130**, 3465–3472.

[43]. J. Aguado, J. M. Escola, M. C. Castroand B. Paredes, *Microporous Mesoporous Mater.,* 2005, **83,** 181–192.

[44]. M. B. Yue, W. Q. Jiao, Y. M. Wang and M. Y. He, *Microporous Mesoporous Mater.,* 2010, **132**, 226–231.

[45]. B. Tian, H. Yang, X. Liu, Songhai Xie, C. Yu, J. Fan, B. Tu and D. Zhao, *Chem. Commun. (Camb).,* 2002, 1824–1825.

[46]. P. Liu, J. Liu, and A. Sayari, *Chem. Commun.,* 1997, 577–578.

[47]. E. Ortel, T. Reier, P. Strasser and R. Kraehnert, *Chem. Mater.,* 2011, **23**, 3201–3209.

[48]. H. Li, L. Zhang, H. Dai and H. He, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 4421–4434.

[49]. A. K. Sinha, K. Suzuki, M. Takahara, H. Azuma, T. Nonaka, and K. Fukumoto, *Angew. Chemie - Int. Ed.,* 2007, **46**, 2891–2894.

[50]. T. Brezesinski, J. Wang, S. H. Tolbert and B. Dunn, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 146–151.

[51]. X. Chen,T. Yu, X. Fan, H. Zhang, Z. Li, J. Ye and Z. Zou, *Appl. Surf. Sci.,* 2007, **253**, 8500–8506.

[52]. W. Xing, F. Li, Z. F. Yan and G. Q. Lu, *J. Power Sources,* 2004, **134**, 324–330.

[53]. H. Zhang, H. Dai, Y. Liu, J. Deng, L. Zhang and K. Ji, *Mater. Chem. Phys.*, 2001, **129**, 586–593.

[54]. D. Chandra, S. Mridha, D. Basak and A. Bhaumik, *Chem. Commun. (Camb.),* 2009*,* 2384–2386.

[55]. A. Y. Ku, W. J. Heward and V. Mani, *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**, 3017–3025.

[56]. A. Corma, P. Atienzar, H. García and J. Y. Chane-Ching, *Nat. Mater.,* 2004, **3**, 394–397.

[57]. E. Ramasamy and J. Lee, *J. Phys. Chem. C*., 2010, **114**, 22032–22037.

[58]. K. M. Shaju, F. Jiao, A. Debart and P. G. Bruce, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* 2007, **9**, 1837–1842.

[59]. F. Jiao, J. Bao and P. G. Bruce, *Solid-State Lett.*, 2007, **10**, A264–A266.

[60]. Y. Shi, B. Guo, S. A. Corr, Q. Shi, Y. S. Hu, K.R. Heier, L. Chen, R. Seshadri and G. D. Stucky, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 4215–4220.

[61]. F. Jie, W. Tao, Y. C. T. Bo, J. Zhiyu, Z. Dongyuan, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1432–1436.

[62]. T. Brezesinski, D. F. Rohlfing, S. Sallard, M. Antonietti and B. M. Smarsly, *Small*., 2006, **2**, 1203–1211.

[63]. T. Brezesinski, J.Wang, R. Senter, K. B. B. Dunn and H. S. Tolbert, *ACS Nano.,* 2010*,* **4**, 967–977.

[64]. J. Roggenbuck, H. Schäfer, T. Tsoncheva, C. Minchev, J. Hanss and M. Tiemann, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **101**, 335–341.

[65]. R. E. Morris and P. S. Wheatley, *Angew. Chemie - Int. Ed.,* 2008, **47**, 4966–4981.

[66]. Y. A. Ren, *Thesis Submitted for the Degree of PhD at the University of St. Andrews*, 2010.

[67]. A. Wisitsoraat, A. Tuantranon, E. Comini, G. Sberveglieri and W. Wlodarski, *Thin Solid Films,* 2009, **517**, 2775–2780.

[68]. J. Muscat, V. Swamyand N. M. Harrison, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.,* 2002, **65**, 2241121–22411215.

[69]. M. Landmann, E. Rauls and W. G. Schmidt, *J. Phys. Condens. Matter,* 2012, **24**, 195503.

[70]. V. Swamy, J. D. Gale and L. S. Dubrovinsky, *J. Phys. Chem. Solids*, 2001, **62**, 887–895.

[71]. P. Sorantin and K. Schwarz, *Inorg. Chem.,* 1992, **31**, 567–576.

[72]. H. Tang, , H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy and G. Burri, *Solid State Commun.*, 1993, **87**, 847–850.

[73]. A. Beltrán, L. Gracia and J. Andrés, *J. Phys. Chem. B, 2006,* **110**, 23417–23423.

[74]. S. D. Mo and W. Y. Ching, , *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 13023–13032.

[75]. Y. Hu, H. L. Tsai and C. L. Huang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**, 691–696.

[76]. Z. Hengzhong and J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 2073–2076.

[77]. Z. Hengzbong and J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B,* 2000, **104**, 3481–3487.

[78]. A. L. Linsebigler, G. Lu, and Jr. Yates, *Chem. Rev.,* 1995, **95**, 735–758.

[79]. N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5851–5858.

[80]. L. Zhao and J. Yu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **304**, 84–91.

[81]. S. S. Kim, H. I. Lee, J. K. Shon, J. Y. Hur, M. S. Kang, S. S. Park, S. S. Kong, J. A. Yu, M. Seo, D. Li, S. S. Thakur, and J. M. Kim, *Chem. Lett.,* 2008, **37**, 140–141.

[82]. W. Yue, X. Xu, J. T. S. Irvine, P. S. Attidekou, C. Liu, He. He, D. Zhao and W. Zhou, *Chem. Mater.,* 2009, **21**, 2540–2546.

[83]. W. Yue, C. Randorn, P. S. Attidekou, Z. Su, J. T. S. Irvine, and W.Zhou, *Adv. Funct. Mater.,* 2009, **19**, 2826–2833.

[84]. Z. Zhang, F. Zuo and P. Feng, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 2206.

[85]. J. Wang, Z. Bian, J. Zhu and H. Li, *J. Mater. Chem. A,* 2013, **1**, 1296.

[86]. D. M. Antonelli and J. Y. Ying, *Chemie Int. Ed. English, 1995,* **34**, 2014–2017.

[87]. M. Fröba, O. Muth and A. Reller, *Solid state ionics,* 1997, **103**, 249–253.

[88]. D. T. A. On, *Langmuir*, 1999, **15**, 8561–8564.

[89]. D. M. Antonelli, *Microporous Mesoporous Mater.,* 1999, **30**, 315–319.

[90]. W. Yanqin, T. Xianghai, Y. Lunxiang, H. W. Hacohen, Y. Rosenfeld and G. Aharon, *Adv. Mater.,* 2000, **12**, 1183–1186.

[91]. H. Yoshitake, T. Sugihara and T. Tatsumi, *Chem. Mater.,* 2002, **14**, 1023-1029.

[92]. P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Nature,* 1998, **396,** 6–9.

[93]. H. Shibata, T. Ogura, T. Mukai, T. Ohkub and H. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16396–16397.

[94]. H. Li, J. L. Shi, J. Liang , X. Li , L.Li and M.Ruan, *Mater. Lett.,* 2008, **62**, 1410–1413.

[95]. X. Zhang, X. Li, J. Wu, R. Yang, L.Tian and Z. Zhang, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2009, **51**, 1–3.

[96]. D. Chen, L. Cao, F. Huang, P. Imperia, Y. B. Cheng and R. A. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4438–4444.

[97]. M. Thieme and F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater., 1999,* **27**, 193–200 (1999).

[98]. J. Blanchard, F. Schüth, P. Trens and M. Hudson, *Microporous Mesoporous Mater., 2000,* **39**, 163–170.

[99]. C. Jimmy, L. Zhang, Z. Zheng and J. Zhao, *Chem. Mater.,* 2003, **15**, 2280–2286.

[100]. Y. Wang, C. L. Ma, X. D. Su and H. D. Li, *Mater. Lett.*, 2002, **54**, 359–363.

[101]. F. Leroux, P. J. Dewar, M. Intissar, G. Ouvrard and L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 3245–3253.

[102]. T. V. Anuradha and S. Ranganathan, *NanoStructured Materials*, 1999, **12**, 1063-1069.

[103]. Y. Q. Chen, S.-G. Tang, X.-H. Palchik, O. Zaban, A. Koltypin, Y. Gedanken, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 521–526.

[104]. P. Kluson, P. Kacer, T. Cajthaml and M. Kalaji, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 644–651.

[105]. J. Blanchard, F. Ribot, C. Sanchez, P. V. Bellot and A. Trokiner, *J. Non. Cryst. Solids*, 2000, **265**, 83–97.

[106]. L. Robben, A. A. Ismail, S. J. Lohmeier, A. Feldhoff, D. W. Bahnemann, and J. C. Buhl, *Chem. Mater.,* 2012, **24**, 1268–1275.

[107]. R. Zhang, B. Tu and D. Zhao, *Chem. A Eur. J.*, 2010, **16**, 9977–9981.

[108]. J. Zhang, Y. Deng, D. Gu, S. Wang, L. She, R. Che, Z. S. Wang, B. Tu, S. Xie and D. Zhao, *Adv. Energy Mater.*, 2011, **1**, 241–248.

[109]. K. Zimny, J. Ghanbaja, C. Carteret, M. J. Stébé and J. L. Blin, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2113–2117 (2010).

[110]. K. Assaker *and al.* Facile and green release of template from mesostructured titania. *RSC Adv.* **3,** 14970.

[111]. K. Zimny, T. Roques-Carmes, C. Carteret, , M. J. Stébé and J. L. Blin, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 6585–6594.

[112]. J. L. Blin, M. J. Stébé and T. Roques-Carmes, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.,* 2012, **407**, 177–185.

[113]. K. Assaker, C. Carteret, B. Lebeau, C. Marichal, L. Vidal, M. J. Stébé, and J.L. Blin, *ACS Sustain. Chem. Eng.,* 2014, **2**, 120–125.

[114]. K. Assaker, C. Carteret, P. Durand, L. Aranda, M. J. Stébé, and J. L. Blin, *J. Phys. Chem. C,* 2013, **117**, 16500–16508.

[115]. K. Assaker, C. Carteret, T. Roques-Carmes, J. Ghanbaja, M. J. Stébé and J. L. Blin, *New J. chem.,* 2014, **38**, 2081-2089 .

[116]. D. Fattakhova-rohl, A. Zaleska and T. Bein, *Chem. Rev*., 2014, **114**, 9487−9558.

[117]. M. O. Coppens and G. F. Froment , *Fractals*, 1997, **5**, 493–505.

[118]. T. Brezesinski, C. Erpen, K. I. Iimura, and B. Smarsly, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1683–1690.

[119]. Z. Zhou, T. Zeng, Z. Cheng and W. Yuan, *AIChE. J.,* 2011, **7**, 2198–2206.

[120]. Y.Liua, Y. Lia, Y. Wanga, L. Xiea, J. Zhenga and X. Lia, *J. Hazard. Mater.*, 2008, **150**, 153–157.

[121]. K. F. Du, M. Yan, H. Song and Y. K. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 6101–6108.

[122]. G. L. Drisko, A. Zelcer, X. Wang, R. A. Caruso and G. J. D. A. A. Soler-Illia, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 4123–4130.

[123]. L. Cao, D. Chen, W. Li and R. Caruso, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6**,** 13129−13137.

[124]. L. Malfatti, M. G. Bellino, P. Innocenzi and G. J. A. A. Soler-Illia, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2763–2769.

[125]. D. W. Lee, S. J. Park, S. K. Ihm and K. H. Lee, *Chem. Mater.,* 2007, **19**, 937–941.

[126]. M. Glushenkov, Qi. Chen, H. Hu, D. Zhou, H. Zhang, M. Boese, S. Liu, R. Amale and Y. Chen, *CrystEngComm.,* 2001, **13**, 1322-1327.

[127]. S. Shamaila, A. K. Leghari Sajjad, F. Chen and J. Zhang, *Catal. Today,* 2011, **175**, 568–575.

[128]. W. Dong, Y. Sun, W. Hua, Y. Yao, G. Zhuang, X. L. Qingwei Ma, and D. Zhao, *Adv. Funct. Mater.,* 2016, **26**, 964–976.

[129]. O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller, *Prog. Solid State Chem.,* 2004, **32**, 33–177 (2004).

[130]. S. L. Pugh and J. T. Guthrie, *Dyes and Pigments*, 2002, **55**, 109–121.

[131]. S. Yuan, W. Chen and S. Hu, *Mater. Sci. Eng C,* 2005, **25**, 479–485.

[132]. M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. A. Sumathy, *Renew. Sustain. Energy Rev.,* 2007, **11**, 401–425.

[133]. N. Serpone, D. Dondi, and A. Albini, *Inorganica Chim. Acta.,* 2007, **360**, 794–802.

[134]. R. Wang and K. H. A. Fujishima, *Nature,* 1997, **388**, 431–432.

[135]. O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong and C. A. Grimes, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2003, **93**, 338–344.

[136]. M. Gratzel, *Nature,* 1991, **353**, 737–740.

[137]. S. N. Frank and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 1484–1488.

[138]. Fujishima, and K. Honda, *Nature,* 1972, **238**, 37–38.

[139]. L. I. U. Yue, W. Hai-qiang and W. U. Zhong-biao, *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**,1505–1509.

[140]. M. O. Abou-Helal and W. T. Seeber, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **195**, 53–62.

[141]. F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller and A. Ayral ,*Thin Solid Films,* 2006, **495**, 272–279.

[142]. S. Yamazaki, S. Matsunaga and K. Hori, *Wat. Res.,* 2001, **35**, 1022–1028.

[143]. K. Tanaka, M. F. V. Capule and T. Hisanaga, *Chem. Phys. Lett.,* 1991, **187**, 73–76.

[144]. N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov and E. Pelizzetti, *J. Phys. Chem., 1995,* **99**, 16655–16661.

[145]. Y. İnel and A. N. Ökte, *A Chem.,* 1996, **96**, 175–180.

[146]. G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone and D. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.,* 1985 **107**, 8054–8059.

[147. J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang and L. Zhang, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 3808–3816.

[148. K. Vinodgopal, *Environ. Sci. Techno.,* 1995, **29**, 841-845.

[149. J. Engweiler, J. Har and A. Baiker, *J. Catal.,* 1996, **159**, 259–269.

[150. H. Shen, L. Mi, P. Xu, W. Shen and P. N. Wang, *Appl. Surf. Sci.,* 2007, **253,** 7024–7028.

[151]. K. Assaker, C. Carteret, T. Roques-Carmes, J. Ghanbaja, M. J. Stébé and J. L. Blin, *New J. Chem.,* 2014, **38**, 2081.

[152]. A. Stanislaus, A. Marafi and M. S. Rana, *Catal. Today,* 2010, **153**, 1–68.

[153]. P. Michaud, J. Lemberton and G. Pérot, *Appl. Catal. A Gen.*, 1998, **169**, 343–353.

[154]. F. Bataille, J. L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse and S. Kasztelan, *J. Catal.*, 2000, **191,** 409–422.

[155]. X. Li, A. Wang, M. Egorova and R. Prins, *J. Catal.,* 2007, **250**, 283–293.

[156]. M. Breysse, J. L. Portefaix and M. Vrinat, *Catal. Today*, 1991, **10**, 489–505.

[157]. J. Ramirez, *Appl. Catal.*, 1989, **52**, 211–224.

[158]. P. Platanitisa, G. D. Panagiotoua, K. Bourikasb, C. Kordulisa, J. L.G. Fierrod and A. Lycourghiotis, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2016, **412**, 1–12.

[159]. P. Castillo-Villalón, J. Ramírez, R. Cuevas, P. Vázquez and R. Castañeda, *Catal. Today*, 2016, **259**, 140–149.

[160]. H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi and A. Nishijima, *J. Catal.,* 1988, **110**, 275–284.

[161]. H .Shimada, *Catal. Today*, 2003, **86**, 17–29.

[162]. D. Wang, W. Qian, A. Ishihara and T. Kabe, *J. Catal.*, 2001, **203**, 322–328.

[163]. I. De Qu and V. T. D. A. Silva, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2004, **31**, 87–93.

[164]. C. Liu, Z. Zhou, Y. Huang, Z. Cheng and W. Yuan, *Chinese J. Chem. Eng.*, 2014, **22**, 383–391.

[165]. R. Terki, G. Bertrand, H. Aourag and C. Coddet, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2006, **9**, 1006–1013.

[166]. R. French, S. Glass, F. Ohuchi, Y. Xu and W. Ching, *Phys. Rev. B,* 1994, **49**, 5133–5142.

[167]. X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida and R. L. Smith, *Catal. Commun.*, 2009, **10**, 1771–1775.

[168]. W. N. N. Wan Omar and N. A. S. Amin, *Fuel Process. Technol.*2011, **92**, 2397–2405.

[169]. X. Chen, Y. Ju and C. Mou, *J. Phys. Chem. C,* 2007, **111**, 18731–18737.

[170]. T. H. Clingenpeel, T. E. Wessel and A. I. Biaglow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 5469–5470.

[171]. S. A. Steiner*, J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 12144–12154.

[172]. R. Sasikala *, Appl. Catal. A Gen.*2008*,* **350**, 252–258.

[173]. S. Mallick, S. Rana and K. Parida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 12439–12448.

[174]. E. Sert and F. S. Atalay, *Ind. Eng. Chem. Res., 2012,* **51**, 6666–6671.

[175]. Y. Z. Chen, C. T. Yang, C. B. Ching and R. Xu, *Langmuir*, 2008, **24**, 8877–8884.

[176]. D. Hamon, M. Vrinat, M. Breysse, B. Durand, F. B. and T. des C., *Bull. Soc. Chim. Belg.,* 1991, **100**, 933–943.

[177]. M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geantet and Vrinat, M., *Catal. Today*, 2003, **86**, 5–16.

[178]. Y. Ji, P. Afanasiev, M. Vrinat, W. Li and C. Li, *Appl. Catal. A Gen., 2004,* **257**, 157–164.

[179]. C. Zhang, *Langmuir,* 2009, **25**, 7078–7083.

[180]. C. Lin, C. Zhang and J. Lin, *J. Phys. Chem. C,* 2007, **111,** 3300–3307.

[181]. J. Gong, X. Miao, H. Wan and D. Song, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2012, **162**, 341–347.

[182]. S. Zong, Y. Cao, Y. Zhou and H. Ju, *Langmuir*, 2006, **22**, 8915–8919.

[183]. K. Pal, D. J. Kang, Z. X. Zhang and J. K. Kim, *Langmuir,* 2010, **26**, 3609–3614.

[184]. S. Tominaka, *J. Power Sources,* 2008, **185**, 656–663.

[185]. F. Guzman, R. Singh and S. S. C. Chuang, *Energy and Fuels,* 2011, **25**, 2179–2186..

[186]. Y. Sorek, M. Zevin and R. Reisfeld, *Chem. Mater.,* 1997, **4756**, 670–676.

[187]. B. Liu and R. T. Baker, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18,** 5200.

[188]. S. Reddy and A. Sayari, *Catal. Letters*, 1996, **38**, 219–223.

[189]. U. Ciesla, S. Schacht, G. D.Stucky, K. K. Ungerand F. Schiith, *Angew. Chemie - Int. E.,* 1996, **35**, 541–543.

[190]. S. Y. Chen, L. Y. Jang and S. Cheng, *J. Phys. Chem. B,* 2006, **110**, 11761–11771.

[191]. Y. Y. Huang, T. J. McCarthy and W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. A Gen.,* 1996, **148**, 135–154.

[192]. P. Trens, M. J. Hudson and W. Stichert, *J. Chim. Phys.1998,* **95**, 2034–2048.

[193]. J. L. Blin, R. Flamant and B. Su, *Int. J. Inorg. Mater.,* 2001, **3**, 959–972.

Chapitre II : Partie expérimentale

1 Produits utilisés

1.1 Tensioactifs

Des tensioactifs non ioniques ont été choisis pour préparer les matériaux mésoporeux. Ils sont commercialisés, l'un d'entre eux possède une chaîne fluorée tandis que l'autre possède une chaîne hydrogénée. Les longueurs de chaînes hydrophobes et hydrophiles ne sont pas exactement définies. Le tensioactif fluoré $R^F_8(EO)_9$ est fourni par DuPont. La partie hydrophile est constituée de motifs oxyéthylèniques dont le nombre qui est autour de neuf suit un profil gaussien et le nombre de carbones fluorés de la partie hydrophobe correspond à la moyenne de plusieurs chaînes de longueur différente. Ainsi, les indices dans la formule $R^F_8(EO)_9$ correspondent à une valeur moyenne. Le tensioactif hydrogéné est l'amphiphile copolymère tribloc, Pluronic P123, acheté chez Sigma-Aldrich. Le Tableau II-1 résume les formules chimiques, les masses molaires des tensioactifs et les abréviations utilisées dans ce travail.

Tableau II-1 : Nom, formule et masse molaire des tensioactifs utilisés lors de ce travail.

Abréviation	Formule	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Fournisseur
$R^F_8(EO)_9$	$C_8F_{17}C_2H_4(OCH_2CH_2)_9OH$	870	DuPont
P123	$HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$	5800	Sigma-Aldrich

1.2 Sources inorganiques

Les précurseurs inorganiques utilisés sont de type alcoxyde. La source de titane est l'isopropoxyde de titane de formule $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, noté $Ti(Oipr)_4$ (pureté 97% de Sigma-Aldrich). Le propoxyde de zircone de formule $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$, noté $Zr(Opr)_4$ (70 wt. % en 1-propanol, Sigma-Aldrich) est la source de zircone. L'isopropoxyde d'aluminium $Al(OCH(CH_3)_2)_3$, noté $Al(Oipr)_3$ (98% Acros) est la source d'aluminium. L'heptamolybdate d'ammonium, noté $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $4H_2O$ (99,98% Sigma-Aldrich) et le nitrate de cobalt(II) hexahydraté, noté $CoN_2O_6,6H_2O$ (99% Sigma-Aldrich) ont été utilisés pour l'imprégnation du molybdène et du cobalt, respectivement. Deux sources d'étain ont été employées : le tétrachlorure d'étain

pentahydraté $SnCl_4,5H_2O$ (98% Sigma-Aldrich) et l'acétate d'étain ($Sn(C_2H_3O_2)_2$), noté $Sn(OAc)_2$ (95% Alfa Aesar).

1.3 Alcools, acides et bases

L'éthanol (C_2H_5OH) (99,9% Sigma-Aldrich) a servi pour la synthèse des matériaux, ainsi que pour l'extraction du tensioactif. L'acide chlorhydrique (37% Sigma-Aldrich) a permis de contrôler la réactivité des précurseurs de titane et d'aluminium, alors que l'acide nitrique (68% Prolabo) a été utilisé pour contrôler la réactivité du précurseur de zircone. L'acide citrique (99% Acros) a été utilisé comme un agent chélatant monodentate pour contrôler la polycondensation du précurseur d'aluminium. L'hydroxyde d'ammonium (25% NH_4OH Sigma-Aldrich) a été employé pour précipiter le TiO_2, ZrO_2 et Al_2O_3 au cours de la synthèse des matériaux mésoporeux.

1.4 Molécules organiques et colorants

Le méthylorange (Aldrich) a été le colorant test pour évaluer l'activité photocatalytique des matériaux synthétisés à base de titane. Le dibenzothiophène (DBT) et le 4,6-dimethyldibenzothiopène (46DMDBT) ont été sélectionnés comme des molécules modèles pour étudier l'effet des catalyseurs supportés à base de cobalt et de molybdène $CoMo/TiO_2$ sur des réactions d'hydrodésulfuration (HDS) de gazole.

2 Méthodes expérimentales de synthèse

Les matériaux mésoporeux d'oxydes de titane bimodaux, d'oxydes de zirconium et d'oxydes d'aluminium ont été préparés suivant une méthode combinant les mécanismes LCT (Liquid Crystal Templating) et EISA (*Evaporation Induced Slef Assembly*) [1].

2.1 Les oxydes de titane bimodaux

2.1.1 Le protocole du Synthèse

1 g de tensioactif (P123 ou $R^F_8(EO)_9$) ou de mélange de tensioactifs P123/$R^F_8(EO)_9$ est dissous sous agitation dans un mélange de 20 g d'éthanol absolu et de 2 g d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 12M, ce qui correspond à 33% de tensioactif/HCl en masse. On ajoute à ce

système 3 g de précurseur de titane, l'isopropoxyde de titane ($Ti(Oipr)_4$), qui correspond à un rapport molaire tensioactif/précurseur de titane (R') de 0,016 avec 100% en P123 et et 0,108 avec 100% en $R^F_8(EO)_9$ ou compris entre 0,016 et 0,108 pour le mélange P123/$R^F_8(EO)_9$. Finalement 2 g d'eau distillée sont ajoutés. Le mélange obtenu est immédiatement évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour éliminer l'éthanol, l'isopropanol issu de l'hydrolyse de $Ti(Oipr)_4$ et une fraction d'eau. La mésophase hybride dans laquelle le TiO_2 n'est pas encore condensé est obtenue. Cette mésophase hybride est ensuite séchée pendant 12 heures à 40 °C, puis placée sous une atmosphère d'ammoniac pendant au moins 12 heures pour provoquer la précipitation du TiO_2. Le matériau mésoporeux final est obtenu après lavage à l'éthanol par Soxhlet pendant 12 heures afin d'éliminer le tensioactif, puis séché à l'air.

Une étape de calcination est ensuite réalisée, pour cristalliser la charpente mésoporeuse. Le matériau (entre 250 et 500 mg) est dispersé dans un tube en quartz de 1 mètre de long, avant d'être introduit dans un four tubulaire. La vitesse de montée en température est fixée à 1 °C.min^{-1}, sous atmosphère d'azote (N_2), jusqu'à atteindre une température de 150 °C, laquelle a été maintenue pendant une heure. La température est augmentée avec la même vitesse pour atteindre 350 °C et un palier est à nouveau effectué pendant 1 heure sous atmosphère d'oxygène (O_2).

2.1.2 Optimisation des conditions de synthèse

L'optimisation des conditions de synthèse de TiO_2 mésoporeux a été réalisée dans un premier temps sur l'étape de traitement de la mésophase hybride, sous une pression d'ammoniac nécessaire pour provoquer la précipitation du matériau.

Dans un second temps, l'optimisation de l'étape de calcination, dans le but de conserver la mésostructre et la bimodalité lors de la transformation de titane amorphe en anatase a été recherchée.

2.1.2.1 Traitement sous pression d'ammoniac

Dans le but d'optimiser le traitement sous pression d'ammoniac, la mésophase hybride a été mise en présence d'ammoniac en ayant recours à une rampe, qui permet de faire varier la pression de l'ammoniac en fonction du temps. L'effet de la pression d'ammoniac sur la

précipitation du matériau a été étudié pour des pressions comprises entre 0,5 et 3,0 bar en faisant varier le temps de contact de 3 à 24 heures.

Le traitement est réalisé à l'aide d'une rampe mise au point au laboratoire. (Figure II-1). La rampe est en acier inoxydable munie d'un manomètre permettant de mesurer la pression à l'intérieur du système. Les ballons contenant la mésophase hybride de TiO_2 sont fixés à la rampe par des tuyaux de connection *via* des raccords à vis pour éviter les fuites de gaz. Une bouteille d'azote est reliée à la rampe afin d'effectuer plusieurs cycles (vide-azote) pour éliminer les impuretés dans le système avant d'introduire l'ammoniac. L'alimentation en NH_3 est réalisée *via* une bouteille comprimée à 200 bar munies d'un détendeur pour contrôler la pression d'entré du gaz dans la rampe. Un piège d'azote liquide est placé entre la pompe et la rampe. Ce piège sert à recueillir le gaz en excès à la fin du traitement afin de l'empêcher d'endommager la pompe. Un système de barbotage sert également à la fin du traitement à neutraliser l'ammoniac par l'acide phosphorique.

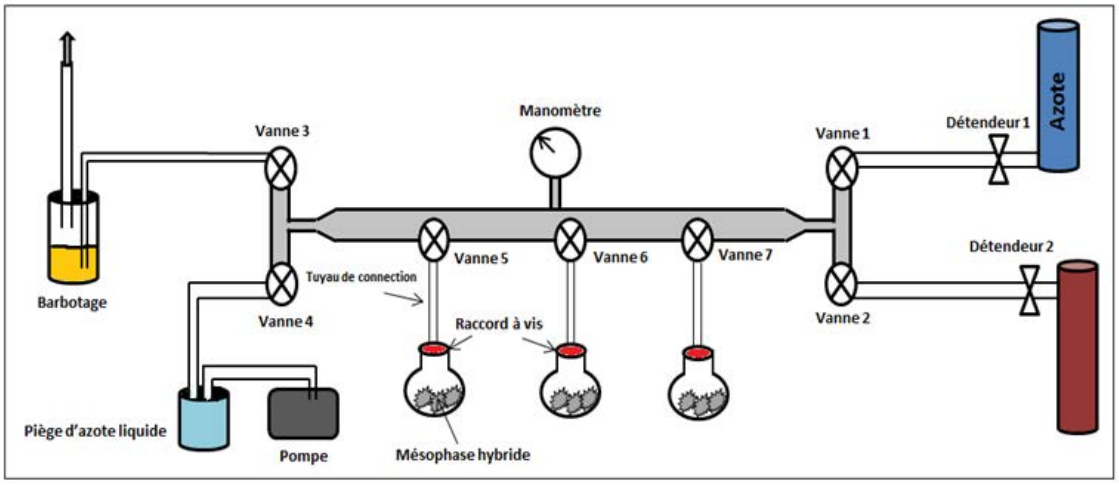


Figure II-1 : Montage de la rampe d'injection de l'ammoniac en phase gazeuse

Mise en route de la rampe :

- brancher les ballons contenant la mésophase hybride à la rampe et ouvrir les vannes 5, 6 et 7,
- réaliser plusieurs cycles (vide-azote) par l'intermédiaire des vannes 1 et 4,
- fermer la vanne 1 et laisser le système sous vide pendant 15 min, puis fermer la vanne 4 et arrêter la pompe avant de faire rentrer NH_3,

- régler le détendeur 2 pour adapter la pression d'entré continu du gaz dans le système (par exemple 1 bar) puis ouvrir la vanne 2,
- laisser la vanne 2 ouverte pour maintenir la pression constante durant le temps du contact,
- vérifier la pression à l'intérieur du système avec le manomètre installé sur la rampe,
- après le traitement sous pression pendant un temps défini, fermer la vanne 2 et ouvrir la vanne 3 pour évacuer et neutraliser le gaz.

2.1.2.2 Les protocoles de l'étape de calcination

Le matériau (entre 250 et 500 mg) est dispersé dans un tube en quartz de 1 mètre de long, avant d'être introduit dans un four tubulaire classique. Trois protocoles de calcination ont été choisis :

- calcination sous flux d'air,
- calcination sous atmosphère inerte (Azote),
- calcination sous atmosphère inerte (Azote) suivie d'une isotherme pendant 1 heure sous oxygène.

Le profil de montée en température et de durée de calcination est présenté sur la Figure II-2. Le débit de flux est toujours fixé à 0.5 L/h. Trois températures (T_f) ont été choisies pour le palier final: 300, 350 et 380 °C.

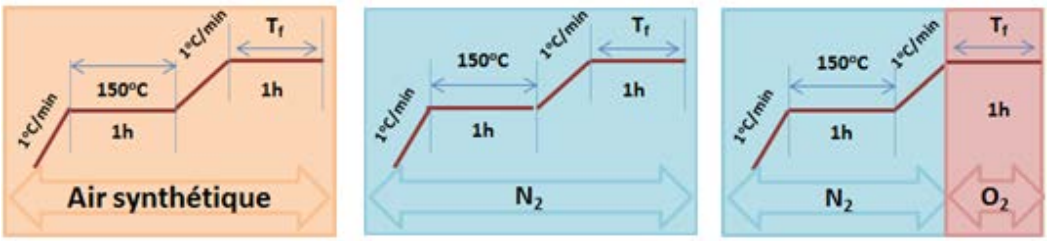


Figure II-2 : Profil de montée en température pour les trois protocoles de calcination.

2.2 Les oxydes de zirconium

Tout d'abord, 2 g du P123 sont dissout sous agitation dans un mélange de 20 g d'éthanol absolu et de 2 g d'une solution d'acide nitrique (HNO_3) 15M ; ce qui correspond à 50% en masse de

P123 dans HNO_3. L'acide nitrique permet de contrôler le processus d'hydrolyse-condensation du précurseur. On ajoute à ce mélange 4.65 g de précurseur de zirconium, le propoxyde de zirconium ($Zr(Opr)_4$), correspondant à un rapport molaire tensioactif/précurseur de zircone (R') de 0,024. Finalement 2 g d'eau distillée sont ajoutés. Ce mélange est immédiatement évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour éliminer l'éthanol, le propanol issu de l'hydrolyse de $Zr(Opr)_4$ et une fraction d'eau. La mésophase hybride dans laquelle le ZrO_2 n'est pas encore condensé est obtenue. Cette mésophase hybride est ensuite séchée pendant 12 heures à 40 °C, puis placée sous une atmosphère d'ammoniac pendant au moins 12 heures pour provoquer la précipitation du ZrO_2. Le matériau mésoporeux est obtenu après lavage à l'éthanol par Soxhlet pendant 12 heures, afin d'éliminer le tensioactif et séchage à l'air.

Une étape de calcination est ensuite réalisée pour cristalliser la charpente mésoporeuse. La calcination est effectuée dans un four tubulaire. Le matériau (entre 250 et 500 mg) est dispersé dans un tube en quartz de 1 mètre de long. La calcination est réalisée sous flux d'air (0,5 L/h). La vitesse de montée en température est fixée à 1°C/min jusqu'à une température de 150 °C, laquelle a été maintenue pendant une heure, puis la température a été augmentée à la même vitesse pour atteindre 440 °C et un pallier d'une heure est à nouveau effectué.

2.2.1 Elimination du P123 des mésophases de ZrO_2 avec l'eau

L'élimination du P123 par l'eau pour obtenir des matériaux mésoporeux a été étudiée à température ambiante. Cette étude a été réalisée sur la mésophase hybride ZrO_2 préparée selon la méthode de préparation décrite dans le paragraphe 2.3, page 65.

Le protocole est le suivant : 3 g de la mésophase hybride sont immergés dans 60 mL d'eau distillée, sous agitation continue, à température ambiante. Des prélèvements sont réalisés à des intervalles de temps réguliers entre 6 heures et 64 heures. Après filtration, le matériau est rincé à l'eau distillée puis 3 fois à l'acétone et laissé sécher à l'air.

2.2.2 Evaluation de la stabilité hydrothermale des matériaux ZrO_2 mésoporeux

La stabilité hydrothermale des matériaux ZrO_2 mésoporeux, préparés comme déjà décrit au paragraphe 2.2, Page 64 a été évaluée avant et après calcination. Pour ce faire, une masse de 2,5 g de matériau est placée dans un ballon mis sous reflux à 120 °C contenant 50 mL d'eau

distillée. Le mélange est agité continûment pendant 7 jours. Des prélèvements sont réalisés à des intervalles de temps réguliers, entre 15 minutes et 7 jours. Après filtration, le matériau est rincé à l'eau distillée puis 3 fois à l'acétone et laissé sécher à l'air.

2.3 Les oxydes d'aluminium

2 g de P123 sont dissout sous agitation dans un mélange contenant 20 g d'éthanol absolu, 1,6 g d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl, 12 M) et 0,5 g d'acide citrique. L'acide chlorhydrique permet de contrôler le processus d'hydrolyse du précurseur, alors que l'acide citrique est utilisé comme agent chélatant monodentate pour contrôler la polycondensation du précurseur d'aluminium, en évitant que les ions chlorure s'associent avec les ions aluminium. On ajoute à ce mélange 2 g de précurseur d'aluminium, l'isopropoxyde d'aluminium $Al(OCH(CH_3)_2)_3$ correspondant à un rapport molaire tensioactif/précurseur d'alumine (R') de 0,035. Ce mélange est laissé sous agitation à température ambiante jusqu'à dissolution totale du précurseur (environ 4 heures). Ensuite, le mélange obtenu est immédiatement évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour éliminer l'éthanol, l'isopropanol issu de l'hydrolyse de $Al(Oipr)_3$ ainsi qu'une fraction d'eau. La mésophase hybride, dans laquelle l'Al_2O_3 n'est pas encore condensée est obtenue. Cette mésophase hybride est ensuite séchée pendant 12 heures à 40 °C, puis placée sous atmosphère d'ammoniac pendant au moins 12 heures pour provoquer la précipitation du Al_2O_3. Le matériau mésoporeux final est obtenu après lavage à l'éthanol par Soxhlet pendant 12 heures, afin d'éliminer le tensioactif, puis séché à l'air.

3 Modes opératoires

3.1 Evolution de l'activité photcatalytique des TiO_2 mésoporeux

L'activité photocatalytique des matériaux TiO_2 a été évaluée en étudiant la réaction de photodégradation du méthylorange par les radicaux libres générés lors de l'irradiation des matériaux sous rayonnement UV en solution aqueuse.

Le méthylorange est une molécule composée de deux cycles aromatiques liés entre eux par une double liaison N=N [2]. Ce système à liaison π conjuguées, appelé chromophore, est

responsable de la coloration de la molécule (Figure II-3). Le spectre UV de la solution de méthylorange présente deux bandes d'absorption à 270 nm et 464 nm.

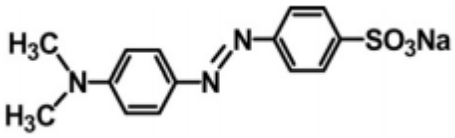


Figure II-3 : Structure du méthylorange.

Afin d'étudier l'activité photocatalytique des matériaux TiO_2, 50 mg de matériau sont placés dans une cuve cylindrique en quartz de 150 mL, contenant 100 mL d'une solution aqueuse à 15 $mg.L^{-1}$ de méthylorange. La solution aqueuse contenant le matériau TiO_2 en suspension est agitée à l'abri de la lumière pendant 1 heure, afin d'atteindre l'équilibre adsorption/désorption. Ensuite, la solution, mise sous agitation magnétique est irradiée à l'aide d'une lampe UV (7 W) à mercure à haute pression, qui émet à une longueur d'onde de 254 nm (Figure II-4). La distance entre la solution et la lampe est de 16 cm. Ensuite, des échantillons sont prélevés à différentes intervalles de temps réguliers puis filtrés avant d'être analysés.

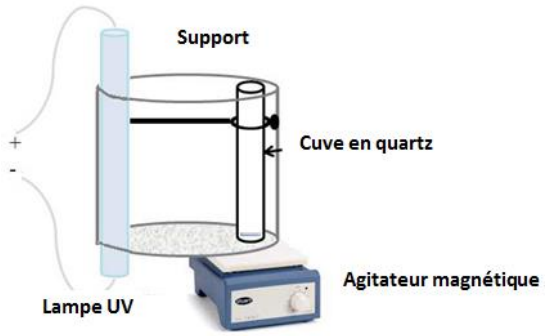


Figure II-3 : Montage utilisé pour la photocatalyse.

3.2 Hydrodésulfuration (HDS) du dibenzothiophène (DBT) et du 4,6-diméthyldibenzothiopène (4,6DMDBT)

Le dibenzothiophène (DBT) et le 4,6-diméthyldibenzothiophène (4,6DMDBT) ont été choisis comme molécules modèles soufrées, car ces composés sont parmi les plus réfractaires à l'hydrodésulfuration. En outre, la transformation de ces deux molécules fait intervenir les deux

principales réactions impliquées en HDS des gazoles à savoir, l'hydrogénation des noyaux aromatiques et la rupture directe des liaisons C-S [3].

3.2.1 Appareillage

La sulfuration du catalyseur et les mesures d'activité sont effectuées dans un réacteur à lit fixe (Figure II-5).

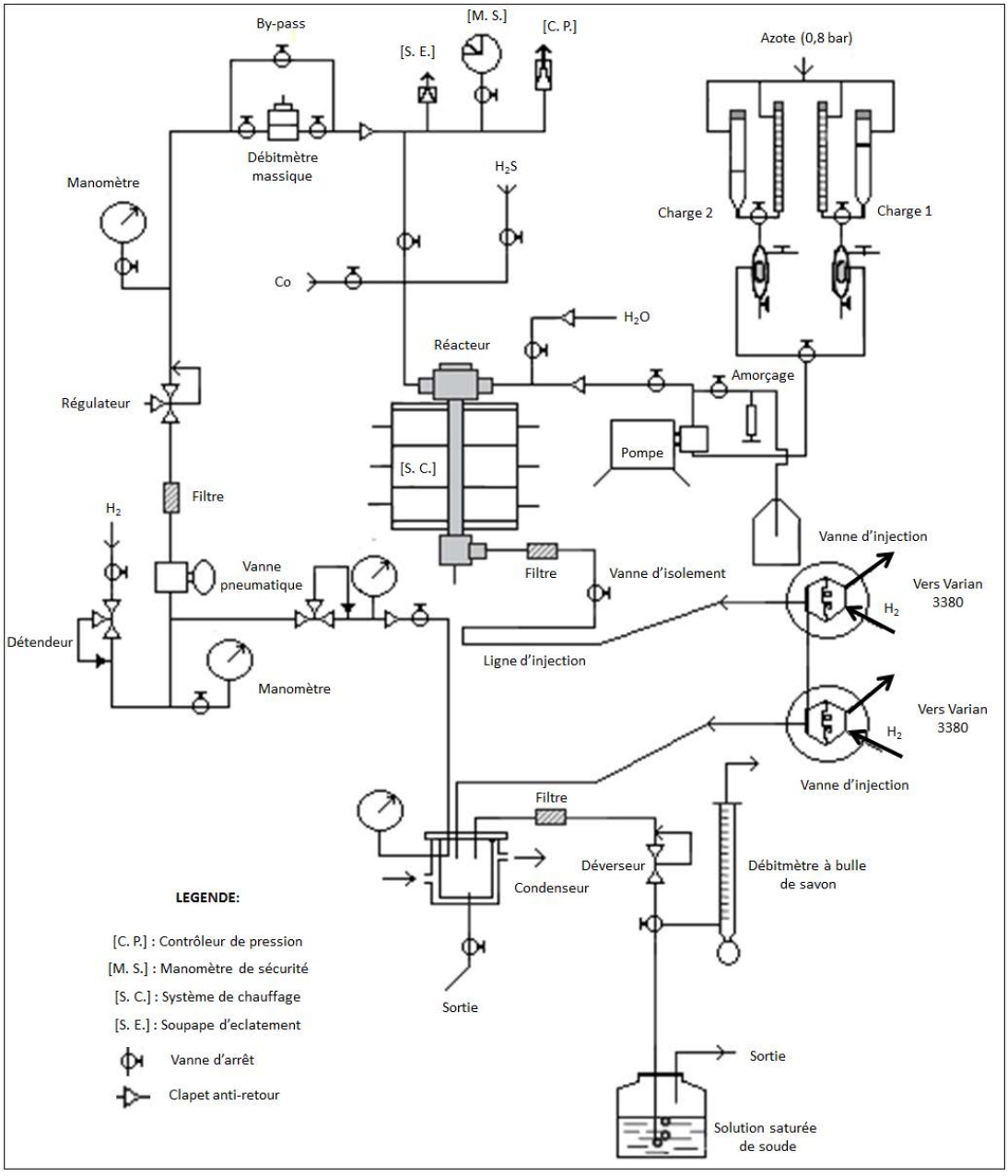


Figure II-5 : Micro-pilote sous pression

Ce dispositif expérimental est composé de trois parties : le réacteur avec son système de chauffage, le circuit d'alimentation en hydrogène et en charge liquide réactionnelle enfin le circuit de prélèvement des échantillons.

Le réacteur est un tube en acier inoxydable dont les caractéristiques sont les suivantes :

- longueur : 40 cm,
- diamètre extérieur : 1,72 cm,
- diamètre intérieur : 1,26 cm,
- volume : 49,87 cm^3,
- pression maximale : 25 MPa,
- température maximale : 500 °C,

L'extrémité inférieure du réacteur est équipée d'un puits thermométrique permettant de plonger un thermocouple au centre du lit catalytique afin de mesurer la température exacte au sein du catalyseur.

Le chauffage est assuré par trois coquilles SOTELEM, de manière à garantir une température constante le long du réacteur. Sur chaque coquille est installé un système de thermocouple permettant de contrôler la température de la paroi du réacteur. Ces thermocouples sont reliés à des régulateurs électroniques, qui gèrent la consigne et permettent de couper l'alimentation du montage en cas d'écart trop important. Elles ont chacune une puissance de 500 W (sous 220 V).

L'alimentation en hydrogène est réalisée *via* des bouteilles comprimées à 20 MPa, par un détendeur (réglé à 1 MPa au-dessus de la pression de travail) et par des débitmètres de type Brooks 5850 TR (étalonnés pour fonctionner avec des débits compris entre 0 et 30 L/h d'hydrogène. Les charges réactionnelles sont stockées dans des burettes réservoirs maintenues sous une légère pression d'air (> 50 kPa). La charge est injectée dans le réacteur à l'aide d'une pompe HPLC Gilson (modèle 307, tête de pompe 5 cm^3) permettant de travailler sous haute pression (jusqu'à 60 MPa).

Les effluents sont recueillis dans un séparateur gaz / liquide à double enveloppe refroidi par une circulation d'eau.

Lors des prélèvements des échantillons liquides, le condenseur est isolé et réajusté à la pression de travail avant d'être reconnecté au système expérimental afin d'éviter de perturber le système par des chutes de pression. Ces prélèvements, effectués toutes les heures, sont ensuite analysés en chromatographie en phase gaz pour identifier et quantifier les différents produits de la réaction.

3.2.2 Les catalyseurs

Nous avons préparé une série de catalyseurs supportés à base de cobalt et de molybdène $CoMo/TiO_2$ par la méthode dite « imprégnation en voie humide ». Le catalyseur $CoMo/TiO_2$ contenant 3 atomes de Mo/nm^2 avec un rapport molaire Co/Mo de 0.54 a été préparé selon le protocole décrit ci-après. Tout d'abord, x^* g d'heptamolybdate d'ammonium ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $6H_2O$) et y^* g de nitrate de cobalt(II) hexahydraté (CoN_2O_6, $6H_2O$) sont dissous dans 1 g d'eau distillée, puis à cette solution est ajoutée 1 g d'oxyde de titane calciné à 350 °C sous atmosphère inerte (azote) suivie d'une isotherme pendant 1 heure sous oxygène selon le protocole décrit au paragraphe 2.1.2.2. Ensuite, on agite énergiquement et on laisse le mélange macérer pendant une heure à température ambiante et enfin le mélange est ensuite séché pendant 12 heures dans une étuve à 105 °C. Une étape de calcination est par la suite réalisée afin de décomposer les précurseurs du cobalt et du molybdène. Cette action est réalisée sous un bon débit d'air, avec une vitesse de chauffe de $1°C.min^{-1}$ jusqu'à une température de 150 °C, laquelle a été maintenue pendant une heure. Puis la température a été augmentée avec la même vitesse pour atteindre 380 °C et un pallier d'une heure est effectué à cette température.

x^* a été calculé à partir de la valeur de la surface spécifique pour chaque support selon les formules suivant :

$$masse\ Mo(g) = \frac{3 * S_{BET}\ * 10^{18} * MM(Mo)}{N_A}$$

$$x^* = masse\ [(NH_4)_6\, Mo_7O_{24}, 6H_2O] = \frac{masse\ Mo\ (g) * MM[(NH_4)_6\, Mo_7O_{24}, 6H_2O] * 100}{7 * MM(Mo) * 99.98}$$

Y^* a été calculé à partir du rapport molaire Co/Mo = 0,54

Le catalyseur commercial $CoMo/Al_2O_3$ a été utilisé comme un catalyseur conventionnel pour les réactions d'hydrodésulfuration (HDS) des gazoles. Ce catalyseur contient 4% massique de CoO, 19% massique de MoO_3 et 2,6% massique de P_2O_5. Il a été broyé puis tamisé, avant la réaction, dans une gamme de granulométrie comprise entre 250 et 315 µm.

3.2.3 Chargement du réacteur

100 mg de catalyseur sont dilués dans du carborundum (inerte) de granulométrie supérieure à 500 µm pour maintenir un volume de lit catalytique constant (1,4 cm^3). Le réacteur était de type piston, c'est-à-dire qu'il répond aux conditions suivants : D/dp > 10 et L/dp > 50 (où L est la hauteur du lit catalytique (L = 11 mm), D le diamètre du réacteur (D = 12,6 mm) et dp le diamètre des particules (compris entre 0,250 et 0,315 mm)).

Le lit catalytique repose entre des billes de verre et du carborundum pour éviter la formation de chemins préférentiels pour la charge réactionnelle. Du coton de verre sépare chaque section (Figure II-6).

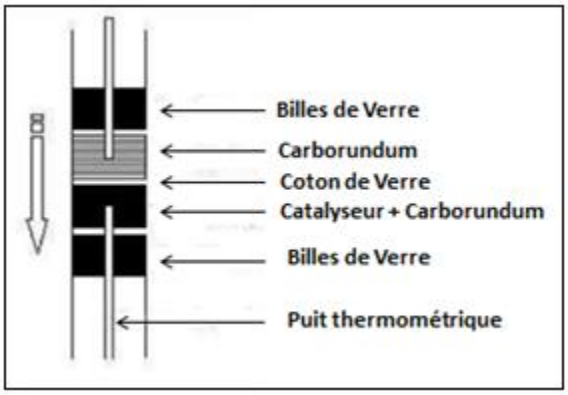


Figure II-6 : Vue en coupe du réacteur chargé.

3.2.4 Sulfuration

Le catalyseur est préalablement sulfuré *in situ* avant la réaction à 350 °C en présence d'hydrogène par le sulfure d'hydrogène provenant de la décomposition du diméthyldisulfure (DMDS) selon la réaction :

$$H_3C - S - S - CH_3 + 3H_2 \longrightarrow 2CH_4 + 2H_2S$$

La charge sulfurante est par conséquent constituée d'un mélange de n-heptane et de DMDS (5,8 % en poids). Les débits de charge sulfurante et d'hydrogène sont respectivement de 8 mL/h et de 4,7 L/h pour un rapport H_2/charge de 587 NL/L. La charge sulfurante est injectée à 150 °C. Après 1 heure de sulfuration à 150 °C, la température est portée à 350 °C à une vitesse de 5°C/min puis maintenue à 350 °C pendant 14 heures. Après ce palier, la température est abaissée à la température de réaction (340 °C).

3.2.5 Conditions de la réaction

La transformation des molécules soufrées (4,6DMDBT et DBT) a été étudiée dans les conditions d'HDS d'une coupe gazole à une température de 340 °C sous une pression totale de 4,0 MPa en maintenant le rapport H_2/HC constant et égal à 475 NL/L. La charge modèle, contenant 1 % en poids de soufre, est constituée de 500 ppm de S provenant de (DBT ou 4,6DMDBT) et de 9500 ppm de S d'H_2S généré par le diméthyldisulfure (DMDS) dilué dans le n-heptane. La transformation des molécules modèles (DBT et 4,6DMDBT) a été mesurée pour une conversion de 30%, ce qui correspondant à des débits de charge liquide et d'hydrogène de 48 mL/h et de 22,8 L/h, respectivement tout en maintenant constant le rapport H_2/HC (égal à 475 NL/L).

3.2.6 Analyse des produits de la réaction

Les produits organiques sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (Varian 3400), à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La séparation des différents produits a été effectuée sur une colonne capillaire de type DB 1 (apolaire) de 30 mètres de longueur, de diamètre intérieur 0,32 mm et de 5 µm d'épaisseur de film. Les conditions d'experience sont les suivantes : un palier de 30 s à 50 °C, suivie d'une montée en température à 2°C/min jusqu'à 60 °C, puis à 7°C/min pour terminer à une température de 250 °C qui est maintenu pendant 18 min. Les températures de l'injecteur et du détecteur ont été fixées à 320 °C. Les échantillons prélevés au cours du temps sont injectés (2 µL) dans le chromatographe à l'aide d'une micro-seringue.

4 Techniques de caractérisation utilisées

4.1 Adsorption-désorption d'azote

L'adsorption-désorption d'azote est une technique très répandue pour la caractérisation des matériaux poreux, puisqu'elle permet d'accéder à la surface spécifique, au volume poreux, à la taille des pores ainsi qu'à leur distribution. L'adsorption est un phénomène de surface où des molécules de gaz ou de liquide (adsorbat) se fixent sur la surface d'un solide (adsorbant). Le phénomène inverse s'appelle la désorption et a lieu lorsque les molécules se détachent de la surface. L'adsorption du gaz en fonction de sa pression à température constante constitue une isotherme d'adsorption. Une isotherme d'adsorption donne la quantité d'espèces adsorbées en fonction de la pression relative d'équilibre (p/p_0) du gaz dans la gamme de pression comprise entre 0 et la pression de vapeur saturante. Dans cette étude, il s'agit d'isothermes d'adsorption-désorption de l'azote qui sont obtenues à l'aide d'un appareil Micromeritics TriStar 3000.

L'échantillon (environ 100 mg) est pesé dans un tube de verre puis dégazée pendant une nuit à température ambiante pour les oxydes de titane, les oxydes de zirconium et les oxydes d'aluminium afin de ne pas modifier les propriétés physiques de ces oxydes. Par la suite, les tubes sont plongés dans un Dewar (récipient isolant) rempli d'azote liquide. Cela permet de maintenir l'échantillon à 77 K tout au long de la mesure.

Il existe plusieurs types d'isotherme d'adsorption, lesquels caractérisent la porosité du matériau selon l'IUPAC [4] (non poreux, microporeux, mésoporeux ou macroporeux) (Figure II-7).

L'isotherme de type I, caractérisée par une saturation rapide de l'adsorbant malgré l'augmentation de pression, est associée aux matériaux microporeux. L'isotherme de type II au contraire caractérisée ne possède pas un palier de saturation. Cette isotherme est caractéristique des matériaux macroporeux, matériaux à la surface desquels la couche qui est adsorbée s'épaissit progressivement. On parle alors d'adsorptions multicouches. Le type IV est caractérisé par une rapide augmentation de la quantité d'azote adsorbé pour les pressions relatives faibles, puis on observe un palier de saturation de taille variable, qui correspond à un phénomène de condensation capillaire. Enfin, pressions relatives plus élevées, l'augmentation

de la quantité d'azote adsorbée correspond à une adsorption de type multimoléculaire. Ce type d'isotherme est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels l'adsorbat se condense par capillarité (phénomène irréversible) et on note la présence d'un phénomène d'hystérésis (la courbe de désorption ne suit pas celle de l'adsorption). Les isothermes d'adsorption de type III et V sont beaucoup plus rares. Elles diffèrent des isothermes de type II et IV aux faibles pressions par un changement de courbure au début de l'isotherme d'adsorption. Ce phénomène est associé à l'existence de faibles interactions adsorbant-adsorbat et est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe. L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes, sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

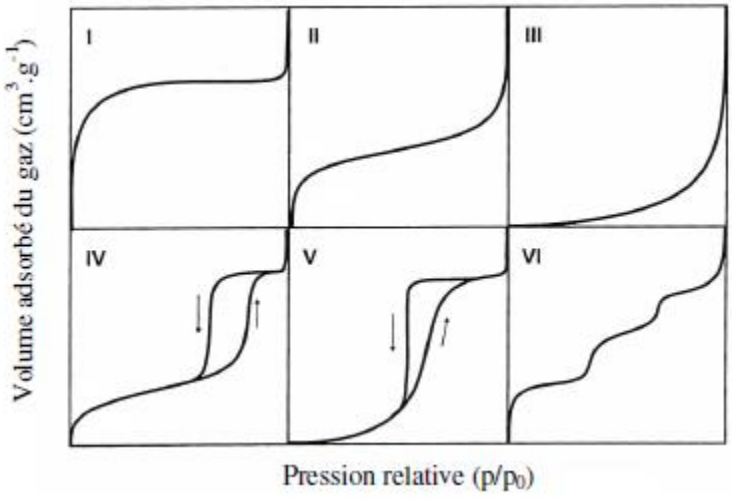


Figure II-7 : Différents types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC [4].

L'exploitation des données issues de ces isothermes permet d'accéder aux caractéristiques texturales des matériaux analysés. Ces caractéristiques définissent la texture poreuse des solides, qui sont la surface spécifique, la distribution de taille des pores et leur volume. Il existe plusieurs méthodes pour obtenir ces informations. L'une d'entre elles est la méthode de Brunauer, Emmet, Teller (BET) [5]. Elle est établie en supposant que la première couche s'adsorbe sur des sites ayant tous la même énergie et que l'adsorption des couches suivantes est assimilée à une liquéfaction.

La surface spécifique est calculée à partir du volume de gaz nécessaire à la formation d'une monocouche pour des pressions relatives faibles et de la surface occupée par une molécule d'adsorbat selon la relation suivante.

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_{mol}} x\ N_A\ x\ \sigma$$

- σ : aire occupée par une molécule d'adsorbat (σ = 0,162 nm² pour N_2 à 77 K)
- V_{mol} : volume molaire du gaz (22,4 L/mol)
- N_A : nombre d'Avogadro
- V_m : volume de gaz nécessaire à la formation d'une monocouche

L'équation BET (Brunauer, Emett, Teller) permet d'obtenir le volume nécessaire (V_m) pour former une monocouche [3].

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

- V : volume adsorbé à la pression p
- P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat
- C : constante BET
- P : pression d'équilibre

La distribution de taille des pores est obtenue par la méthode de Barret, Joyner et Halenda (BJH) [6]. Cette théorie est basée sur le phénomène de condensation capillaire qui apparaît dans les mésopores et par l'application de la loi de Kelvin qui associe la pression P (pression à laquelle a lieu la condensation) au rayon de courbure du ménisque du liquide formé ($r_k = r_p - t$) « rayon de Kelvin » et qui s'ecrite :

$$ln\frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V_m}{(r_p - t)RT}$$

- γ : tension superficielle
- V_m : volume molaire du liquide
- R : constante des gaz parfaits
- T : température absolue
- t : épaisseur de la couche adsorbée
- r_p : rayon du pore

Cette méthode est appliquée à la branche d'adsorption de l'isotherme. Elle permet de calculer la quantité de gaz adsorbé dans un intervalle de pression défini. Le rayon poreux étant lié à la pression relative, il est possible de connaître le volume cumulé sur l'ensemble des intervalles en

fonction du rayon poreux, qui par dérivation donne la distribution de la taille des pores. Cependant, cette méthode sous-estime la taille des pores d'environ 20% [7].

Dans notre étude, nous prenons la taille de pores et le volume poreux cumulé calculés par BJH dans une gamme de diamètre de pores entre 1,7 et 50 nm.

4.2 Adsorption de la pyridine suivie par spectroscopie infrarouge

Les teneurs en sites acides de Brönsted et sites acides de Lewis des catalyseurs supportés à base de cobalt et molybdène ont été dosées par adsorption de la pyridine suivie par spectroscopie infrarouge. La pyridine est en effet une molécule sonde de choix pour doser les sites acides de Brönsted et de Lewis des catalyseurs. Le mode d'interaction de la pyridine avec la surface d'un catalyseur dépend de la nature des sites acides.

Les mesures ont été effectuées à l'institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP). Les spectres IR de la pyridine adsorbée ont été enregistrés avec un spectromètre IR à transformée de Fourier ThermoNicolet NEXUS 5700. La résolution spectrale est fixée à 2 cm^{-1} et le nombre de scans à 128. Les échantillons ont été pressés en fines pastilles de 16 mm de diamètre sous une pression de 1-2 $t.cm^{-2}$, puis activés pendant une nuit sous azote à 380 °C .Après refroidissement à l'ambiante, les échantillons ont été mis en présence de vapeurs de pyridine et les spectres IR ont été enregistrés. Les fréquences de vibration de la pyridine adsorbée sur les sites de Brönsted et sur les sites de Lewis ont été déterminées à partir de la zone de la bande 1445-1450 cm^{-1} pour l'acidité de Lewis et de la bande 1540 cm^{-1} pour l'acidité de Brönsted [8].

4.3 Diffraction et diffusion des rayons X

4.3.1 Diffraction des rayons X aux grands angles (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudres est une technique qui nous renseigne sur la structure cristalline et la cristallinité des matériaux. Elle consiste à faire diffracter par une source fixe, un faisceau monochromatique de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon. Le faisceau émis, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un rayon diffracté formant un angle

de 2θ avec le faisceau incident. Ce rayon est détecté par un compteur à scintillation et vérifie la loi de Bragg.

$$2\ d\ sin\theta = n\ \lambda$$

- d_{hkl} (Å) : distance inter réticulaire d'un faisceau
- 2θ (°) : angle formé par les faisceaux incidents et diffractés
- λ: longueur d'onde Kα du cuivre (1,5406 Å)
- n : nombre entier, ordre de diffraction de Bragg

L'objet diffractant dont le cristal est composé d'un domaine cohérent, dont sa taille L ainsi que sa forme dépendent du matériau et de sa qualité cristalline. La loi de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des domaines cohérents à partir des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction selon l'équation suivante :

$$D = \frac{0{,}9\ \lambda}{L\ cos\theta}$$

- D : la taille du domaine cohérent cristallin
- L : la largeur intégrale des raies de diffraction
- λ : la longueur d'onde incidente, et θ est la demi-angle de diffraction

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre ont été effectuées à l'institut IS2M à Mulhouse (Université de Haute Alsace) au sein de l'équipe MPC. Les expériences DRX ont été effectuées à température ambiante avec un diffractomètre X'Pert PRO de PANalytical, équipé d'un détecteur X'Celerator (scanning 2,12°), à la longueur d'onde λ_{cuivre}= 1,5418 Å. Les mesures ont été effectuées en mode réflexion en utilisant un porte-échantillon tournant (spinner, 1). Le pas de mesure est de 0,017° en 2θ et la durée d'un pas est de 50 secondes. Afin de diminuer le temps d'acquisition sans perdre en intensité de signal et pour atténuer les éventuelles erreurs d'homogénéisation des échantillons, des fentes avec une largeur irradiée de 9 mm de divergence variable ont été utilisées. Aucune fente anti-diffusion n'a été ajoutée. Les échantillons ont été préparés dans des porte-échantillons de 16 mm de diamètre.

4.3.2 Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS – Small Angle X-ray Scattering) est utilisée ici pour déterminer la structure des cristaux liquides et des matériaux mésoporeux.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil Anton Paar SAXSess mc^2 (Figure II-8). Il est constitué par :

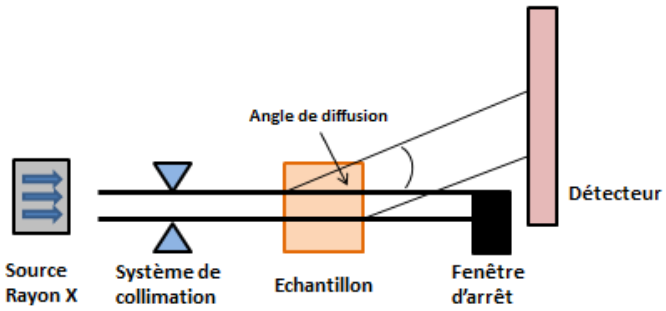


Figure II-4 Schéma de principe du montage de diffusion des rayons X aux petits angles.

- un générateur de rayons X équipé d'un tube GeEnergy, λ_{Cu} Kα = 0,1542 nm et il fonctionne à 40 kV et 50 mA. Les raies Kß sont absorbées par un filtre de nickel
- un miroir pour rendre le faisceau incident monochromatique et le focaliser
- un bloc de collimation
- une chambre de mesure sous vide équipée d'un contrôleur de température à effet Peltier où est introduite la cellule contenant l'échantillon soit retenue entre deux feuilles de Kapton® pour les matériaux mésoporeux, soit placée dans des capillaires en verre de 2 cm de diamètre pour les cristaux liquide.
- une caméra CCD (charged-couple device). La distance échantillon – détecteur est de 309 mm, et le domaine de vecteur d'onde (q) exploré est situé entre 0,09 et 5 nm^{-1}. Le vecteur d'onde q est défini par la relation suivante :

$$q = \frac{4\pi sin\theta}{\lambda_{Cu}}$$

Le principe de la diffusion des rayons X aux petits angles, tout comme aux grands angles est basé sur la loi de Bragg. Le faisceau des rayons X diffracté sur les différents plans de la structure conduit à l'observation de pics de Bragg caractéristiques de la géométrie du système. Les différents plans sont espacés d'une distance appelée distance de répétition.

La structure du système étudié est déterminée à partir des rapports entre les distances de répétition. D'après la loi de Bragg, plus la distance de répétition est grande, plus l'angle entre le faisceau diffracté et le faisceau direct est petit. Les matériaux étudiés présentent des distances

de répétition de l'ordre de plusieurs nanomètres et ces angles de diffraction sont donc petits. Par exemple, lorsque les cristaux liquides et les matériaux mésoporeux présentent une organisation hexagonale, les rapports entre les raies de diffraction sont les suivants : 1 ; $\sqrt{3}$; 2 ; $\sqrt{7}$.

Le paramètre de maille, appelé a_0, est calculé à partir de la distance de répétition donnée par la première raie d_{100} selon la relation suivante :

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

En ce qui concerne les matériaux mésoporeux, l'épaisseur des murs est un paramètre structural important car il donne une idée sur leur caractère plus ou moins robuste. Cette épaisseur est calculée en soustrayant la taille des pores, obtenue par adsorption-désorption d'azote, et le paramètre de maille a_0.

4.4 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique a été utilisée en complément de la diffusion des rayons X aux petits angles et de la DRX afin d'observer la structure, la cristallographie et la morphologie des matériaux mésoporeux.

L'image obtenue par microscopie électronique en transmission provient des interactions se produisant lors du passage d'un faisceau d'électrons accélérés par une forte tension à travers l'échantillon. Selon la densité et l'épaisseur du matériau, l'intensité des électrons transmise au travers de l'échantillon varie, produisant ainsi la variation de contraste observée sur l'image.

Les échantillons ont été préparés par dispersion de la poudre par ultrasons dans du chloroforme. Quelques gouttes de la suspension ont été déposées à la surface d'une grille d'observation en cuivre. Les expériences ont été réalisées sur un appareil JEOL modèle ARM-200CF équipé d'un correcteur de lentille objectif et d'un système d'analyse chimique de marque Jeol, modèle JED-2300T. Les observations ont été faites en mode TEM (champ clair et champ sombre) avec une tension d'accélération de 200 kV, à l'Institut IS2M à Mulhouse (Université de Haute Alsace) au sein de l'équipe MPC.

La microscopie électronique en transmission a permis aussi d'examiner la morphologie des différentes phases sulfures des catalyseurs à base de molybdène. L'appareil utilisé est un microscope CM 120 (Philips ; tension accélératrice 120 kV ; résolution 0,35 nm), qui peut fonctionner en divers modes TEM (Transmission Electron Microscopy), STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), microdiffraction, analyse dispersive en énergie de rayons X (EDX) ou en spectroscopie d'électrons secondaires. L'observation des solides est effectuée après dépôt sur une micro-grille. Ces analyses ont été effectuées au sein du laboratoire (UMR 6503) à Poitiers. A titre d'exemple, le cliché obtenu pour le catalyseur $CoMo/TiO_2$ sulfuré est reporté par la Figure II-9.

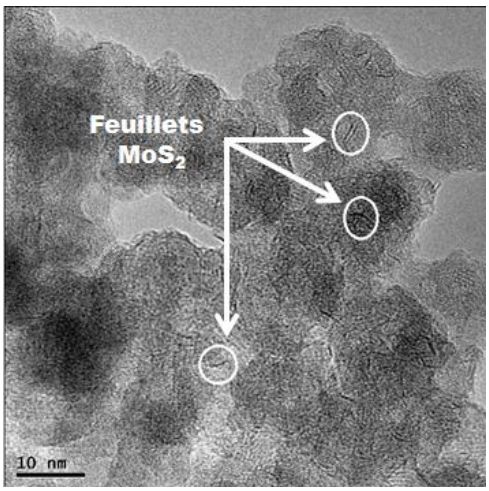


Figure II-9 : Cliché obtenu par MET du catalyseur $CoMo/TiO_2$ sulfuré.

Les clichés permettent d'estimer la longueur des feuillets de MoS_2 par particule de sulfure de molybdène. Les distributions ont été établies à partir d'un comptage manuel sur un grand nombre de particules (150 environ) et sur plusieurs clichés pour un même échantillon. La longueur des feuillets est mesurée bord à bord. Les valeurs moyennes de longueur (L_{moy}, écart type σ) des feuillets de MoS_2 sont obtenues à partir des équations suivantes :

$$L_{moy} = \frac{\sum_i n_i L_i}{\sum_i n_i}$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i n_i (L_i - L_{moy})^2}{\sum_i n_i}$$

- n_i : nombre de particules de longueur L_i
- L_i : longueur d'un feuillet de MoS_2
- L_{moy} : longueur moyenne des feuillets de MoS_2 d'un échantillon

4.5 Spectroscopie de photoélectron X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (SPX, XPS en anglais) est une technique permettant l'analyse de surface de composés solides. L'analyse, qui a lieu sous vide poussé (pression inférieure à 5.10^{-8} Torr), peut être à la fois quantitative et qualitative. Cette technique permet d'obtenir des informations à la fois sur la composition chimique (degrés d'oxydation) des espèces superficielles d'un catalyseur et sur leurs concentrations relatives. Elle permet une analyse sur une profondeur de l'ordre de 1 à 2 nm en surface de l'échantillon. Le principe consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de rayons X de faible énergie, dont l'impact produit la photoémission des électrons de cœur. Les électrons émis sont facilement arrêtés du fait de la faiblesse des énergies mises en œuvre et de leur forte interaction avec la matière. Les électrons sont ensuite analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié. Les électrons éjectés possèdent une certaine énergie cinétique déterminée qui dépend de l'énergie du flux incident de rayons X et de l'énergie de liaison de l'électron dans l'orbitale atomique. La connaissance de cette énergie cinétique permet ainsi d'accéder directement à la nature des éléments.

La relation entre les différentes énergies est régie par la loi de conservation de l'énergie suivante :

$$h\nu = E_c + E_B + \varphi_a$$

- $h\nu$: énergie du faisceau incident de rayons X
- E_C : énergie cinétique du photoélectron mesurée par le spectromètre
- E_B : énergie de liaison du niveau atomique excité
- φ_a : travail de sortie électronique de l'analyseur

A la fin de la réaction de désulfuration, le catalyseur est récupéré à l'abri de l'air et conditionné sous argon dans un tube de Schlink pour éviter la formation de sulfates, puis analysé au Laboratoire de Chimie-Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) à Nancy.

Le spectromètre utilisé est un spectromètre ESCA KRATOS Axis Ultra, muni d'une source X monochromateur Al, d'une énergie d'excitation de 1486,6 eV, la surface d'analyse est de 700 x 300 μm^2, la puissance d'excitation est de 120 W et l'énergie de passage est de 20 eV. La soustraction de la ligne de base se fait grâce à une fonction de type Shirley et les énergies de liaisons des niveaux O(1s), Ti(2p), Co(2p), S(2p) et Mo(3p et 3d) ont été référencées par rapport

au niveau C(1s) situé à 284.6 eV. L'acquisition des spectres se fait par pas de 0,05 eV pour C(1s) et O(1s) et de 0,1 eV pour les autres éléments.

4.6 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre le photon excitateur et le photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

Les spectres Raman ont été enregistrés en mode triple soustractif avec un spectromètre de modèle Jobin-Yvon Raman T64000 à détecteur CCD multi-canaux refroidi à l'azote liquide au Laboratoire de Chimie-Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) à Nancy. La source d'excitation est un laser Argon (514,5 nm) de puissance environ 10 mW. Le signal de diffusion Raman est détecté à 180° *via* un microscope confocal équipé d'un objectif ×50 d'ouverture numérique 0,5 sur une surface de 3 µ m^2. Avec une telle configuration, la résolution spectrale est de 3 cm^{-1} et la précision du nombre d'onde est supérieure à 1 cm^{-1}.

4.7 Spectroscopie de réflectance diffuse UV-Visible

La réflexion diffuse correspond au phénomène de diffusion de lumière incidente focalisée sur un matériau constitué de fines particules. Elle peut être considérée comme la résultante de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur des particules orientées de façon aléatoire. En réflexion diffuse, le faisceau UV-Vis est dirigé vers une coupelle contenant le mélange échantillon-matrice transparente (KBr par exemple). La radiation UV-Vis interagit avec les particules en entraînant un phénomène de diffusion à travers l'échantillon, tout au long du trajet du faisceau. Un miroir collecte cette énergie diffusée vers le détecteur du spectromètre. Le signal est alors exprimé en % de réflexion par rapport au « 100% de réflexion » obtenu avec un échantillon « blanc » considéré comme réfléchissant à 100%.
Sur des échantillons de surface non homogène ou rugueuse ou bien des poudres, il s'agit bien de réflexion « diffuse ».

Les solides monolithiques peuvent être analysés à condition qu'une surface plane soit disponible, de façon à obtenir le spectre de réflectance de l'échantillon et que le matériau puisse être placé à l'intérieur de la chambre d'analyse.

Dans ce travail, les spectres de réflectance diffuse ont été enregistrés sur des échantillons de TiO_2 mésoporeux, entre 200 et 600 nm par incrément de 1 nm avec une sphère d'intégration adaptée au spectrophotomètre de type Cary 5G UV-Vis-NIR qui appartient au LCPME de l'Université de Lorraine à Nancy.

La réflectance diffuse est caractérisée par une distribution angulaire indépendante de l'angle d'incidence, en particulier dans le cas des solides, qui sont sous forme de poudre. Selon Schuster-Kubelka-Munk (SKM), la réflectance diffuse d'une couche infiniment fine R_∞ est reliée au coefficient d'absorption K et au coefficient de diffusion S par la relation suivante [9] :

$$K/S = F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

Où $F(R\infty)$ est la fonction de SKM.

La fonction $F(R_\infty)$ dépend du rapport K/S, mais ne dépend pas des valeurs K et S pris individuellement. Le coefficient de diffusion S est indépendant de la longueur d'onde incidente ; ce qui fait que la fonction SKM reflète la tendance du coefficient d'absorption K. La théorie de Kubelka-Munk [10] considère que la fonction $F(R_\infty)$ est une fonction de $\alpha(h\nu)$, qui représente le coefficient d'absorbance de l'échantillon. Ainsi la courbe $(F(R\infty)\ h\nu)^{1/n}$ en fonction de $h\nu$ peut être utilisée pour déterminer l'énergie band gap (E_{bg}) des oxydes semiconducteurs sous forme de poudre, étant h la constante de Planck ($6{,}62.10^{-34}$ J.s), E_{bg} l'énergie bandgap (eV), et ν la fréquence du rayonnement lumineux (s^{-1}).

Dans ce travail, cette technique est utilisée pour déterminer l'E_{bg} des matériaux TiO_2 pur.

TiO_2 est un semiconducteur à transition directe, dont la valeur de n = 2 (le numéro de la couche électronique dans laquelle se situe l'électron excité). Par conséquent le tracé de la courbe $(\alpha.h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, permet par extrapolation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des x d'obtenir une bonne approximation des énergies de bande interdite directe des échantillons.

4.8 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie UV-visible (UV-Vis) est une méthode spectroscopique basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde située dans le domaine de l'UV ou bien dans le visible. Les orbitales moléculaires de transition $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, contiennent des groupements chromophores qui conduisent à des bandes d'absorption dans le domaine UV-Vis. Ainsi les molécules capables d'absorber un rayonnement dont la longueur d'onde (λ) est comprise entre 200 nm et 800 nm peuvent être identifiables et éventuellement quantifiables par spectroscopie UV-Vis.

Nous avons utilisé cette technique pour déterminer les concentrations de méthylorange restant en solution, au cours de sa photodégradation chimique par l'oxyde de titane mésoporeux. La solution du méthylorange (MeO) présente deux bandes d'absorption à 270 nm et 464 nm. Les mesures ont été effectuées dans des cuves en quartz de 1 cm de largeur et avec une capacité de 3 mL. Un spectrophotomètre UV-visible de type Cary 3E UV-Vis spectrophotometer, calibré, selon la loi de Beer-Lambert a été utilisé.

$$A = -\log T = \varepsilon l C$$

- A : absorbance ($A = \log(I_0/I)$), avec I_0 l'intensité de la lumière incidente, et I l'intensité transmise)
- T : transmittance ($T = I/I_0$)
- l : distance traversée par la lumière (largeur de la cuve en cm)
- C : concentration des espèces absorbantes ($mol.L^{-1}$)
- ε : coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)

Pour estimer la concentration du méthylorange en solution à partir de l'absorbance, une droite d'étalonnage a été au préalable établie avec différents solutions de MeO de concentrations connues. La valeur de l'absorbance est prise à λ = 464 nm. L'équation de la droite d'étalonnage du MeO est la suivante :

$$A(464\ nm) = 0{,}074[MeO]-0{,}01$$

- A : absorbance du MeO à λmax = 464 nm
- [MeO] : concentration du MeO en solution ($mg.L^{-1}$).

4.9 Analyse thermogravimétrie (ATG)

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...).

Dans notre travail, cette méthode d'analyse a été utilisée pour calculer la densité des OH de surface des TiO_2 mésoporeux, à partir de la perte de masse, après l'élimination complète de l'eau physisorbée et de la quantité restante de P123 dans les pores.

$$OH(nm^{-2}) = \frac{\Delta m 2 N_A}{S_{BET} m M H_2 O}$$

où m est la masse de l'échantillon, Δ_m est la perte de masse lors de la désydroxylation, N_A est le nombre d'Avogadro, MH_2O est la masse moléculaire de l'eau et S_{BET} est la surface spécifique du TiO_2.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été faites à l'institut IS2M à Mulhouse (Université de Haute Alsace) au sein de l'équipe MPC. Les analyses ont été effectuées avec un appareil de type METTLER-TOLEDO TG/DSC1 STARe en utilisant des creusets en aluminium. Une masse de 10 à 20 mg d'échantillon sous forme de poudre est pesée pour l'analyse. Les mesures ont été enregistrées sous un flux d'air sec en augmentant la température de 30 à 800 °C avec une vitesse de 5 °C.min^{-1}.

5 Références bibliographiques

[1]. K. Zimny, J. Ghanbaja, C. Carteret, M. J. Stébé and J. L. Blin, *New J. Chem., 2010,* **34**, 2113–2117.

[2]. T. Tasaki *, J. Hazard. Mater.*, 2009, **162**, 1103–1110.

[3]. A. Stanislaus, A. Marafi and M. S. Rana, *Catal. Today*, 2010, **153**, 1–68.

[4]. K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 1982, **54**, 2201–2218.

[5]. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.

[6]. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, **73**, 373–380.

[7]. A. Galarneau, D. Desplantier and F. D. R. Roger Dutatre, *Microporous Mesoporous Mater. Mater.,* 1999, **27**, 297–308.

[8]. J. Lavalley, R. Anquetil, J. Czyzniewska and M. Ziolek, , *J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996,* **92**, 1263–1266.

[9]. S. D. Jackson and J. S. J. Hargreaves, *, Metal Oxide Catalysis, 2009,* 1-2.

[10]. P. Kubelka and F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für Tech. Phys.,* 1931, **12**, 593–601.

Chapitre III : Oxydes de titane mésoporeux

Introduction

Le travail décrit dans ce chapitre concerne la suite du développement des travaux effectués au laboratoire sur les titanes mésoporeux organisés, dont la préparation a été mise au point à l'aide d'une méthode combinant le mécanisme transcriptif LCT et la méthode EISA (Evaporation induced self assembly). La synthèse est effectuée en milieu alcoolique acide en présence du tensioactif et du précurseur inorganique, l'isopropoxide de titane. Après ajout d'eau, une évaporation progressive de l'alcool est effectuée conduisant ainsi à la formation de la mésophase hybride. En effet, la polymérisation du titane est déclenchée après la formation de la mésophase hybride par traitement à l'ammoniac. Le matériau mésoporeux final est obtenu après lavage à l'éthanol pour éliminer le tensioactif. Toutefois, le TiO_2 obtenu est amorphe.

Dans ce travail, une étude détaillée sur les conditions de cristallisation du TiO_2 a tout d'abord été effectuée. Puis l'influence du traitement de la mésophase hybride par l'ammoniac sous pression, qui provoque la précipitation de TiO_2, sur les propriétés structurales et texturales du TiO_2 mésoporeux a été étudiée. L'activité photocatalytique a ensuite été évaluée. Dans un second temps un système mixte de tensioactifs hydrogéné/fluoré a permis de préparer des matériaux TiO_2 à double porosité et leur activité photocatalytique a été comparée à celle du TiO_2 monomodal. Finalement, Les oxydes de titane élaborés ont été testés comme support de catalyseur pour la réaction d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT) et du 4,6-dimethyldibenzothiophène (4,6-DMDBT).

1. Optimisation des conditions de cristallisation de TiO_2 amorphe et du traitement de la mésophase hybride sous NH_3

La synthèse des TiO_2 est effectuée à partir de la phase cristal liquide hexagonale du Pluronic P123. Après élimination du tensioactif, les matériaux poreux sont organisés selon une symétrie hexagonale. L'isotherme est de type IV, la surface spécifique est d'environ 400 m^2/g, le diamètre de pores est de 8,4 nm et le volume poreux est de 0,65 cm^3/g. Mais ces matériaux sont amorphes. Afin d'obtenir la cristallisation des matériaux en anatase, qui est la forme le plus active de TiO_2 en photocatalyse, une calcination a été réalisée à trois températures 300, 350 et 380 °C selon le protocole décrit dans le chapitre II, page 64, sous trois atmosphères : air

synthétique, azote pur et oxygène (dans le cas de l'oxygène la montée en température a été effectuée sous azote). Quelles que soient les conditions de calcination, d'après les spectres SAXS, l'organisation des pores est maintenue (Figure III-1.A). Une contraction du réseau poreux est constatée, qui peut être attribuée à la condensation des groupements OH et à la cristallisation de TiO_2. La présence de la phase anatase est mise en évidence par les analyses Raman (Figure III-1.B).

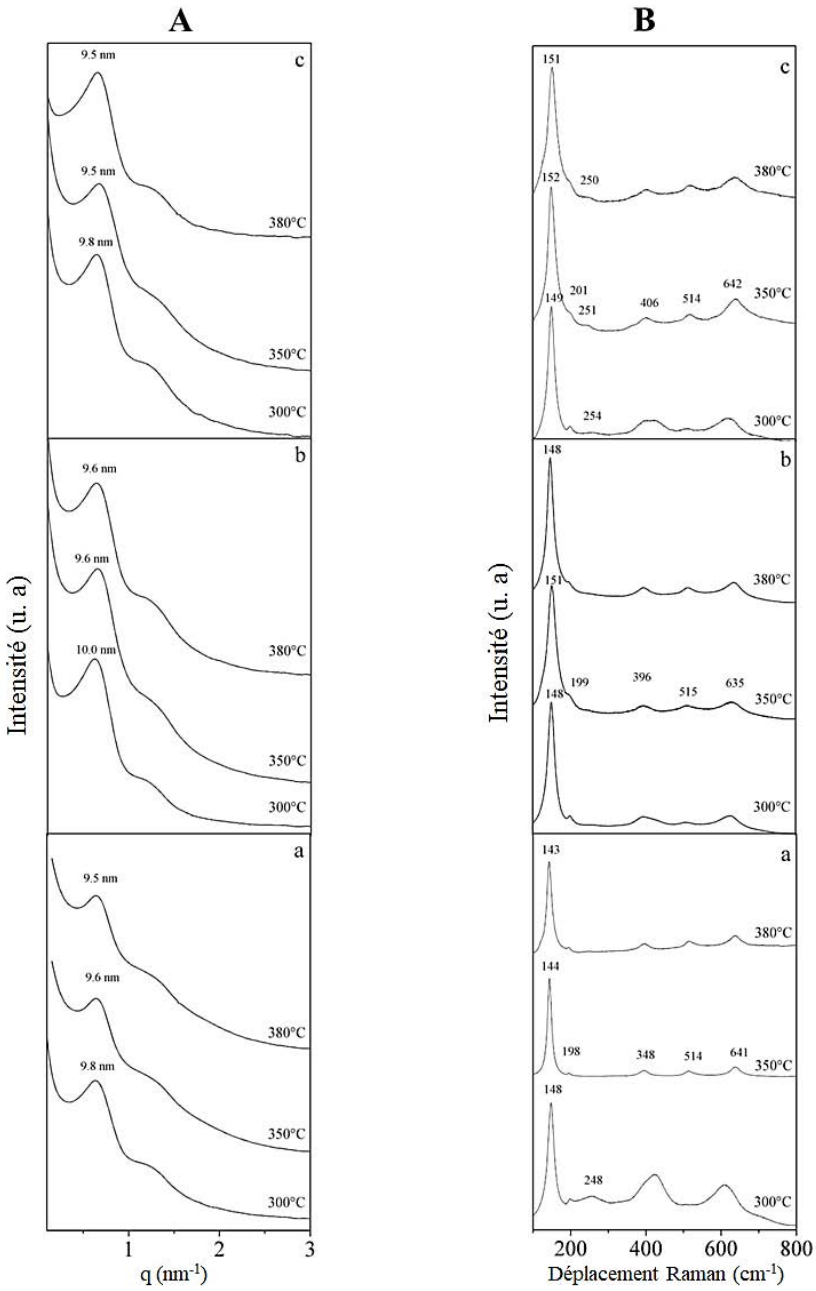


Figure III-1 : Evolution des diffractogrammes SAXS (A) et des spectres Raman en fonction des conditions de calcination. La cristallisation est effectuée sous azote pur suivie d'un palier sous oxygène (a), air synthétique (b) et azote pur (c).

Les isothermes obtenus dans tous le cas sont de type IV. Les TiO_2 mésoporeux obtenus par calcination à 300 °C, sous les trois différentes atmosphères, présentent une surface spécifique, un volume poreux et un diamètre de pore autour de 315 m^2/g, 0,5 cm^3/g et 7,7 nm, respectivement. Une diminution significative de la surface spécifique (87 m^2/g) et du volume poreux (0,15 cm^3/g) est observée lorsque la calcination est augmentée à 380 °C sous oxygène. De même lorsque la calcination est sous azote pure, la surface spécifique et le volume poreux diminuent de 50%. Les valeurs dV/dD de la distribution de la taille de pores diminuent aussi indiquant un probable effondrement partiel de la mésostructure. Sous air synthétique, les paramètres texturaux des matériaux cristallisés restent du même ordre de grandeur (Figure III-2).

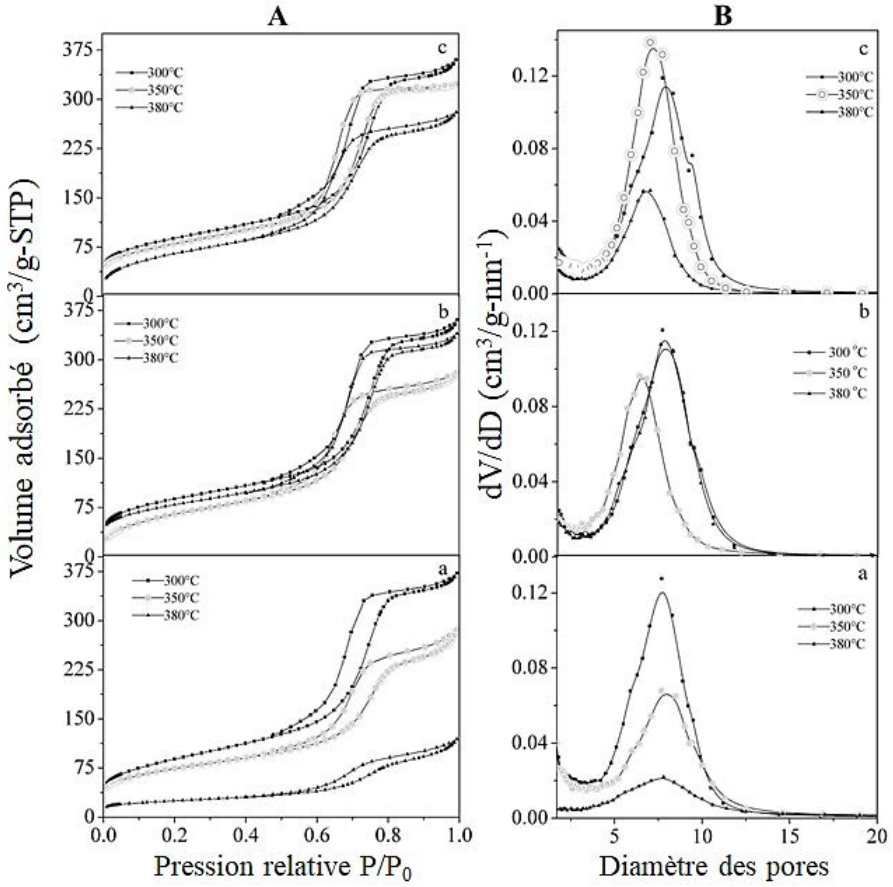


Figure III-2 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distributions des diamètres de pores en fonction des conditions de calcination. La cristallisation est effectuée sous azote pur suivie d'un palier sous oxygène (a), air synthétique (b) et azote pur (c).

L'activité photocatalytique a été évaluée en étudiant la réaction de photodégradation du méthylorange. Les matériaux calcinés sous air synthétique ou sous oxygène ont des

performances photocatalytiques qui évoluent de la même façon. En effet, sous ces atmosphères, l'activité photocatalytique est améliorée lorsque la cristallisation du TiO_2 est effectuée à température élevée et dans ce cas nous remarquons une dégradation plus rapide du colorant. Par exemple, 60, 70 et 90% du méthylorange sont dégradés en 180 minutes lorsque la calcination est réalisée respectivement à 300, 350 et 380 °C sous azote suivi d'un flux d'oxygène. La cristallisation de la charpente en anatase étant favorisée avec l'augmentation de la température de calcination, une meilleure efficacité photocatalytique s'ensuit (Figure III-3).

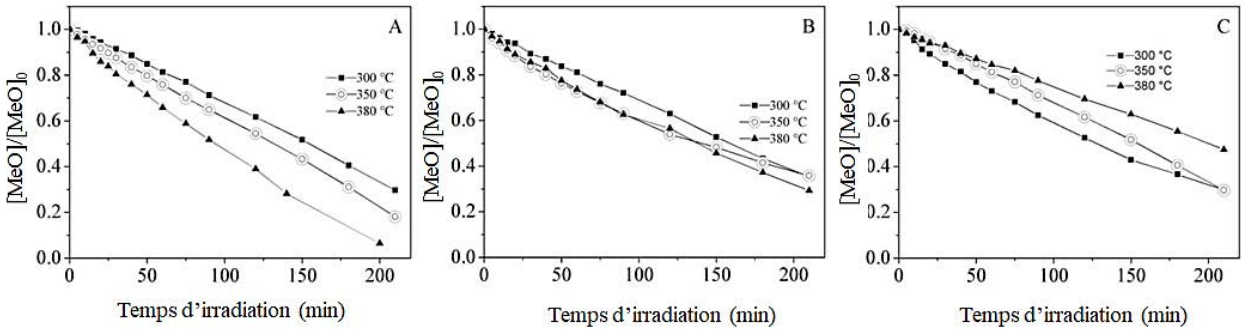


Figure III-3 : Cinétique de photodégradation du méthylorange, en utilisant TiO_2 mésoporeux cristallisé à différentes températures sous azote pur suivie d'un palier sous oxygène (a), air synthétique (b) et azote pur (c).

Cette conclusion est en accord avec les analyses par DRX. En effet, l'intensité des pics caractéristiques de la phase anatase est accentuée avec l'augmentation de la température de calcination, traduisant une amélioration du degré de cristallisation du matériau. En appliquant l'équation de Scherrer, la taille des cristallites est estimée à 3, 3 - 5 et 18 - 26 nm, respectivement après calcination à 300, 350 et 380 °C (Figure III-4).

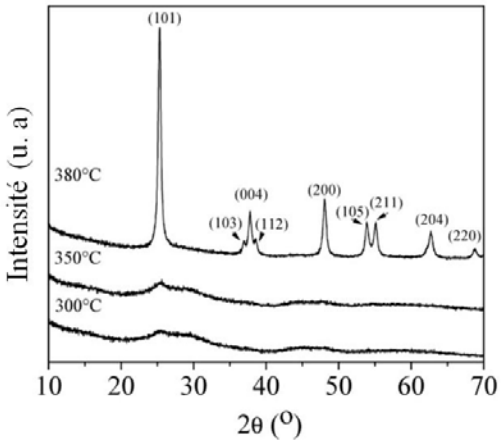


Figure III-4 : Diffractogrammes des rayons X des TiO_2 mésoporeux cristallisés à différentes températures sous azote pur suivie d'un palier sous oxygène.

Dans tous les cas, les analyses Raman révèlent la présence de la phase anatase, mais l'apparition d'un pic à environ 250 cm^{-1} des matériaux calcinés à 300 °C montre également l'existence de la phase rutile (Figure III-1), qui n'est pas favorable à la photocatalyse. La présence de la phase rutile à basse température de calcination (300 °C) peut être due à l'interaction entre le titane amorphe et NH_3. Il convient de noter que, pour une température donnée, une efficacité photocatalytique moindre est enregistrée si la cristallisation est effectuée sous air synthétique. En effet, 65% du MeO sont dégradés en 180 minutes par le TiO_2 cristallisé sous air synthétique, contre 90% par le TiO_2 calciné sous oxygène. Ce résultat peut être dû à la présence de molécules organiques résiduelles dans les pores, qui piègent les électrons générés à la surface du TiO_2 et empêchent par la suite la dégradation du MeO en solution. En ce qui concerne la performance catalytique des TiO_2 calcinés sous azote pur, le rutile est encore détecté, même après calcination à 380 °C. On sait que la formation et la croissance des particules d'anatase ne sont pas favorisées quand la teneur en oxygène est faible, l'activité photocalaytique des matériaux cristallisés sous azote pur est donc gouvernée par la surface spécifique. Si la surface spécifique est grande, le nombre de sites pour l'adsorption des molécules de colorant sera augmenté.

Dans le but d'étudier l'influence du traitement à l'ammoniac, la pression d'ammoniac a été contrôlée à l'aide d'une rampe mise en place à cet effet (Figure III-5).

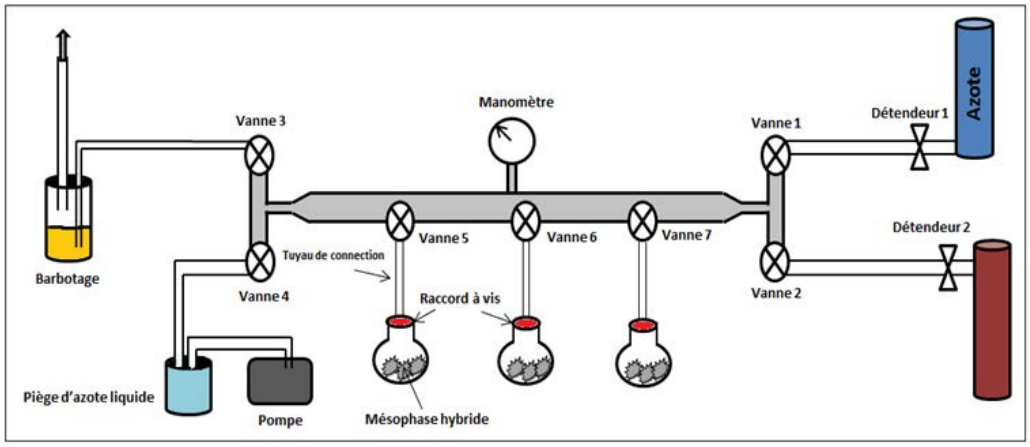


Figure III-5 : Montage de la rampe d'injection de l'ammoniac en phase gazeuse.

L'effet de l'ammoniac sur la condensation du précurseur de titane a été étudié pour des pressions comprises entre 0,5 et 3 bars en faisant varier le temps d'exposition de la mésophase hybride de 3 à 24 heures. Quelles que soient la pression et le temps considéré, les

diffractogrammes SAXS, après élimination du tensioactif par extraction à l'éthanol montrent la présence de trois réflexions dont les positions relatives sont 1, $\sqrt{3}$ et 2, et sont attribués aux plans (100), (110) et (200) de la structure hexagonale (Figure III-6).

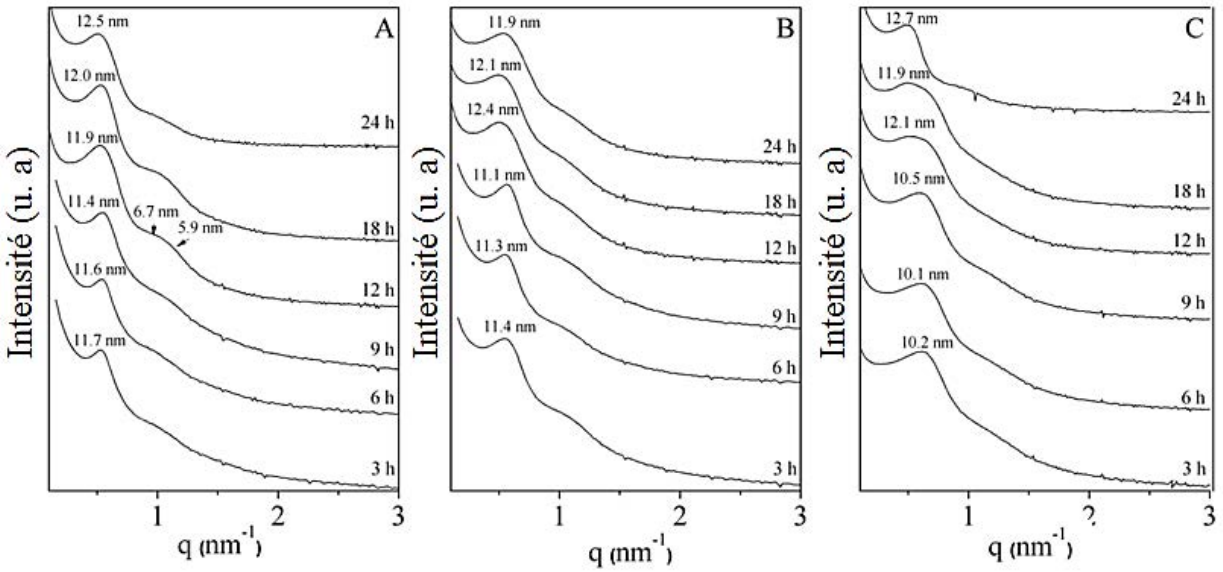


Figure III-6 : Evolution des diffractogrammes SAXS des matériaux TiO_2 extraits à l'éthanol après l'exposition de la mésophase hybride sous pression d'ammoniac à 0,5 (A), 1,5 (B) et 2,5 bar (C).

Lorsque la pression d'ammoniac et/ou le temps d'exposition de la mésophase hybride augmente, le paramètre de maille $a_0 = 2d_{(100)}/\sqrt{3}$ augmente légèrement de 13,6 à 14,4 nm. Les isothermes sont tous de type IV avec l'hystérèse de type H1 (Figure III-7). Une légère diminution de la surface spécifique est notée pour une pression donnée. Une augmentation du volume poreux et du diamètre de pores, respectivement de 0,42 à 0,62 cm^3/g et de 9,8 à 10,4 nm en fonction du temps d'exposition est aussi observée. De plus, lorsque le temps de traitement augmente la distribution de la taille de pores devient plus étroite et la valeur dV/dD augmente également, traduisant une meilleure homogénéisation de la taille de canaux (Figure III-7). A partir de la taille des pores et du paramètre de maille a_0, l'épaisseur des murs peut être calculée. Elle reste du même ordre de grandeur (environ 4 nm). Nous remarquons que lorsque la pression d'ammoniac dépasse 1,5 bar et que le temps de contact est plus long que 6 heures, les matériaux adoptent un arrangement vermiforme. Les isothermes sont toujours de type IV mais l'hystérèse est plutôt de type 2. Les valeurs de la surface spécifique et du volume poreux restent dans une même plage de grandeur de 300 – 400 m^2/g et 0,5–0,7 cm^3/g, respectivement.

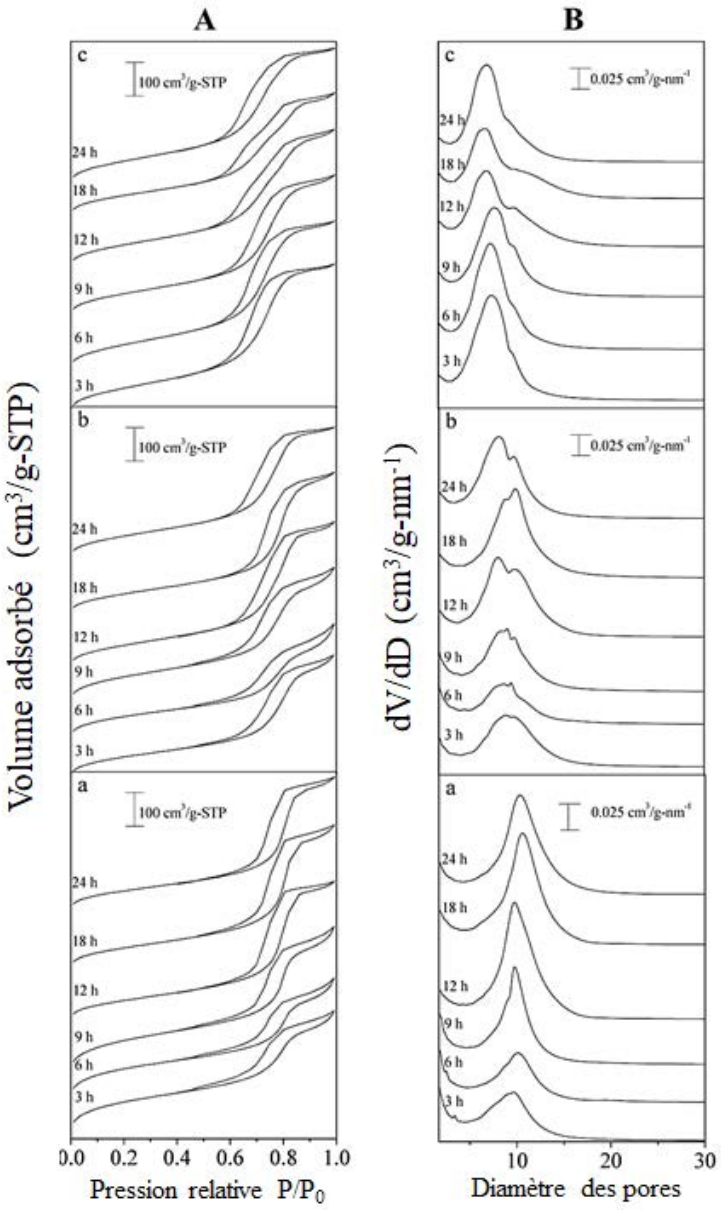


Figure III-7 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et et distributions des diamètres de pores des matériaux TiO_2 extraits à l'éthanol après l'exposition de la mésophase hybride sous pression d'ammoniac à 0,5 (a), 1,5 (b) et 2,5 bar (c).

L'isopropoxyde de titane a été utilisé comme pressureur inorganique pour synthétiser le TiO_2 selon le procédé sol-gel et les réactions d'hydrolyse et de polycondensation se produisent simultanément dans l'eau. Ces réactions sont sensibles aux conditions de préparation, tels que le solvant, l'eau, le pH, la température, etc. La synthèse en milieu alcoolique acide évite la formation d'un gel, limite le processus d'hydrolyse-condensation et empêche la précipitation de TiO_2 en solution. En effet, après la dissolution du précurseur, les espèces $Ti(OiPr)_{4-x}(OEt)_x$ ou $TiCl_{4-x}(OEt)_x$ ou encore un mélange des deux sont présentes en solution. Après la réaction de

polycondensation, $TiX_4(OH)_yO_{2-(x+y)/2}$ (X = OiPr ou Cl^-) est formé et des interactions de type liaisons hydrogènes se produisent entre ces espèces et le tensioactif, permettant la formation de la mésophase hybride. Toutefois, aucun matériau ne peut être récupéré après extraction de l'éthanol, puisque les deux espèces organiques et inorganiques sont dissoutes. Cela suggère que la condensation du titane autour du cristal liquide est incomplète, due probablement à la présence d'ion Cl^-, provenant de l'acide chlorhydrique. Lorsque la mésophase hybride est placée sous atmosphère d'ammoniac, NH_3 est adsorbé à l'interface titane/tensioactif et le milieu devient plus alcalin, améliorant aussi la condensation. De plus, NH_3 et Cl^- peuvent également réagir entre eux pour former NH_4Cl, qui sera ensuite éliminé lors du lavage et de la calcination. Toutefois, l'ammoniac a un caractère nucléophile et peut aussi interagir avec les têtes polaires des tensioactifs et par conséquent rentrer en concurrence avec la formation des liaisons hydrogène entre le P123 et les espèces inorganiques. En effet, il a été observé que lorsque la pression d'ammoniac et/ou le temps d'exposition augmente, l'organisation hexagonale est perturbée et les matériaux adoptent progressivement un arrangement vermiforme.

Les matériaux traités sous pression 0,5, 1, 1,5 et 2 bars pendant 6 heures ont été cristallisés à 380 °C sous air synthétique afin d'examiner l'effet du traitement de la mésophase hybride sur l'activité photocatalytique. Les résultats montrent que plus la pression de NH_3 était grande, moins le méthylorange est dégradé (Figure III-8).

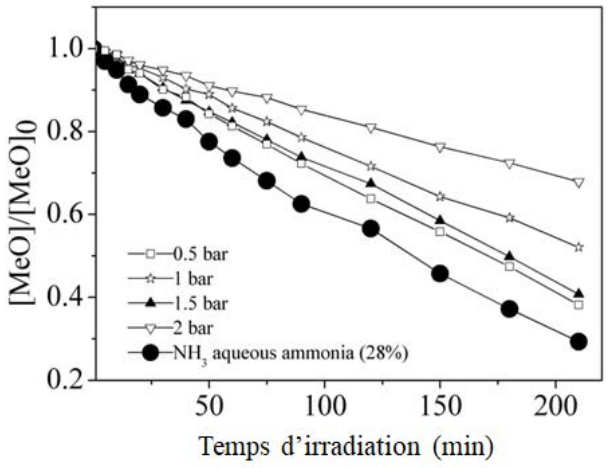


Figure III-8 : Cinétique de photodégradation du méthylorange de TiO_2 extrait à l'éthanol puis calciné à 380 °C sous air synthétique, la mésophase hybride est exposée sous différentes pressions d'ammoniac pendant 6 heures.

Comme tous les matériaux présentent une surface spécifique du même ordre de grandeur (autour de 250 m^2/g), ce paramètre n'est donc pas responsable de la baisse de l'activité photocatalytique. La diminution de l'activité des matériaux traités sous pression élevée d'ammoniac peut être associée à la présence de la phase rutile, laquelle est visualisée sur les spectres Raman. De plus, une diminution d'énergie du bande-gap de 2,9 à 2,7 eV est notée (Figure III-9).

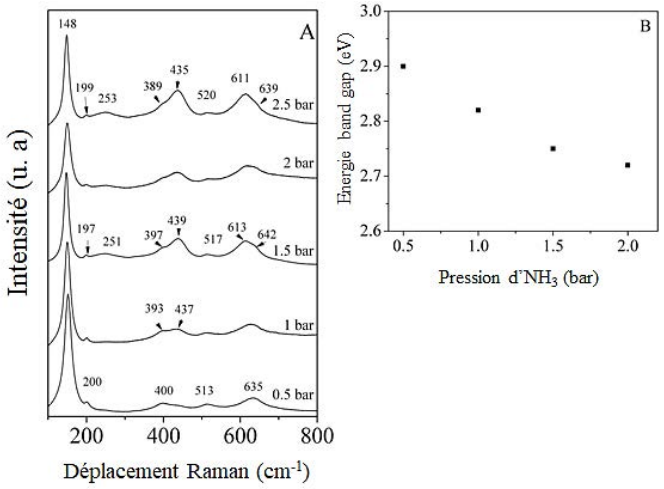


Figure III-9 : Spectres Raman (A) et energie band gap (B) de TiO_2 extrait à l'éthanol puis calciné à 380 °C sous air synthétique, la mésophase hybride est exposée sous différentes pressions d'ammoniac pendant 6 heures.

2. Oxyde de titane méso-mésoporeux

Afin de créer deux niveaux de méso-porosité au sein des matériaux, un système mixte de tensioactif hydrogéné/fluorée a été utilisé pour leur préparation, avec P et F symbolisant les tensioactifs hydrogéné et fluoré. Après extraction du tensioactif, le diffractogramme SAXS du matériau préparé à partir du tensioactif fluorée $R^F_8(EO)_9$ seul (P0/F100) présente une seule raie de réflexion, caractéristique d'un arrangement vermiforme (Figure III-10.A). La distance de Bragg est de 5 nm et la position de cette raie représente la distance moyenne entre les pores. Par contre, lorsque le tensioactif hydrogéné, P123, est utilisé seul (P100/F0), le diffractogramme SAXS montre la présence de trois réflexions dont les positions relatives sont 1, $\sqrt{3}$ et 2, attribuées aux plans (100), (110) et (200) et caractéristiques d'une organisation hexagonale (Figure III-10.A). Le paramètre de maille $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ vaut 12,5 nm. Lorsque le mélange de tensioactifs contient 20% de P123, en plus de la raie caractéristique du réseau

fluoré, une réflexion supplémentaire à 14,3 nm apparait, indiquant la présence d'un deuxième réseau poreux. En augmentant la teneur en P123 dans le mélange, l'intensité de cette réflexion augmente. Lorsque le mélange de tensioactifs correspond à P40/F60, une troisième réflexion à 7 nm est observée et sa position relative par rapport à la première réflexion caractérise une organisation hexagonale des pores. Au-delà de 60% de P123 dans le mélange, la réflexion principale du réseau poreux de petite taille n'est plus observée clairement sur les spectres SAXS (Figure III-10.A).

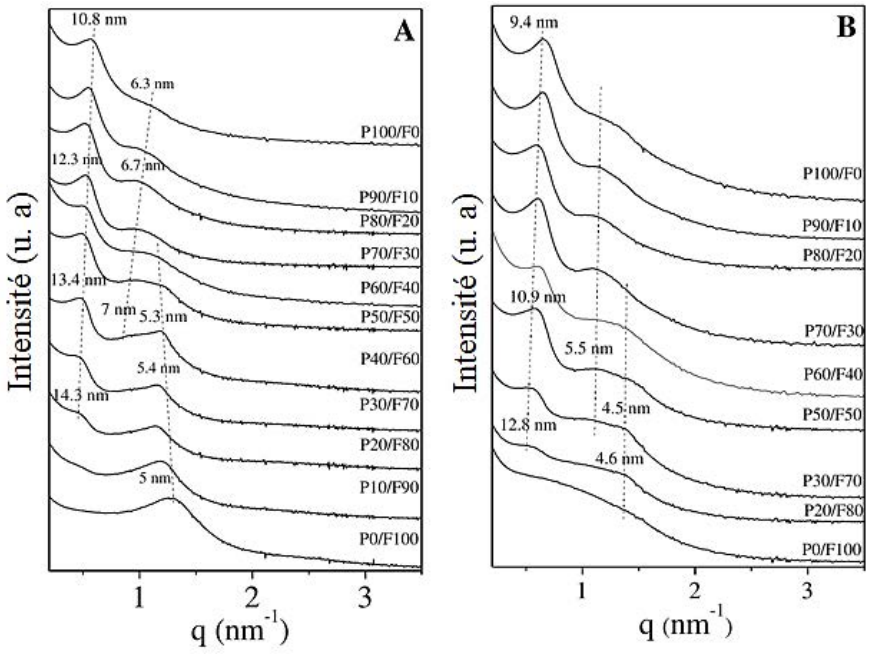


Figure III-10 : Diffractogrammes SAXS des TiO_2 obtenus avec différentes proportions de P123 et $R^F_8(EO)_9$, extraits à l'éthanol (A) et calcinés à 350 °C (B).

Les matériaux obtenus après calcination à 350 °C se comportent de manière similaire (Figure III-10.B). Toutefois, on remarque que l'intensité de la raie de réflexion caractéristique du réseau poreux de petite taille diminue significativement, traduisant son effondrement, alors que le réseau poreux de plus large taille n'est pas affecté (Figure III-10.B). Nous remarquons qu'une contraction des deux réseaux est observée après calcination à 350 °C. Par exemple, La distance de Bragg diminue de 13,8 et 5,4 nm à 10,9 et 4,5 nm respectivement, pour les deux réseaux avec le matériau P30/F70. Ce phénomène peut être attribué à la condensation des groupes OH de surface et à la cristallisation de TiO_2 amorphe. L'arrangement des canaux a été confirmé par microscopie électronique à transmission (MET) (Figure III-11). Le cliché MET montre

l'arrangement régulier et hexagonal des canaux pour le matériau P100/F0, tandis que le cliché MET pour le matériau P0/F100 montre des irrégularités de canaux et ces résultats sont en accord avec les diffractogrammes SAXS. Pour le matériau avec un mélange de deux tensioactifs, par exemple P50/F50, les deux réseaux poreux ont été également mis en évidence. La même observation est obtenue pour les matériaux calcinés à 350 °C. Les images MET en champ sombre mettent en évidence la formation des particules nanocristallines.

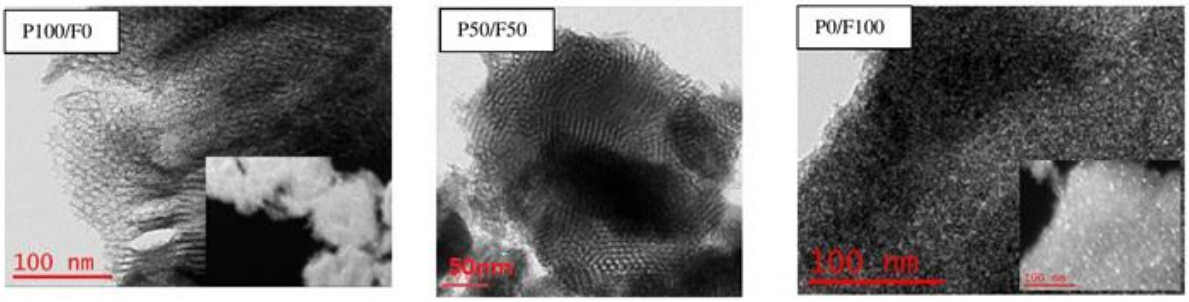


Figure III-11 : Clichés MET des TiO_2 extraits à l'éthanol obtenus avec différentes proportions de P123 et $R^F_8(EO)_9$.

Les analyses obtenues par adsorption-désorption d'azote confirment les résultats SAXS (Figure III-12).

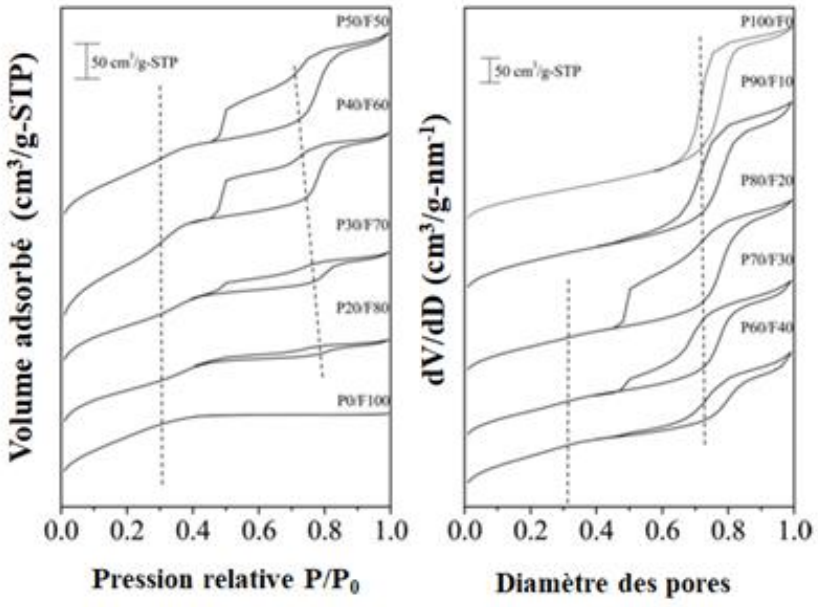


Figure III-12 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des TiO_2 extraits à l'éthanol obtenus avec différentes proportions de P123 et $R^F_8(EO)_9$.

En effet, l'isotherme pour le matériau préparé à partir du tensioactif fluoré seul est intermédiaire entre celui de type I (matériaux microporeux) et celui de type IV (matériaux

mésoporeux). Ce type d'isotherme est caractéristique de matériaux supermicroporeux, et la distribution de la taille des pores qui présente un maximum autour de 1,8 nm confirme ce résultat. Pour tous les autres matériaux, les isothermes sont de type IV. Avec les mélanges compris entre P20/F80 et P70/F30, la présence de deux points d'inflexion sur les isothermes traduit l'existence de deux tailles de pores. En augmentant la fraction du P123 dans le mélange, la distribution de la taille des pores, permet de voir distinctement 2 pics et que la répartition, correspondante au diamètre des pores du réseau le plus large, augmente progressivement aux dépens des pores de plus petites tailles (1,8 nm) (Figure III-13).

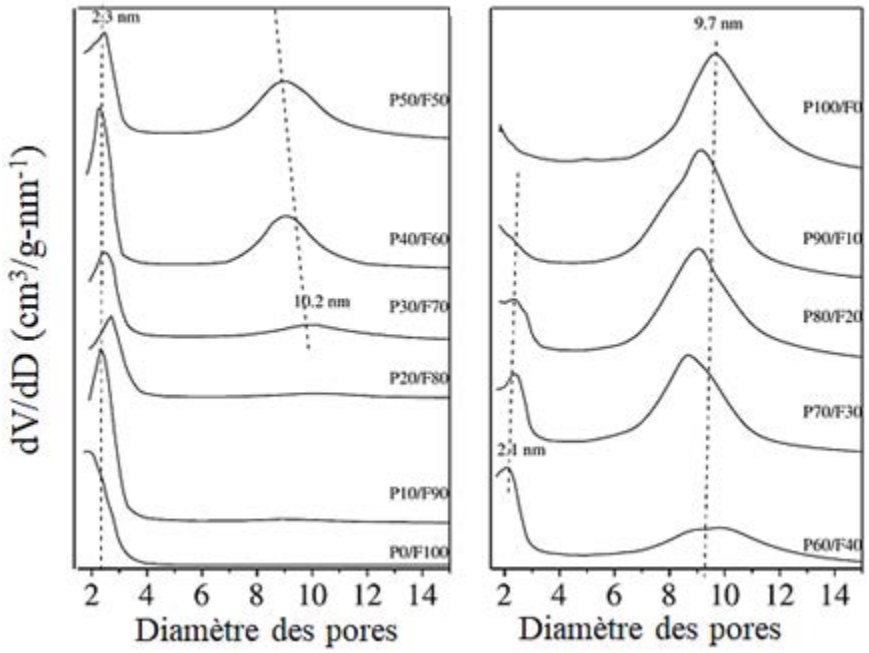


Figure III-13 : Distribution des diamètres des pores des TiO_2 extraits à l'éthanol obtenus avec différentes proportions de P123 et $R^F_8(EO)_9$.

Après calcination à 350 °C, les matériaux mésoporeux présentent le même comportement que ceux qui ont été extraits avec l'éthanol. Toutefois, on constate après cristallisation une diminution des valeurs de surface spécifique et du volume poreux qui passent par exemple de 452 à 350 m^2/g et de 0,42 à 0,3 cm^3/g respectivement, pour un mélange P50/F50.

Pour expliquer la formation de la bimodalité, il faut se référer au système P123/eau/$R^F_8(EO)_9$ (Figure III-14). Ce dernier a été étudié au laboratoire auparavant dans le cadre de la préparation de matériaux siliciques bimodaux *via* le mécanisme transcriptif LCT. Selon le diagramme de phase, le tensioactif fluoré, $R^F_8(EO)_9$ seul, pour des concentrations comprises entre 50 et 70%

dans l'eau, forme des cristaux liquides de type hexagonal et la phase hexagonale du copolymère bloc seul hydrogéné est obtenue pour des concentrations comprises entre 40 et 65%. Pour les différentes proportions des deux tensioactifs et pour des concentrations en tensioactif supérieures à 50% dans l'eau, le domaine de cristal liquide hexagonal rejoint les phases hexagonales des deux systèmes binaires.

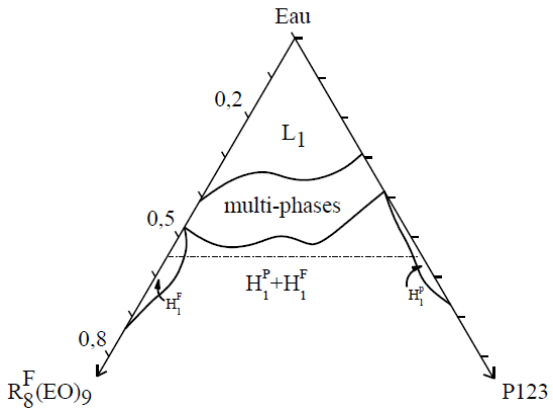


Figure III-14 : Diagramme de phase ternaire du système P123/eau/$R^F_8(EO)_9$ à 25°C.

Dans ce travail, les TiO_2 mésoporeux bimodaux ont été synthétisés selon la même stratégie que celle développée au laboratoire pour la préparation de TiO_2 mésoporeux monomodal. Pour les bimodaux, les matériaux sont synthétisés à partir d'un mélange constitué d'un système mixte de cristaux liquide, l'un riche en fluoré et l'autre riche en hydrogéné. Durant l'étape de condensation, un processus d'assemblage est induit par la formation de liaisons non covalentes entre les deux phases cristal liquide hexagonales et les espèces inorganiques, pour former une mésophase hybride. Cette mésophase est ensuite placée sous atmosphère d'ammoniac pour compléter la condensation du précurseur de titane. Les matériaux mésoporeux sont obtenus après élimination du tensioactif. Toutefois, dans ce travail, la quantité d'isopropoxyde de titane n'est pas encore optimisée pour obtenir deux réseaux poreux organisés, ce qui devra être étudiée par la suite.

Dans le but d'examiner les propriétés cristallographiques des matériaux obtenus après calcination à 350 °C et d'estimer la taille moyenne de domaines cristallins, des analyses par diffraction des Rayons X (DRX) et Raman ont été réalisées (Figure III-15). Les spectres Raman pour tous les matériaux présentent des déplacements Raman à 150, 394, 506 et 630 cm^{-1}, attribués respectivement aux modes $E_{g(1)}$, B_{1g}, A_{1g} ou B_{1g}, et $E_{g(3)}$ de la phase anatase du TiO_2

(Figure III-15.A). La position de la première bande correspondant au mode de vibration $E_{g(1)}$ peut être utilisée pour estimer la taille des cristallites. Le mode de vibration $E_{g(1)}$ de l'anatase commerciale ''bulk'' apparaît à 143 cm^{-1} et se déplace vers les plus grandes valeurs dans le cas des matériaux nanocristallins. Dans notre cas, la bande $E_{g(1)}$ apparaît à 150 cm^{-1}, la taille des cristallites est alors inférieure à 10 nm. La présence de l'anatase est confirmée par diffraction des Rayons X (DRX). Les diffractogrammes présentent une série de raies a des valeurs de 2θ égales à 25,4 ; 37,8 ; 48 ; 54 et sont caractéristiques de la structure anatase TiO_2 (Figure III-15.B). Ces raies correspondent aux réflexions (101), (004), (200) et (105). Toutefois, les raies sont larges et mal résolues traduisant la présence du TiO_2 amorphe. L'équation de Scherrer ($D = 0{,}9\lambda/wcos\theta$) permet d'estimer la taille moyenne des domaines cristallins (D) entre 3 et 5 nm. Cette valeur est en accord avec les résultats obtenus par les analyses Raman et les clichés MET.

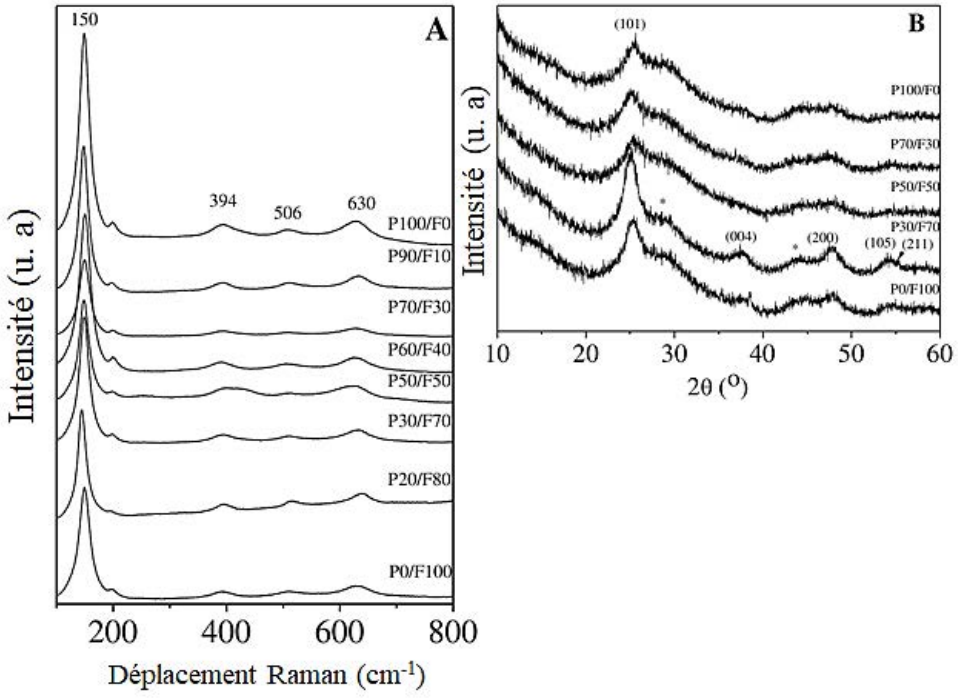


Figure III-15 : Spectres Raman (A) et diffractogrammes DRX (B) des TiO_2 extraits à l'éthanol puis calcinés à 350 °C obtenus avec différentes proportions de P123 et $R^F_8(EO)_9$.

Des mesures de réflectance diffuse UV-Vis ont été réalisées afin de calculer l'énergie band gap des échantillons calcinés. Les spectres de réflectance UV-Vis pour tous les matériaux présentent une large bande d'absorption comprise entre 225 et 320 nm (Figure III-16.A). L'énergie de

bande interdite a été évaluée en utilisant la relation Kubelka-Munk. À l'exception du matériau préparé avec le tensioactif fluoré pur qui a une énergie band gap de 2,6 eV, tous les matériaux présentent des valeurs d'énergie band gap comprises entre 2,9 et 3 eV (Figure III-16.B).

La photoactivité des matériaux a été évaluée en examinant la photodégradation du méthylorange (MeO). 90% du MeO est dégradé en 190 min avec P20/F80, alors que 60 et 76% ont été dégradés respectivement, avec P0/F100 et P100/F0 pour la même période. Une dégradation de 95% en 180 min est obtenue avec les matériaux P50/F50 et P60/F40 (Figure III-17).

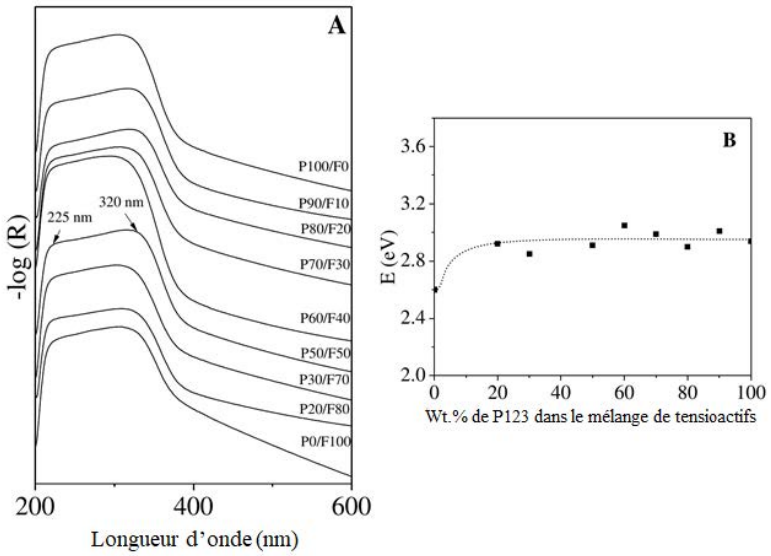


Figure III-16 : Evolution des spectres d'absorbance (A) et des band gaps (B) des TiO_2 extraits à l'éthanol puis calcinés à 350 °C obtenus avec différentes proportions de P123 et $R^F_8(EO)_9$.

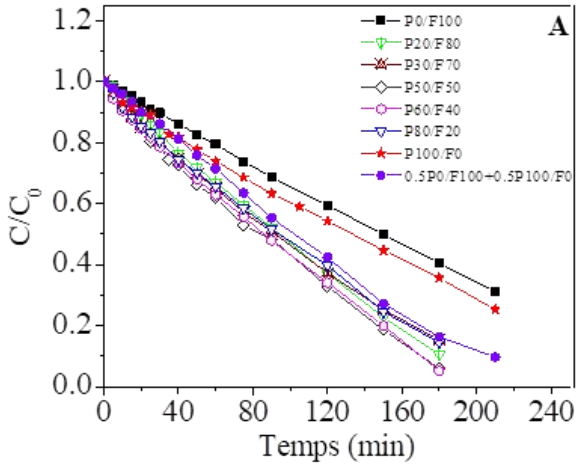


Figure III-17 : Cinétique de photodégradation du méthylorange des TiO_2 extraits à l'éthanol puis calcinés à 350 °C obtenus avec différentes proportions de P123 et $R^F_8(EO)_9$.

La cinétique de la réaction correspond à une loi exponentielle d'ordre 1. La constante de vitesse de la réaction photocatalytique en utilisant les deux matériaux monomodaux est environ $5x10^{-3}$ min^{-1}. Les matériaux bimodaux P50/F50 et P60/F40 présentent une constante de vitesse de $1,3x10^{-2}$ min^{-1}, c'est-à-dire 2,6 fois plus grande que les matériaux monomodaux. Ainsi la présence de deux tailles de pores favorise la diffusion des espèces au sein du matériau donnant une meilleure accessibilité aux sites actifs.

3. Oxydes de titane mésoporeux : supports de catalyseurs pour l'hydrodésulfuration des gazoles

Les oxydes de titane élaborés ont été testés comme supports de catalyseur pour la réaction d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT) et du 4,6-dimethyldibenzothiophène (4,6-DMDBT). Pour ce faire, la phase active MoS_2 a été dispersée sur l'oxyde de titane mésoporeux. Les catalyseurs $CoMoS/TiO_2$ contenant 3 atomes de Mo/nm^2 avec un rapport molaire Co/Mo de 0,54 ont été préparés par la méthode dite « imprégnation en voie humide ». La performance des catalyseurs MoS_2/TiO_2 mésoporeux a été comparée à celle de MoS_2/Al_2O_3 (le catalyseur conventionnel) et MoS_2/P25 (Le P25 est un TiO_2 commercial). Les supports TiO_2 mésoporeux ont été synthétisés à partir du système mixte P123/$R^F_8(EO)_9$. Nous avons considéré les deux oxydes de titane mono-modaux (P0/F100 et P100/F0) et le TiO_2 bimodal préparé à partir d'un mélange contenant 50% en poids de P123 (P50/F50). Afin d'examiner l'effet de la méthode de préparation et de la bimodalité sur la performance catalytique, un support TiO_2 mésoporeux bimodal [0,5(P100/F0)+0,5(P0/F100)] a été réalisé, en mélangeant par broyage mécanique 50% de P0/F100 avec 50% de P100/F0 en pourcentage massique.

L'hydrodésulfuration du DBT et 46DMDBT se fait selon deux voies. La voie dite « hydrogénante », notée « HYD », fait intervenir des étapes d'hydrogénation d'un des deux cycles aromatiques, puis une étape où il y a rupture des liaisons C-S, selon un mécanisme de type E2. L'autre voie est la désulfuration directe, notée « DDS », qui conduit au composé désulfuré par rupture directe des liaisons C-S, selon un mécanisme d'élimination E2. La transformation du DBT conduit majoritairement au biphényle (BPh), selon la voie DDS et au tétrahydrodibenzothiophène (THDBT) et cyclohexylbenzène (CyHBz), selon la voie HYD (Figure III-18.A). Le 46DMDBT se transforme selon la voie HYD, majoritairement en 3,3'-

méthylcyclohexyltoluène (MCyHT) et de façon un peu moins importante en 4,6-diméthyltétrahydrodibenzothiophène (DMTHDBT), alors que selon la voie DDS, le seul produit observé est le 3,3'-diméthylbiphényle (DMBPh) (Figure III-18.B). Ainsi le DBT et le 46DMDBT ont des schémas de transformation similaires. Toutefois, les contributions de chacune des voies de transformation (HYD et DDS) sont très différentes. La transformation du DBT se fait majoritairement selon la voie DDS, tandis que celle du 46DMDBT se fait selon la voie HYD. Ce phénomène est expliqué par une gêne stérique due à la présence des groupements méthyles qui inhibent fortement la transformation du 46DMDBT, selon la voie DDS.

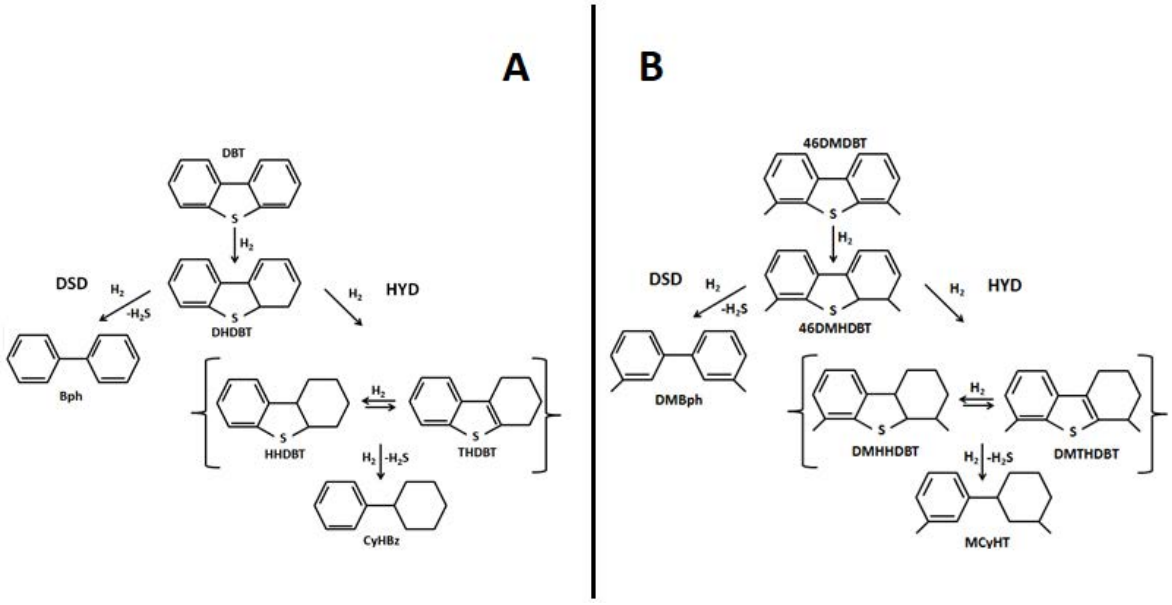


Figure III-18 : HDS du dibenzothiophène (DBT) (A) et HDS du 4,6-diméthyldibenzothiophène (46DMDBT) (B).

Afin d'évaluer la contribution de chaque voie de transformation, les activités (A) ont été calculées. A_{HYD} est l'activité de la voie hydrogénante et $A_{direct\ DDS}$ celle de la voie de désulfuration directe. $A_{DDS\ isom}$ et $A_{DDS\ dism}$ sont respectivement, l'activité de la voie désulfuration directe *via* les réactions d'isomérisation et de dismutation pour la transformation de 46DMDBT. Les diffractogrammes SAXS des matériaux préparés à partir du P0/F100 et P100/F0 avant et après imprégnation du cobalt et molybdène présentent une raie de réflexion respectivement à 9,6 et 4,7 nm, traduisant que l'arrangement des mésopores n'est pas affecté par le processus d'imprégnation (Figure III-19). L'existence de deux réseaux poreux pour P50/F50 et 0,5P100/F0+0,5P0/F100 a été également confirmée avant et après l'imprégnation (Figure III-19).

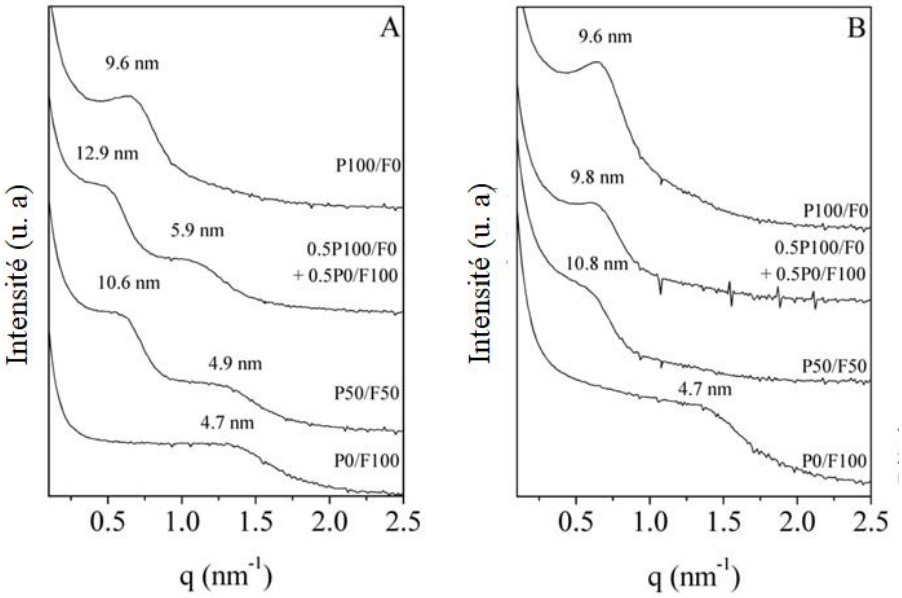


Figure III-19 Diffractogrammes SAXS des TiO_2 mésoporeux obtenus avant (A) et après (B) imprégnation.

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote pour P0/F100 avant et après imprégnation est caractéristique de matériaux supermicroporeux, et la distribution de la taille de pores est en bon accord puisque le maximum est autour de 2 nm. Pour P100/F0 l'isotherme est de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux. La distribution de la taille des pores est relativement étroite et centrée autour de 6,5 nm. L'isotherme de P50/F50 et [0,5(P100/F0)+0,5(P0/F100)] présente deux points d'inflexion, traduisant l'existence de deux tailles de pores. La distribution de la taille de pores montre deux maximums centrés respectivement autour de 2,1 - 8,3 nm et de 2,7 – 7. L'isotherme du TiO_2 P25 est de type II, caractéristique des matériaux non poreux. La valeur de la surface spécifique est de 37 m^2/g, qui est une valeur faible comparée aux supports mésoporeux (> 300 m^2/g). A l'exception du TiO_2 P25, après imprégnation, les valeurs de surface spécifique et de volume poreux diminuent et aucun changement significatif du diamètre de pores n'a été observé.

Les spectres Raman des matériaux avant imprégnation présentent des modes de vibrations à 152, 394, 512 et 632 cm^{-1}, attribués respectivement aux modes $E_{g(1)}$, B_{1g}, A_{1g} ou B_{1g}, et $E_{g(3)}$ de la phase anatase du TiO_2 (Figure III-20.A). Le même comportement est obtenu après imprégnation (Figure III-20.B).

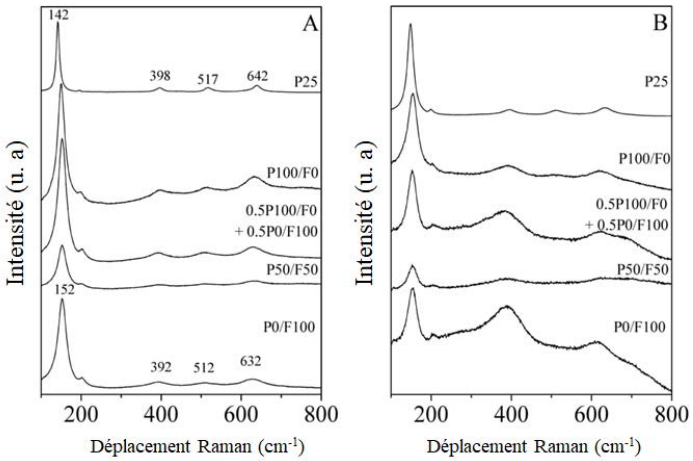


Figure III-20 : Spectres Raman des TiO_2 mésoporeux obtenus avant (A) et après (B) imprégnation.

La présence de la phase cristallographique anatase des TiO_2 calcinés à 350 °C avant imprégnation est confirmée par diffraction des Rayons X (DRX). Les diffractogrammes présentent une série de 5 raies attribuées aux réflexions (101), (004), (200) et (105) et sont caractéristiques de la phase anatase du TiO_2 (Figure III-21). Toutefois, les raies sont larges et mal résolues, indiquant également la présence de TiO_2 amorphe. En utilisant l'équation de Sherrer ($D = 0{,}9\lambda/wcos\theta$), la taille moyenne des particules (D) est estimée entre 3 et 5 nm.

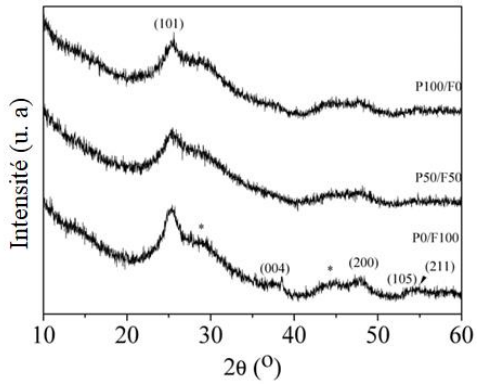


Figure III-21 : Diffractogrammes DRX des TiO_2 calcinés à 350 °C avant imprégnation.

Après imprégnation, les spectres XPS présentent deux raies à des énergies de liaison de 458,6 eV et 464,4 eV, correspondant à Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$, respectivement. Le titane existe donc sous forme Ti (IV) lié à l'oxygène et il est sous forme anatase. En plus, deux raies à des énergies de liaison de 232,4 eV et 235,6 eV ont été détectées et ont été attribuées respectivement à Mo $3d_{5/2}$ et Mo $3d_{3/2}$, traduisant l'existence de Mo^{6+} lié à l'oxygène (MoO_3). Une observation

similaire est faite avec le spectre Co 2p, où une énergie de liaison à 781,3 eV est attribuée à Co 2p (CoO) (Figure III-22).

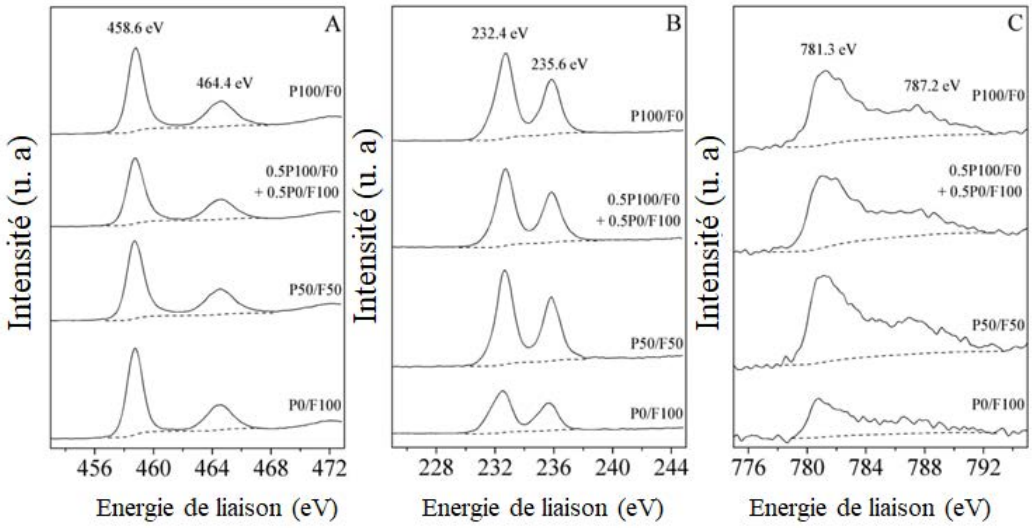


Figure III-22 : Spectres XPS de Ti 2p (A), Mo 3d (B) et Co 2p (C) de $CoMo/TiO_2$.

Nous remarquons qu'aucune vibration attribuée à MoO_3 et CoO n'est observée sur les spectres Raman, signifiant que le cobalt et le molybdène sont bien dispersés sur la surface de TiO_2. Les sites acides de Brönsted et de Lewis des catalyseurs supportés ont été caractérisés par adsorption de la pyridine. La pyridine est en effet une molécule sonde de choix pour caractériser les sites acides de Brönsted et de Lewis des catalyseurs. La Figure III-23 représente les fréquences de vibration de la pyridine adsorbée sur les acides de Brönsted et de Lewis.

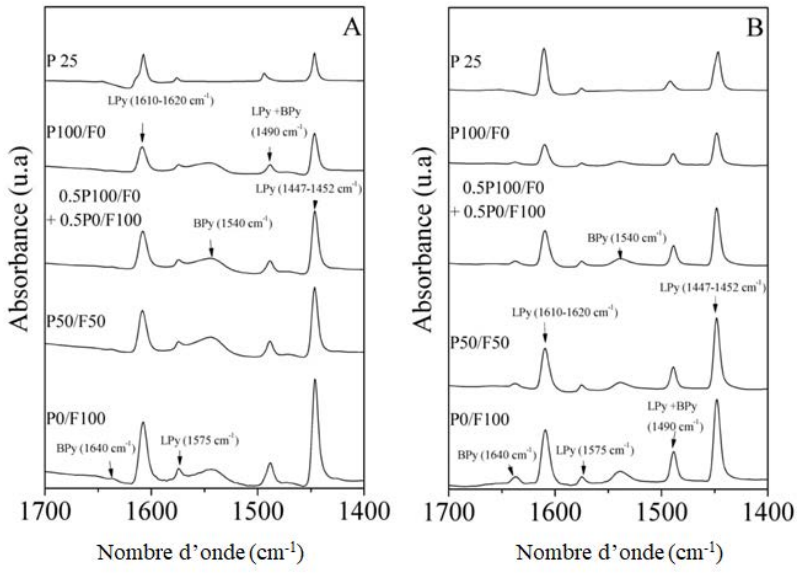


Figure III-23 : Spectres infrarouges de pyridine adsorbée sur des supports TiO_2 (A) et $CoMo/TiO_2$ (B).

On note qu'après imprégnation le nombre de sites de Brönsted diminue. Le support conventionnel $CoMo/Al_2O_3$ ne présente aucune acidité de Brönsted. La présence de l'acidité de Brönsted pour les oxydes de titane mésoporeux peut être attribuée aux groupements OH situés en surface des TiO_2 mésoporeux préparés selon la méthode sol-gel.

Les matériaux imprégnés ont ensuite été sulfurés afin de générer la phase active MoS_2. La dispersion de la phase active MoS_2 sur les oxydes de titane mésoporeux bimodaux (P50/F50 et [0,5(P100)/F0+0,5(P0/F100)] a été caractérisée par microscopie électronique à transmission (MET) et spectroscopie de photoélectron X (XPS). Les clichés (MET) permettent d'estimer la longueur des feuillets de MoS_2. Les distributions pour un même échantillon ont été établies à partir d'un comptage manuel sur un grand nombre de particules (150 environ) et avec plusieurs clichés. La longueur des feuillets est mesurée bord à bord. La longueur moyenne des feuillets de MoS_2 a été estimée environ 3,4 nm. Le nombre d'empilements est d'environ 1,24 avec le [0,5(P100)/F0+0,5(P0/F100)] au lieu de 1,04 pour le CoMoS/(P50/F50), signifiant que 100% de particules MoS_2 sont formés sur un feuillet. Par comparaison avec le catalyseur conventionnel $CoMoS/Al_2O_3$, nous avons pu mettre en évidence que la phase active MoS_2 sur la surface de TiO_2 mésoporeux est homogène.

La présence de la phase active MoS_2 est confirmée par spectroscopie de photoélectron X (XPS) (Figure III-24).

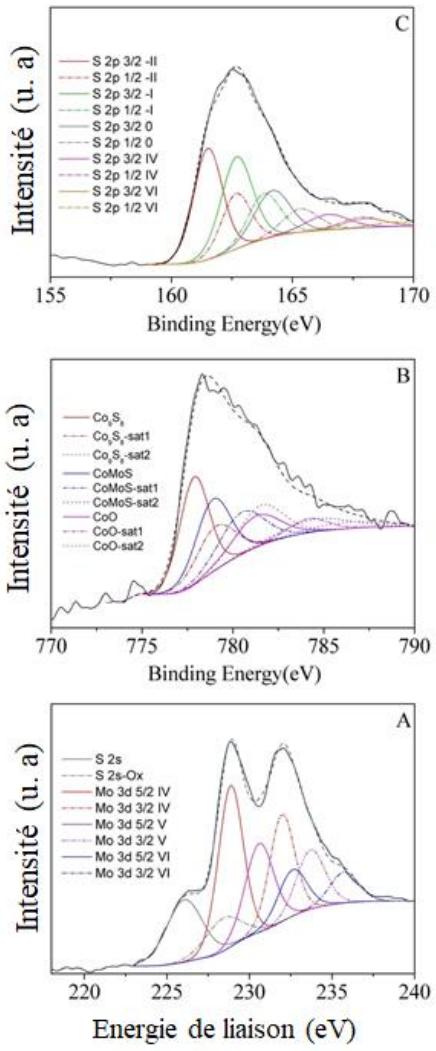


Figure III-24 : Spectres XPS de Mo 3d (A), Co 2p (B) et S 2p (C) de CoMoS/(P50/F50).

Les énergies de liaisons situés à 232,0 et 228,8 eV sont attribuées respectivement à Mo $3d_{3/2}$ et Mo $3d_{5/2}$, et le degré d'oxydation est de 4+ (Mo^{4+} qui est lié aux atomes de soufre) (Figure III-24.A), tandis que les énergies situées à 233,7 (Mo $3d_{3/2}$) et 230,6 eV (Mo $3d_{5/2}$) sont dues à la présence d'oxysulfure de molybdène (Mo^{5+}) (Figure III-24.A). Le spectre du Co $2p_{3/2}$ est décomposé en trois contributions CoMoS, Co_9S_8 et CoO_x situés respectivement à 778,9 ; 777,8 et 781,3 eV (Figure III-23.B). La présence de deux contributions du soufre (S $2p_{1/2}$ et S $2p_{3/2}$) entre, 162,7 et 163,8 eV confirme la formation de la phase MoS_2 (Figure III-24.C).

Les analyses XPS montrent que la formation de la phase active CoMoS est favorisée en surface du TiO_2 mésoporeux (36,5% contre 13% avec le TiO_2 P25 et 26% avec Al_2O_3), indiquant que la sulfuration du cobalt est accrue lorsque le TiO_2 mésoporeux est utilisé comme support. Par

contre, le taux de sulfuration du molybdène est maximum avec le support conventionnel (Al_2O_3). En effet, 70% de MoS_2 est formée sur la surface d'Al_2O_3 tandis que seulement 55% et 40% sont formées avec les TiO_2 mésoporeux et le P25, respectivement. La phase active est aussi uniformément dispersée et bien sulfurée lorsqu'elle est supportée sur le TiO_2 mésoporeux, en comparaison avec l'alumine. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par MET.

Après caractérisation, les catalyseurs ont été utilisés pour l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT) et du 4,6-diméthyldibenzothiophène (46DMDBT). En ce qui concerne la transformation du DBT, dans tous les cas, la voie DDS reste la voie principale, comme pour le catalyseur de référence $CoMoS/Al_2O_3$. En effet, l'activité A_{DDS} représente environ 70% de l'activité totale. La contribution de la voie hydrogénante HYD est plus importante lorsque les titanes mésoporeux sont utilisés comme support, par comparaison au support conventionnel.

Concernant l'HDS du 46DMDBT, l'activité totale de la phase CoMoS supportée sur le TiO_2 mésoporeux est 2 fois supérieure à celle du catalyseur de référence. En effet, quel que soit le support TiO_2 mésoporeux (P100/F0, P50/F50, P0/F100 ou [0,5(P100/F0)+0,5(P0/F100)], l'activité catalytique est environ de 1,6 $mmol.h^{-1}.g^{-1}$, tandis que celles de $CoMoS/Al_2O_3$ et CoMoS /P25 sont respectivement de 0,73 et 0,24 $mmol.h^{-1}.g^{-1}$. La différence principale avec le catalyseur de référence est due à la contribution de l'activité liée à la présence des sites acides de Brönsted sur le support de TiO_2. Dans ce cas, des produits supplémentaires d'isomérisation et de dismutation du 46DMDBT sont formés et ils représentent la moitié de l'activité totale de la phase CoMoS supportée sur le TiO_2 mésoporeux. Il convient également de mentionner que les catalyseurs à base de TiO_2 mésoporeux induisent une modification de la sélectivité. En effet, le catalyseur de référence présente une sélectivité HYD/DDS = 3,1, c'est-à-dire que la transformation de 46DMDBT se fait majoritairement selon la voie HYD. Ce phénomène est expliqué par un encombrement stérique dû à la présence des groupements méthyle qui inhibent fortement la transformation du 46DMDBT, selon la voie DDS. En revanche, le rapport HYD / DDS est environ 0,45 pour CoMoS/(P50/F50), indiquant que la voie DDS devient la voie principale. Quant au catalyseur CoMoS supporté sur le TiO_2 P25, il a un comportement intermédiaire et la contribution est de 50% de l'activité totale pour chacune des voies. Afin

d'expliquer la différence de sélectivité entre les catalyseurs à base de TiO_2 mésoporeux et Al_2O_3, il est nécessaire d'examiner la contribution de l'activité des différentes voies de transformation et en particulier la part pour l'isomérisation et pour la dismutation. Quel que soit le catalyseur utilisé à base de TiO_2 mésoporeux, l'activité de la voie de désulfuration directe par rupture directe des liaisons C-S ($A_{direct\ DDS}$) représente environ 60% de l'activité totale de désulfuration ($A_{direct\ DDS}$+ $A_{DDS\ dism}$ +$A_{DDS\ isom}$). La contribution $A_{DDS\ dism}$ représente 18 à 35%, contre 10% pour la contribution $A_{DDS\ isom}$. Toutefois, les contributions des réactions de dismutation et d'isomérisation pour la transformation de 46DMDBT par la voie DDS ne peuvent pas à elle seules expliquer le changement de sélectivité entre les voies DDS et HYD. Selon la littérature, ces deux voies DDS et HYD font intervenir un intermédiaire commun, qui est le 4,6 diméthyldihydrobenzothiophène (46DHDMDBT), dont la sélectivité est modifiée probablement par la présence de sites acides de Brönsted à la surface des catalyseurs TiO_2 mésoporeux.

III.1. Optimisation des conditions de cristallisation de TiO_2 amorphe et du traitement de la mésophase hybride sous NH_3

Influence of crystallization conditions and of gaseous ammonia treatment on mesoporous TiO_2 properties

Accepted to Microporous and Mesoporous Materials
doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.025

Abstract

After surfactant removal by ethanol extraction, amorphous mesoporous titania, synthesized through a soft templating method have been crystallized under different atmosphere: synthetic air, nitrogen followed by exposition to oxygen flow and pure nitrogen at 300, 350 or 380°C. The photocatalysis efficiency towards methyl orange degradation of the materials crystallized under oxidizing conditions increases with the calcination temperature thanks to the enhancement of crystallinity and the growth of anatase particles. However, if samples are heated under nitrogen followed by exposition to oxygen flow the mesopores collapse during the transformation of the amorphous titania walls at 380°C. By contrast, under pure nitrogen atmosphere the photodegradation of the dye is not governed by the anatase particles but it is related to the specific surface area of the photocatalyst. A good compromise between avoiding the collapse of the mesostucture and improving photocatalytic efficiency consists in crystallizing the amorphous TiO_2 under synthetic air at 380°C.

In the synthesis procedure, to avoid the mesostucture collapse upon surfactant removal, a treatment of the hybrid mesophase under ammonia atmosphere is needed to complete the condensation of the titania precursor. Because of the possible interactions between ammonia and amorphous titania but also with surfactant, a wormhole-like structure is obtained, when the hybrid mesophase is exposed either at high NH_3 pressure or for a long time. Conditions under which this step is performed also strongly affect the photocatalytic efficiency of the crystallized TiO_2. Our results show that when the ammonia pressure is increased or when the treatment is prolonged, interaction of NH_3 with amorphous titania through Lewis adsorption promotes the nucleation of rutile. Therefore, upon calcination less amorphous TiO_2 particles

can be transformed into nanosized anatase. Consequently, a decay of the photocatalytic efficiency is noted.

Keywords : Mesoporous titania, Soft templating, Crystallization, Ammonia treatment

1. Introduction

Titania has potential interest in various fields such as electronic, photocatalysis, adsorption, sensors, as catalyst or as promoter or carrier for metals and their complexes [1-6]. For example, titanium dioxide represents a good photocatalyst for wastewater treatment, air purification or self-cleaning surfaces [7,8]. When used in catalysis, it enhances the hydrodesulfurization (HDS) of transition metal sulfides (TMS) by transferring electronic density towards the TMS [9]. More recently, thanks to their good biocompatibility titania-based materials have attracted much attention for enzyme immobilization. For example, Gao et al. have reported the immobilization of horseradich peroxidase (HRP) in templated titania through the biomimetic titanification process [10]. The authors have shown that the encapsulated HRP exhibits improvement of pH and thermal stability as well as tolerance against inactive agents. The encapsulated HRP also presents better removal efficiency than the free enzyme for the removal of both phenol and 2-chlorophenol. The specific surface area and the pore size are key parameters for all these applications; thus, many efforts have been devoted to the design of porous titania. Usually these materials are synthesized from the sol-gel process using titanium alkoxides as precursors. Using this technique, Tan et al. have obtained macro-mesoporous TiO_2 monoliths, adopting anatase structure, by hydrolysis and condensation of titanium isopropoxide under acidic conditions. The bimodal titania have been successfully used for the chromatic separation of carboxylate compounds [11]. Starting from the same precursor, but performing a hydrothermal treatment at different temperatures from 40 to 240°C, Koodali et al. have synthesized efficient photocatalysts for the degradation of rhodamine B under visible light irradiation [12]. Using the sol-gel approach the textural

properties of the TiO_2 materials are mainly controlled by the synthesis conditions such as the pH, the gel composition, the humidity and so on. The textural properties of the porous TiO_2 can also be enhanced by combining the sol-gel process with the surfactant templating mechanism [13-17], reported for the preparation of the ordered mesoporous silica materials. Comparing with the hard templating mechanism, for which the titania materials is obtained via the replication of a mould such as ordered mesoporous silica, the soft templating pathway is less time consuming and more eco-friendly since it does not require hydrofluoric acid to remove the hard template. A large variety of structure-directing agents such as ionic liquid, poly(ethylene glycol), diblock copolymer, polyoxoethylene fluoroalkyl ether, cyclodextrins or home-made block copolymers (BCPs) have been used to prepare the porous titania material though the soft templating route [18-24]. Nevertheless, among these templates, thanks to their large molecular weights, the triblock copolymers such as Pluronic P123 or F127 are the most widely considered for the preparation of porous TiO_2 [17, 25, 26]. Another important point that should be taken into account for the synthesis of templated mesoporous TiO_2 concerns the reactivity of the alkoxides, which strongly increases when silicium is replaced by titanium [14]. Different strategies such as the acid-base concept [27], the use of mixed inorganic precursor [28] or hydrolysis controlling agents [29,30] are described in the literature. To control the hydrolysis and condensation of titanium precursors and to avoid its precipitation without interaction with the surfactant, in our group we have developed a synthesis procedure of ordered mesoporous materials, having semi-crystalline framework and with high specific surface area (> 250 m^2/g). Our strategy is based on the evaporation-induced self assembly method, usually used for the preparation of the mesoporous films and on the liquid crystal templating mechanism [18, 31]. We have also succeeded in introducing a second level of porosity and we have shown that thanks to the synergic effect of the presence of the two pore networks, the dual mesoporous titania are more efficient for the photo-degradation of methyl

orange, used as model dye, than the mono-modal ones [32]. As described in the experimental part below, in our synthesis procedure an alkaline treatment under NH_3 atmosphere is required to complete the condensation of the inorganic precursor prior the surfactant removal by extraction. By this way, amorphous TiO_2 are recovered and a calcination step is needed to transform the amorphous walls into semi-crystalline ones. Here, we have investigated in detail the influence of the conditions under which these two crucial steps are performed on the properties of the ordered mesoporous TiO_2.

2. Materials and methods

The triblock copolymer Pluronic P123 $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ (EO = ethylene oxide, PO = propylene oxide) was purchased from Aldrich. Titanium isopropoxide $Ti(OiPr)_4$ (97% Aldrich) was used as inorganic source. Hydrochloric acid (ACS reagent, 37%, Sigma-Aldrich) was employed to control the rate of hydrolysis of the inorganic source.

2.1. Materials preparation:

To prepare the mesoporous TiO_2, 1 g of P123 was first dissolved in 20 g of ethanol under stirring at room temperature. Then, 2 g of a hydrochloric acid solution and 3 g of titanium isopropoxide $Ti(OiPr)_4$ were added. The mixture was directly evaporated under vacuum to remove ethanol and isopropanol released by hydrolysis of $Ti(OiPr)_4$. Samples were dried in an oven at 40°C for 12 h. Then the precipitation of titania in the hybrid mesophase is induced by a treatment under NH_3 atmosphere. Two experimental set up have been considered, first after drying the samples were placed in a well-closed glass vessel during 12 hours and concentrated aqueous ammonia (28 wt.%) was added below the watch glass without touching the sample. Second, the pressure of ammonia and the duration of the treatment under the alkaline atmosphere were varied from 0.5 to 3 bars and from 3 to 24 hours, respectively. In any cases the amorphous TiO_2 materials are recovered after ethanol extraction with a Soxhlet apparatus during 16 hours. Then, to transform the amorphous walls into semi-crystalline ones a

calcination was performed. The samples were heated to 150°C, at a rate of 1 °C / min and kept at this temperature during one hour. Afterwards, the same program was applied to reach the final temperature 300, 350 or 380°C. To investigate the effect of the calcination, all of the process were performed under either nitrogen or synthetic air atmosphere. In a third set of experiments samples were place under nitrogen until reaching the final targeted temperature and then oxygen flow was introduced and the calcination at this step was performed for 1 hour.

2.2. Characterization:

Small Angle X-ray Scattering (SAXS) measurements were carried out on a SAXSess mc² instrument (Anton Paar), using a line collimation system. This instrument is attached to a ID 3003 laboratory X-Ray generator (General Electric) equipped with a sealed X-Ray tube (PANalytical, $\lambda_{Cu, K\alpha}$ = 0.1542 nm) operating at 40 kV and 50 mA. A multilayer mirror and a block collimator provide a monochromatic primary beam. A translucent beam stop allows the measurement of an attenuated primary beam at q=0. Mesoporous materials were put between two sheets of Kapton® placed in a powder cell before being introduced inside the evacuated chamber. All data were corrected for the background scattering from the Kapton® and for slit-smearing effects by a desmearing procedure from SAXSQuant software using the Lake method. Powder X-ray diffraction patterns were recorded using a PANalytical X'Pert PRO diffractometer equipped with a Cu X-ray tube ($\lambda_{Cu\ (K\alpha)}$ = 0.1542 nm) operating at 45 kV and 40 mA and a X'Celerator detector. Fixed divergence slit (1/16), mask (10 mm) and antiscatter slit (1/8) were used at primary beam for the current analysis. N_2 adsorption-desorption isotherms were determined on a Micromeritics TRISTAR 3000 sorptometer at –196 °C. The specific surface area was obtained by using the BET model whereas the pore diameter and the pore size distribution were determined by the BJH (Barret, Joyner, Halenda) method applied to the adsorption branch [33]. Raman Scattering Spectra were collected on a Jobin-Yvon

T64000 spectrometer equipped with an optical microscope in confocal mode. The excitation beam (514.5 nm) was focused using a long-frontal x50 objective (numerical aperture 0.5) on an area of about 3 μm^2. The laser power on the sample was approximately 10 mW. The spectral resolution was 3 cm^{-1}, with a wavenumber precision better than 1 cm^{-1}.

2.3. Photocatalytic activity:

Methyl orange was chosen as organic compound to evaluate the photocatalytic properties of the mesoporous titania materials. Analyses have been performed according to the procedure previously reported [34]. In this previous work, we have tested the reproducibility of the system by performing several experiments under the same conditions. The results have shown that the error among three measurements made the same day is usually less than 5% and is mainly due to light intensity drift. When the experiment was repeated days later, the results did not quantitatively differ from the first results and the trends were similar. Therefore, each experiment was repeated at least three times, and data were considered acceptable only if, for three repetitions, the results for each time point differ by less than 5%. For this purpose, 50 mg of materials have been added to 100 mL of a methyl orange aqueous solution (16 mg per L). The reaction was carried out under continuous stirring in a quartz flask. Samples were irradiated with UV light from a high-mercury lamp. The irradiation was assured by artificial light using a mercury lamp (low pressure mercury arc, USHIO, light power 7 W) emitting in the near-UV. The mean value of the radiation power impinging on the reacting suspension was estimated to be $I_{incident} = 10^{-5}$ Einstein $L^{-}1$ $s^{-}1$. Prior to UV irradiation, the aqueous TiO_2 suspension containing methyl orange was magnetically stirred in the dark for 1 hour until adsorption/desorption equilibrium was reached. Degradation process of methyl orange was monitored with a Cary 3E UV-Vis-spectrophotometer. The photocatalytic degradation of methyl orange solution was followed by measuring the absorbance value at $\lambda = 464$ nm, which allowed access to the methyl orange concentration. Analytical uncertainty on methyl

orange concentration was mainly due to the filtration step and has been evaluated to be 1.5 µg L^{-1}.

3. Results and discussion

3.1. Influence of the crystallization conditions

Figure 1 depicts the characteristic of the TiO_2 material obtained after ethanol extraction. SAXS analysis shows a hexagonal mesopore ordering since the (100), (110) and (200) reflections are observed on the SAXS pattern (Fig. 1A) at 12.8, 7.3 and 6.5 nm, respectively. The peaks in the range 200-800 cm^{-1}, detected on the Raman spectrum (Fig. 1B), are characteristic of Ti-O-Ti network and are generally observed in all the forms of TiO_2 [35].

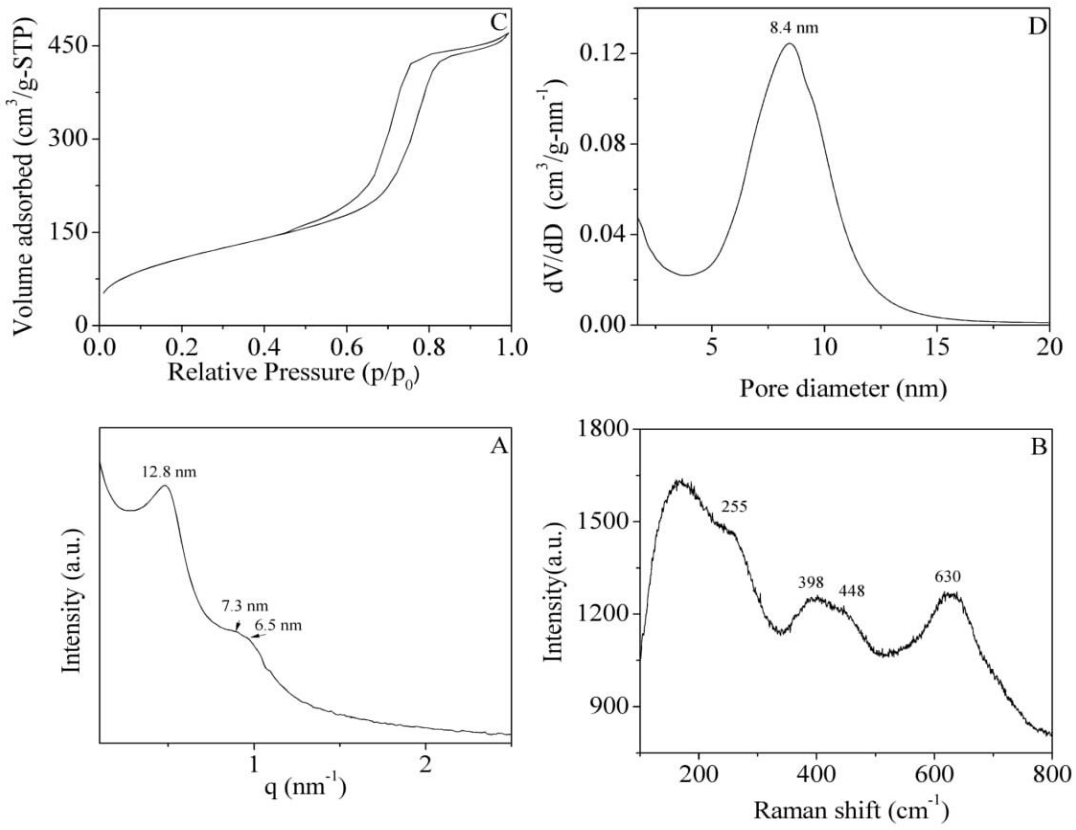


Figure 1 :SAXS pattern (A), Raman spectrum (B), nitrogen adsorption-desorption isotherm (C) and pore size distribution (D) of TiO_2 recovered after ethanol extraction.

The presence of an intense peak around 140 cm^{-1} characteristic of crystalline TiO_2 could not be evidenced [36]. The presence of broad peaks in Raman spectrum reveals that the sample is

predominantly amorphous. The amorphous titania exhibits a type IV isotherm (Fig. 1C) according to the IUPAC classification [37]. The specific surface area and pore volume values are 400 m²/g and 0.65 cm^3/g, respectively. The pore diameter distribution determined by using the BJH method is quite narrow and centered at ca. 8.4 nm (Fig. 1D). From the elementary analysis, we can estimate that 19% of carbon originally contained in the hybrid mesophase still remains in the material after ethanol extraction. So the organic compounds are not completely eliminated upon ethanol extraction.

Whatever the heating conditions, i.e. atmosphere and temperature the mesopore ordering is detected after crystallization (Fig. 2A). Comparing with the SAXS pattern of the extracted TiO_2, a shift towards lower value (from 12.8 to 9.0-10.0 nm) is noted for the d_{100} reflections. This phenomenon can be attributed to a condensation of the Ti-OH groups but also to the crystallization of the walls. Indeed, for all samples, Raman spectra displayed in Figure 2B exhibit an intense band in the region 140-155 cm^{-1}. This vibration is consistent with the presence of anatase [38,39], the crystallization of titania has thus occurred.

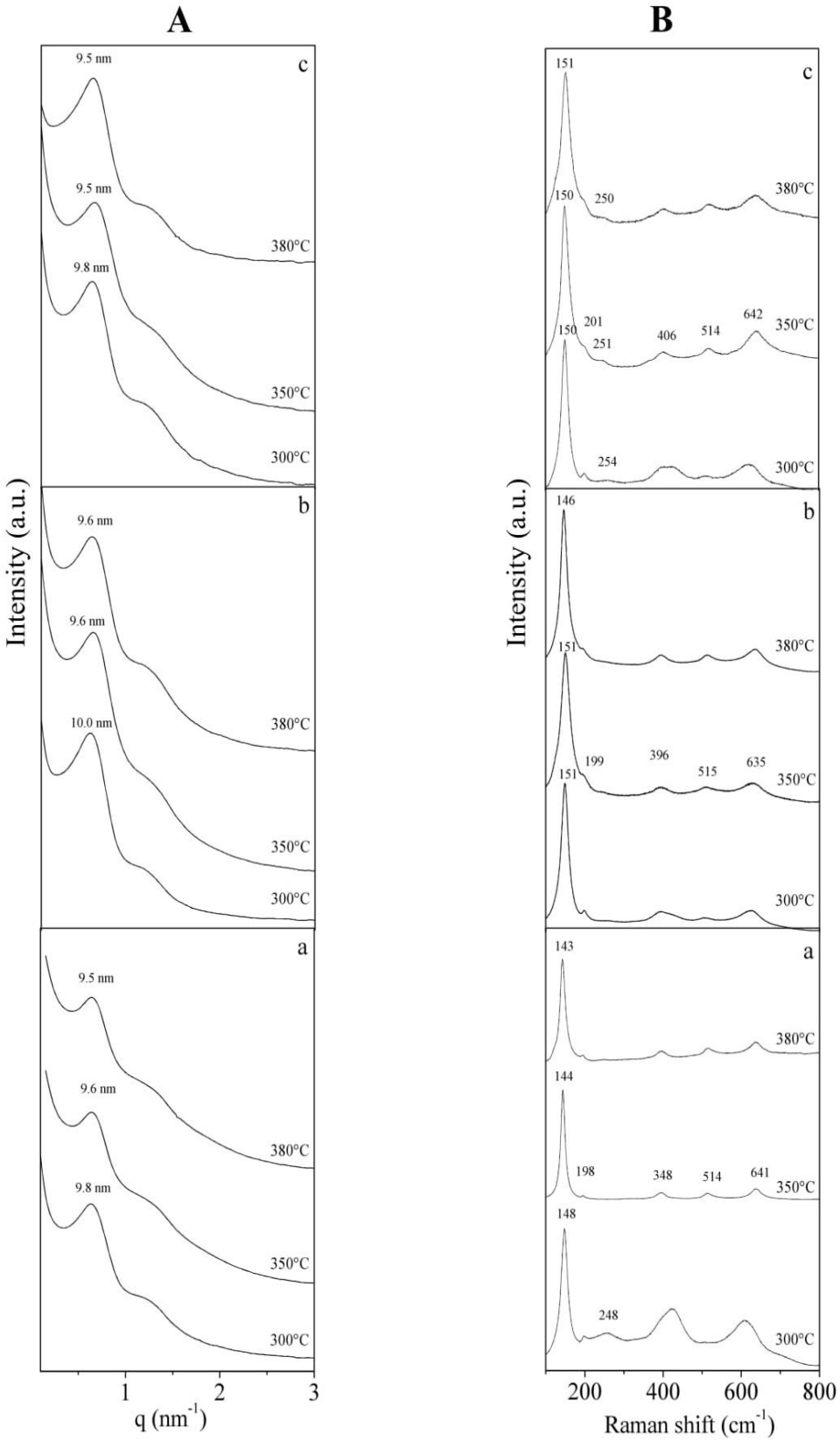


Figure 2 : Evolution of the SAXS pattern (A) and of the Raman spectrum (B) as a function of the calcination conditions. Crystallization is performed under nitrogen following by exposure to oxygen flow (a), synthetic air (b) and pure nitrogen (c).

After calcination, the type IV isotherm is still obtained by manometry nitrogen adsorption/desorption. Regardless the atmosphere, TiO_2 recovered after calcination at 300°C have similar textural characteristics (Table 1 and Fig. 3).

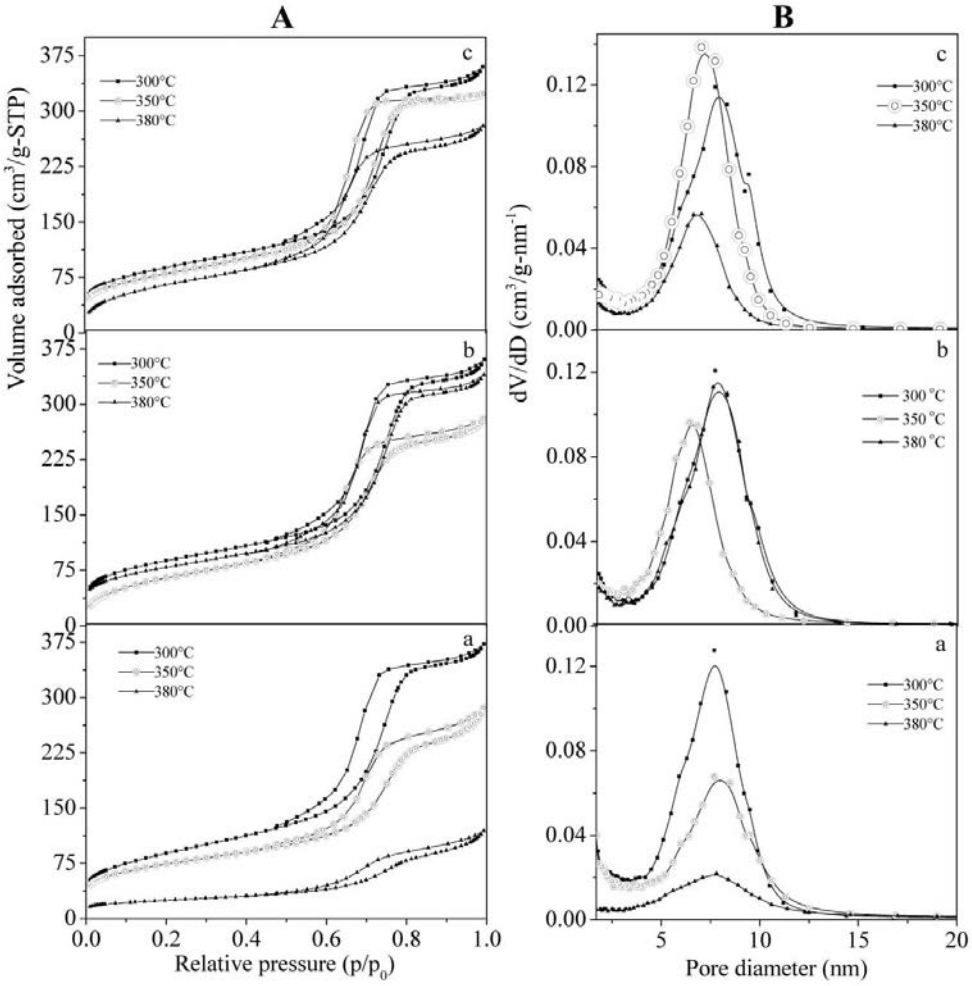


Figure 3 : Nitrogen adsorption-desorption isotherms (A) and mesopore size distribution (B) of the titania recovered after calcination at different temperature under nitrogen following by exposure to oxygen flow (a), synthetic air (b) and pure nitrogen (c).

Their specific surface area, pore volume and mesopore diameter are around 315 m²/g, 0.50 cm^3/g and 7.7 nm, respectively. Increasing the temperature a drastic effect of this parameter is observed when the calcination is performed under nitrogen following by the exposure to an oxygen flow. As it can be seen in Figure 3Aa, the maximum volume of nitrogen adsorbed at relative pressure $p/p_0 = 1$ becomes weaker with the increase of crystallization temperature. Its value drops from 372 to 119 cm³/g-STP if the heating is changed from 300 to 380°C.

Meantime, the specific surface area and the pore volume strongly decrease from 320 to 87 m^2/g and from 0.53 to 0.15 cm^3/g, respectively (Table 1).

Table 1 : Repetition distance (d), cell parameter (a0), specific surface area (S_{BET}), total pore volume (V_P), pore diameter (Ø) and wall thickness (e) of the material obtained after crystallization

Atmosphere	Temperature (°C)	d(nm)	a_0 (nm)	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Ø (nm)	e (nm)
N_2	300	9.8	11.3	313	0.50	7.7	3.6
	350	9.5	11.0	285	0.50	7.0	4.0
	380	9.5	11.0	150	0.22	7.0	4.0
Synthetic air	300	10.0	11.5	312	0.50	7.7	3.8
	350	9.6	11.1	244	0.37	6.7	4.4
	380	9.6	11.1	280	0.48	7.5	3.6
N_2+O_2	300	9.8	11.3	320	0.53	7.7	3.6
	350	9.6	11.1	262	0.37	8.0	3.1
	380	9.5	11.0	87	0.15	7.8	3.2

Lower values of dV/dD are also noted on the mesopore size distribution of the material recovered after calcination at 350 or 380°C (Fig. 3Ba). Therefore, even if a mesostructuration is still detected by SAXS, it can be conclude that the collapse of the network has begun. Under synthetic air, taking into account the error on the measurement (about 5%) it appears that the surface area and the pore volume are not significantly modified with the change of temperature. By contrast, replacing synthetic air by pure nitrogen the specific surface area and the pore volume decrease of about 50% when the temperature is raised from 300 to 380°C (Table 1). At same time the dV/dD values dropped (Fig. 3Bc), suggesting that the mesostucture also partially collapse, since this variation of dV/dD cannot be due to a mesopore blocking by the organic compounds remaining after extraction. Indeed, the elementary analysis shows that only 3.2% of the total carbon originally detected in the hybrid mesophase remains after crystallization at 380°C under nitrogen (Table 2).

Table 2 : Repetition distance (d), cell parameter (a_0), specific surface area (S_{BET}), total pore volume (V_P), pore diameter (Ø) and wall thickness (e) of the material obtained after crystallization.

Atmosphere	Temperature (°C)	% C
N_2	300	8.1
	350	8.3
	380	3.2
Synthetic air	300	8.6
	350	14.5
	380	2.2
N_2+O_2	300	8.2
	350	< 0.2
	380	< 0.2

After crystallization, the mesoporous titania have been tested for the photodegradation of methyl orange (MeO), used as a model dye. The degradation of the colorant as a function of irradiation time is shown on Figure 4. When crystallizing TiO_2 under nitrogen and exposure to an oxygen flow (Fig. 4A), at higher temperature, a faster degradation of the dye is noted. For example after 180 minutes 60, 70 and 90 % of MeO are degraded by the mesoporous TiO_2 recovered after treatment under nitrogen and exposure to an oxygen flow at 300, 350 and 380°C, respectively.

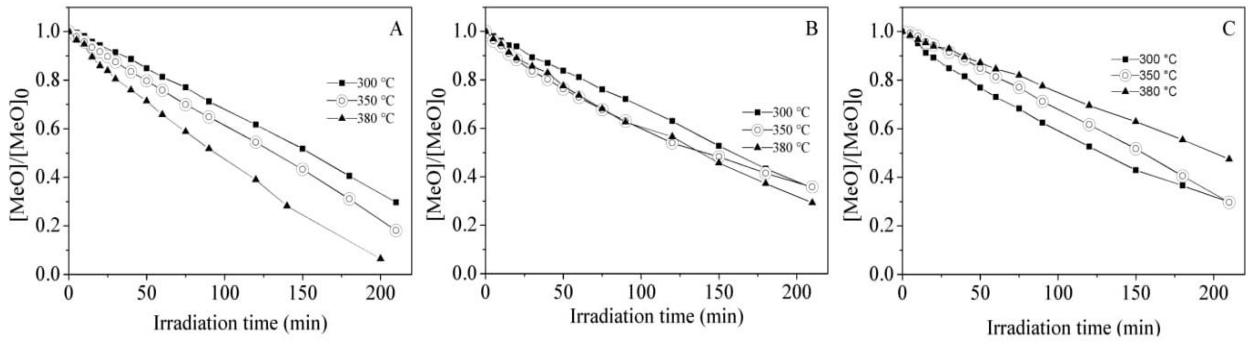


Figure 4 : Change in the concentration of methyl orange as a function of the time of irradiation for crystallized mesoporous TiO_2 under nitrogen following by exposure to oxygen flow (A), synthetic air (B) and pure nitrogen (C).

The increment of the photocatalytic activity owing to the increase in temperature can be due to an enhancement of crystallinity. This hypothesis is supported by both XRD (Fig. 5A) and Raman (Fig. 2Ba) analyses. Indeed, increasing the crystallization temperature, the intensity of the diffractions peaks characteristic of anatase is enhanced, reflecting the higher degree of crystallinity. Applying the Scherrer formula [40], the mean size of the crystalline domains [$D = 0.9\ \lambda/(w\ \cos\theta)$, w is the width at half maximum of the (101) peak] has been estimated at around 3 nm, after crystallization at 300 and 350°C and around 26 nm after crystallization at 380°C. The shift from 148 to 143 cm^{-1} of the Eg mode of anatase (Fig. 2Ba) also indicates the growth of the anatase particles. Indeed, it has been reported that an estimation of a TiO_2 crystallite size can be obtained from the position of this vibration [38,41,42]. Eg mode appears at 143 cm^{-1} in bulk anatase and shifts to higher wavenumbers in nanocrystalline materials.

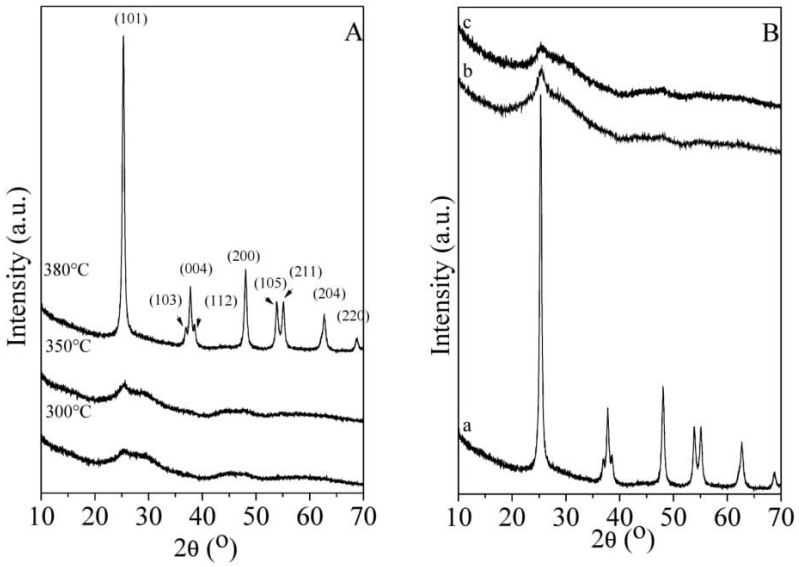


Figure 5 : XRD patterns of the crystallized mesoporous TiO_2. Samples are calcined under nitrogen following by exposure to oxygen flow at different temperatures (A) or at 380°C (B) under nitrogen following by exposure to oxygen (a), synthetic air (b) and pure nitrogen (c).

The evolution of the textural parameters also suggests the growth of the anatase particles, which involves a partial collapse of the mesostucture. Enhancement of photoactivity with

crystallinity has been described in the literature [43-45]. For example, Ohtani et al. [45] have reported that higher crystallinity of the anatase phase enhanced drastically the photocatalytic activity of TiO_2 materials. In addition, even if whatever the calcination conditions Raman analyses reveal the presence of anatase (Eg modes at 145-150 cm^{-1} and 198 cm^{-1}), the appearance of a peak at around 250 cm^{-1} (Fig. 2Ba) after heating at 300°C shows also the existence of rutile (combination mode) [39], which is unfavorable for photocatalysis. Indeed, among the common crystalline forms of titania, anatase is recognized to be the most active phase and rutile thermodynamically the most stable [46]. However as soon as the particles size is below 10-15 nm anatase is more stable [47-49]. So here, one can expect to detect only anatase by Raman. The presence of rulile can arise from the treatment made under ammonia to complete the condensation of the titanium precursor. Indeed, in papers dealing with the surfactant-assisted synthesis of mesoporous titania with monocrystalline anatase walls, Cassiers et al. [50,51] have performed a NH_3 treatment in a reflux system not to control the mesostructuration, but to enhance both the thermal stability and the crystallinity of the synthesized mesoporous wormhole-like titania. The authors report that during the heat treatment, the adsorbed ammonia molecules inside the pores promote the transformation of the amorphous walls into rutile at low temperature (in the range 200-300°C). Increasing further the temperature to remove the template, the amorphous titania particles, which were not in interaction with NH_3, are transformed into anatase without collapse of the mesopores. By this way the mesostructure is maintained thanks to the incorporation of the nanosized rutile particles in the walls. Because of the small size of the crystallites, the presence of rutile cannot be observed by XRD and it has been evidenced only by Raman spectroscopy, which is a more sensitive technique for detection of nanosized crystalline domains [51]. Fu et al. [52,53] have developed a similar post-synthesis procedure replacing ammonia by ethylenediamine for the preparation of porous TiO_2 nanoparticles. The interaction between

titania and NH_3 has been widely used in literature to prepare nitrogen-doped TiO_2 by mechanochemical reaction [54-56]. In our study, we can assume that such a phenomenon also takes place to justify the formation of rutile. This hypothesis is strengthened by the elementary analysis, which shows that 7.2% of nitrogen are incorporated into the hybrid mesophase. Since, the surfactant, the solvent and the titanium precursor content no nitrogen atoms, its origin arise from ammonia, which can adsorb at the surface of titania through Lewis acid adsorption mechanism. After extraction 4% of nitrogen, i.e around 50% of N detected in the hybrid mesophase, are still present in the amorphous TiO_2. So, it can be inferred that the same scheme than the one reported by Cassiers et al. [50,51] occurs upon crystallization. The amorphous titania in interaction with NH_3 are transformed into rutile and the «free» amorphous TiO_2 gives rise to anatase, which is the more stable phase at the nanosized level. Since the crystallinity of anatase increases with temperature, its Raman signature is exalted and rutile is not detected any longer. Another parameter that can be considered to understand the lower activity when the calcination is performed at 300°C, deals with the presence of the amorphous phase, which comprises numerous defects, i.e., impurities, dangling bonds, and microvoids that can behave as recombination centers for the photoinduced electron/hole (e^- /h^+) pairs [45].

In terms of photodegradation efficiency, the mesoporous titania recovered after crystallization under synthetic air (Fig. 4B) follow the same trend than the ones crystallized under nitrogen and exposure to an oxygen flow. Nevertheless, it should be noted that in that case for a given temperature a lower activity is obtained. 65% of methyl orange are degraded within 180 minutes by TiO_2 crystallized under synthetic air against 90% by titania calcined under nitrogen and exposure to an oxygen flow. This difference of behavior can be ascribed to a lower crystallinity of the anatase. Indeed, peaks detected on the XRD pattern are less resolved (Fig. 5Bb) and they have a lower intensity than the ones of the anatase obtained after

calcination under nitrogen followed by exposure to oxygen. In addition, the position of the Eg mode at around 148 cm^{-1} (against 143 cm^{-1}) is consistent with the formation of smaller anatase particles under synthetic air. This difference of crystallinity degree can be attributed to the lower content of oxygen in synthetic air. In fact, the formation and the growth of anatase particles are not favored at low oxygen content [57,58]. However, the shift of the Eg mode from 150 to 148 cm^{-1} (Fig. 2Bc), when the crystallization temperature increases from 300 to 380°C, suggests that larger particles are formed when the temperature is raised. The possible presence of residual organic molecules in the pores, which trap photo-generated electrons at the surface of TiO_2 and prevent the degradation of methyl orange in solution, can also contribute to this lower activity. Indeed, after calcination under air synthetic at 300, 350 and 380°C respectively 8.6, 14.5 and 2.2 % of C still remain in the photocatalyst (Table 2). By contrast, when the crystallization occurs under nitrogen and exposure to an oxygen flow at 300, 350 and 380°C the residual carbon content is evaluated to 8.2% after treatment at 300°C but less than 0.2% after heating at 350 or 380°C (Table 2). The residual carbon contained in the titania calcined under synthetic air is a drawback for the photocatalysis efficiency but it can prevent the pores from collapsing [59].

Looking at the photocatalytic efficiency of the mesoporous TiO_2 crystallized under pure nitrogen, the situation is quite different (Fig. 4C). In that case, rutile is still detected even after calcination at 380°C (Fig. 2Bc). The absence of oxygen during the crystallization, is a drawback for the growth of anatase particles [57,58]. XRD pattern (Fig. 5Bc) and Raman spectra (Fig. 2Bc) support this fact. Comparing with crystallization under oxidizing conditions, less resolved reflections with lower intensity are obtained upon calcination under pure nitrogen. Since after crystallization at 380°C the position of the Eg mode on the Raman spectra varies from 143, 148 and 151 cm^{-1} when nitrogen followed by exposure to oxygen flow, air synthetic and pure nitrogen are used as atmosphere, respectively it can be assume

that the smallest anatase particles are obtained under pure nitrogen. The evolution of the activity as a function of temperature cannot be correlated to the carbon loading in the materials since the carbon content is equal to 8.1, 8.3 and 3.2% for a calcination temperature of 300, 350 and 380°C, respectively. Using photocatalysts crystallized under this atmosphere, the methyl orange degradation is not governed by the anatase particles but by the specific surface area, which decreases from 313 to 150 m²/g when the temperature increases from 300 to 380°C. In fact, the photodegradation rate of the dye follows the same trend than the variation of S_{BET}. This is because a larger surface area provides more active sites for adsorbing methyl orange molecules.

3.2. Influence of the hybrid mesophase treatment under NH_3 atmosphere

Until now, to complete the polycondensation of the titanium precursor, the hybrid mesophase was placed in a well-closed glass vessel during 12 hours. Concentrated aqueous ammonia (28 wt.%) was added below the watch glass without touching the sample. NH_3 pressure is thus not well controlled. To shed some light on the exposition of the hybrid mesophase to ammonia atmosphere on the mesoporous titania properties, we have performed this step under well-defined ammonia pressure.

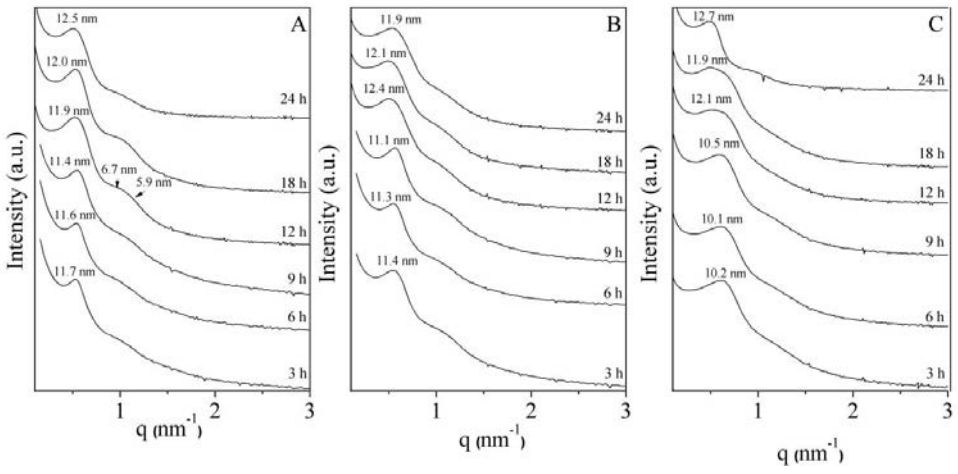


Figure 6 : Evolution of the SAXS pattern as a function of the exposition duration of the hybrid mesophase under ammonia atmosphere for a NH_3 pressure of 0.5 (A), 1.5 (B) and 2.5 bar (C).

As depicted in Figure 6A, whatever the duration, a hexagonal mesopore ordering is obtained when the ammonia pressure is fixed to 0.5 bar. Indeed, three more or less well-resolved reflection peaks can be observed on all samples. As example after 12 hours the peaks corresponding to d-spacings 11.9, 6.7 and 5.9 nm detected on the SAXS pattern can be attributed to (100), (110) and (200) plane reflections that indicate a hexagonal structure with a cell parameter a_0 of 13.7 nm. A slight increase of a_0 from 13.6 to 14.4 nm is noted when the treatment duration under the alkaline atmosphere varies from 3 to 24 hours.

Extracted samples have a type IV isotherm (Fig. 7Aa), characterizing mesoporous materials. Above the relative pressure of 0.5 we can observe a rather H1 hysteresis loop. A slight decrease of the specific surface area accompanied by an increase of both the pore volume and the mesopore diameter from 0.42 to 0.62 cm^3/g and from 9.8 to 10.4 nm, respectively, is noted as a function of time (Table 3). It can also be noted that when the exposure to NH_3 is prolonged the pore size distribution becomes narrower and the dV/dD values increase (Fig. 7Ba), suggesting a better homogeneity of the mesopore diameter. This is also reflecting by the capillary condensation step, which is more abrupt.

If the ammonia pressure is increased, we can notice that all SAXS patterns exhibited the characteristics of a hexagonal 2D structure until 1.5 bar (Fig. 6B). However, the peaks (110) and (200) are barely distinguishable by extending the alkaline treatment, indicating a less ordered channel arrangement. Above 1.5 bar, only short duration (less than 6 hours) can lead to ordered mesopores network. Applying a longer stay under NH_3 atmosphere, only one broad reflection, which position shifts towards higher value with the ammonia pressure, is observed (Fig. 6C). These kinds of patterns indicate that the channels adopt a wormhole-like structure. The position of the peak gives an indication of the average pore-pore distance in the disordered wormhole framework, which lacks long-range crystallographic order.

All the isotherms are type IV, when considering the IUPAC classification (Fig. 7Ab, 7Ac). A H2 type hysteresis loops between the adsorption and desorption curves, encountered for disordered materials with a wormhole structure is observed with the increase of both the ammonia pressure and the treatment duration (Fig. 7Ab, 7Ac).

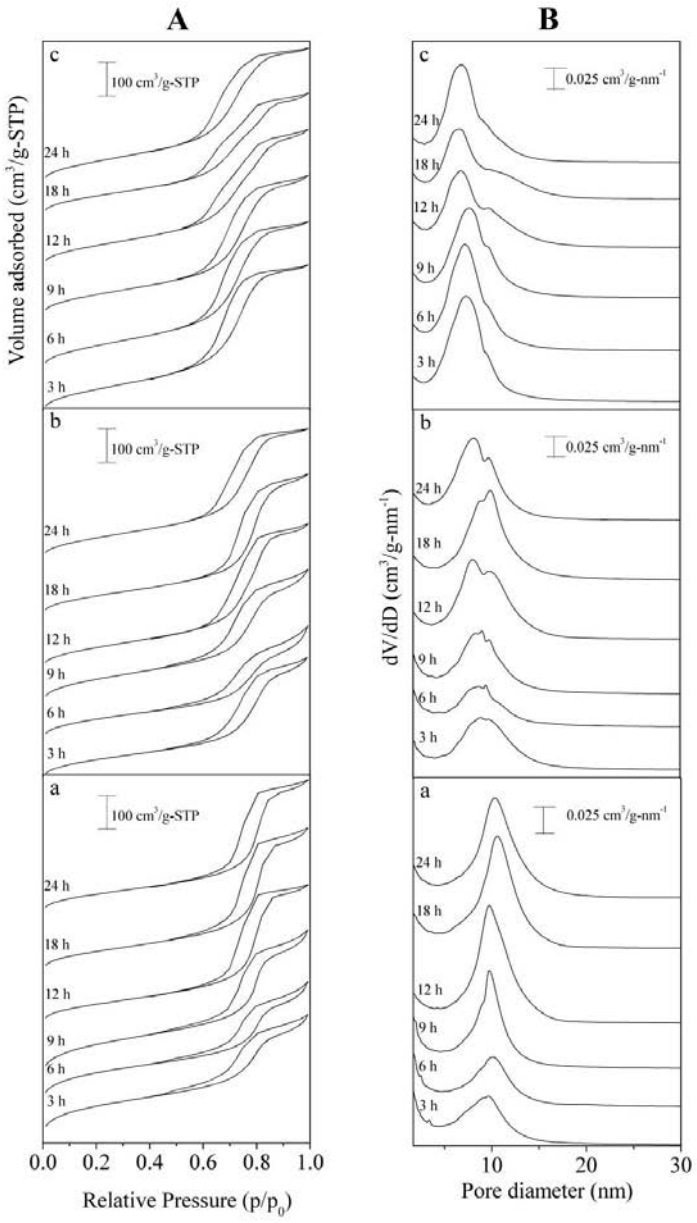


Figure 7 : Nitrogen adsorption-desorption isotherms (A) and mesopores size distributions (B) as a function of the exposition duration of the hybrid mesophase under ammonia atmosphere for a NH_3 pressure of 0.5 (a), 1.5 (b) and 2.5 bar (c).

No significant variations of the specific surface area and of the pore volume are noted when the conditions of exposure under NH_3 atmosphere are modified. They remain in the ranges

300-400 m²/g and 050-0.70 cm^3/g, respectively (Table 3). Surprising, above 0.5 bar, a second component appear in the mesopore size distribution when the pressure or the duration is increased (Fig 7Bb, 7Bc and Table 3).

Table 3 : Structure, repetition distance (d), cell parameter (a_0), specific surface area (S_{BET}), total pore volume (V_P), pore diameter (Ø) and wall thickness (e) of the material obtained after ethanol extraction as a function of both the pressure of ammonia and the duration of the treatment under this pressure.

P_{NH3} (bar)	Duration (h)	Structure	d(nm)	a_0 (nm)	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Ø (nm)	e (nm)
0.5	3	Hexa	11.7	13.6	410	0.42	9.8	3.8
	6	Hexa	11.6	13.4	400	0.42	9.5	3.9
	9	Hexa	11.4	13.1	425	0.55	9.6	3.5
	12	Hexa	11.9	13.7	365	0.65	9.8	3.9
	18	Hexa	12.0	13.9	392	0.66	10.4	3.5
	24	Hexa	12.5	14.4	360	0.62	10.4	4.0
1	3	Hexa	11.0	12.7	312	0.48	8.4	4.3
	6	Hexa	11.0	12.7	355	0.54	8.8	3.9
	9	Hexa	10.7	12.4	377	0.57	8.5	3.9
	12	Hexa	11.5	13.3	350	0.60	7.5-10.3	
	18	Hexa	11.2	12.9	423	0.75	7.5-10.2	
	24	Hexa	11.9	13.7	366	0.60	7.9-9.8	
1.5	3	Hexa	11.4	13.2	305	0.52	9.2	4.0
	6	Hexa	11.3	13.0	335	0.45	9.0	4.0
	9	Hexa	11.1	12.8	380	0.56	8.5-9.9	
	12	Hexa	12.4	14.3	355	0.66	8.2-10.0	
	18	Hexa	12.1	14.0	322	0.65	8.6-9.8	
	24	Hexa	11.9	13.7	340	0.60	8.3-9.9	
2	3	Hexa	11.2	12.9	374	0.68	8.2-9.9	
	6	Hexa	10.0	11.5	390	0.68	7.7-9.4	
	9	Wormhole	10.0		423	0.75	7.7-9.1	
	12	Wormhole	10.5		325	0.47	6.2-9.4	
	18	Wormhole	11.4		346	0.60	6.5-10	
	24	Wormhole	11.4		375	0.65	6.7-9.8	
2.5	3	Hexa	10.2	11.8	415	0.70	7.5-9.6	
	6	Hexa	10.1	11.7	410	0.70	7.7-9.4	
	9	Wormhole	10.5		378	0.65	7.6-9.7	
	12	Wormhole	12.1		380	0.65	6.8-9.8	
	18	Wormhole	11.9		370	0.57	6.8-10.1	
	24	Wormhole	12.7		395	0.65	6.7-9.4	
3	3	Hexa	11.7	13.5	345	0.60	8.8-10.0	
	6	Wormhole	10.2		390	0.67	7.0-9.0	
	9	Wormhole	10.4		375	0.65	7.0-9.6	
	12	Wormhole	10.8		407	0.62	7.5-9.7	
	18	Wormhole	11.7		413	0.63	7.2-10.0	
	24	Wormhole	11.4		360	0.55	7.5-10.0	

As long as the hexagonal mesopore ordering is detected, the wall thickness, calculated by subtracting the mesopore diameter to the cell parameter is constant, around 4 nm, whatever the ammonia pressure of and the duration of the treatment (Table 3).

When titanium isopropoxide $Ti(OiPr)_4$ is used as precursor to synthesize TiO_2 according to the sol-gel process both the hydrolysis and polycondensation reactions occur simultaneously in water [60,61]. These reactions are sensitive to preparation conditions such as the amount of solvent, water, pH and so on. In particular, in strong acidic media or in the presence of polar solvents the process is significantly inhibited. In our synthesis procedure, this allows avoiding the precipitation of the titanium alkoxide prior its interaction with the surfactants. According to Sanchez et al. [62], after the dissolution of $Ti(OiPr)_4$ fast exchange reactions with ethanol (EtOH) and HCl molecules occur, involving the formation of $Ti(OiPr)_{4-x}(OEt)_x$ or $TiCl_{4-x}(OEt)_x$ species or a mixture of both. After polycondensation $TiX_4(OH)_yO_{2-(x+y)/2}$ (X= OiPr or Cl^-) metaloxo condensates are formed. During the synthesis of the mesoporous TiO_2, hydrogen bonding interactions occur between these species and the Pluronic P123 leading to the hybrid mesophases. However, after solvent removal and drying in an oven at 40°C for 12 h, no material can be recovered after ethanol extraction since both the organic and inorganic species are dissolved. This suggests that the condensation of the titanium clusters around the liquid crystal is incomplete likely due to the presence of Cl^-, arising from the acid, at the interface [26]. The presence of chlorine in the hybrid mesophase has been identified in a previous study [63]. This behavior is similar to what it is observed for mesoporous thin film prepared from $TiCl_4$ precursor in the presence of F127 or Brij 58 surfactants after the drying at room temperature [64]. Concerning the preparation of the mesoporous TiO_2, when the hybrid mesophase is placed under the ammonia atmosphere, NH_3 and water adsorb at the titania/surfactant interface and therefore the media become more alkaline enhancing the condensation. NH_3 and Cl^- can also react to form NH_4Cl, by the way the Cl^- ions located at

the interface, which prevent the condensation of the titania clusters, will be moved away from the interface, allowing the polycondensation to go on. NH_4Cl will be removed during the extraction and calcination steps. However, since ammonia is hydrophilic it can also interact with the surfactant head group, disturbing the hydrogen bonding interactions between P123 and the metaloxo condensate. Therefore, when the NH_3 pressure is increased or when the treatment under the ammonia atmosphere is prolonged the channel array can be affected and a wormhole-like mesostucture is obtained, as observed by SAXS analysis. In addition, the channel array can also be disorganized because of the possible interaction between ammonia and titanium. Indeed as mentioned above, electrophilic metals capable of increasing their coordination number can interact with ammonia via the Lewis acid adsorption mechanism. This property has been widely exploited for the deposition of TiO_2 films at low temperature with titanium isopropoxide as a reactant using NH_3 as catalyst [65,66].

In an analog way to what it is reported in the case of mesoporous silica materials [67-69], the slight increase of the mesopore size observed when the alkaline treatment is performed at 0.5 bar can also be explained by a swelling of the channel by NH_3 molecules. For example papers dealing with the characterization of pore systems of mesoporous silicas templated by cetylpyridinium under mild-alkaline condition, Yuan et al. explained that due to its volatility, ammonia molecules should penetrate inside the nanochannels more easily than water, leading to the pore size expansion [67,68]. In the same articles, the authors consider a decomposition of the surfactant after hydrothermal treatment to justify the bimodality detected after this step. Here, since no heating treatment is performed at this stage, such phenomenon cannot be taken into account to explain the second component observed in the mesopore size distributions with the increase of the ammonia pressure. Since the two maxima are very closed to each other, only one inflection point, related to the capillary condensation step, is detected on the isotherm. We can assume that this dual porosity is rather a consequence of the diffusion of the

ammonia molecules, which provoke a heterogeneous size expansion of the cylinders of the H_1 liquid crystal.

To evaluate the photocatalytic efficiency of the mesoporous titania for the photodegradation of methyl orange, the samples treated at different NH_3 pressures (0.5, 1, 1.5 and 2 bars) during 6 hours, have been calcined at 380°C under synthetic air. From the results above these crystallization conditions seem to be a good compromise between maintaining the mesostucture and the photodegradation efficiency. The photocatalytic degradation of methyl orange using the crystallized catalysts is displayed in Figure 8.

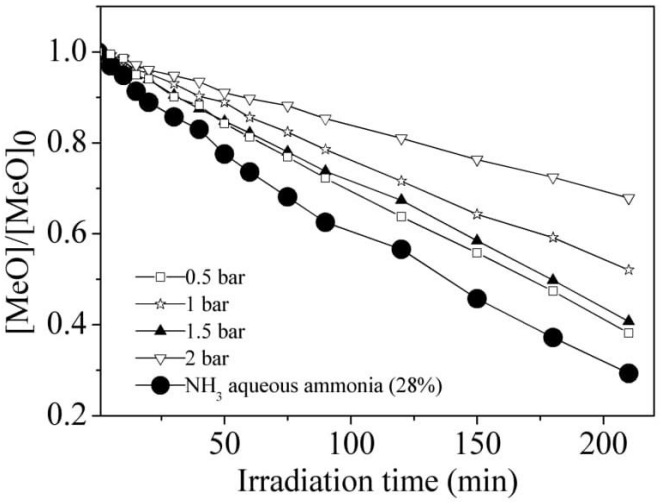


Figure 8 : Change in the concentration of methyl orange as a function of the time of irradiation for titania crystallized at 380°C under synthetic air. Prior to extraction and calcination, the hybrid mesophase has been exposed to various ammonia pressures during 6 hours.

The photodegradation rate decreases with the NH_3 pressure applied during the polycondensation step. Since all the calcined materials have specific surface area in the same range of order, around 250 m^2/g, this is not the main parameter that affects the photocatalytic activity. However, when the ammonia pressure at which the hybrid mesophase is exposed increases, a decrease of the band gap of the calcined material from 2.9 to 2.7 eV is noted (Fig. 9A). The band gap energies have been determined from the UV spectra according to a method

previously described [63]. From Table 4 it can also be seen that whatever the NH_3 pressure, applied during the treatment of the hybrid mesophase, the amounts of nitrogen and carbon in the calcined mesoporous titania are almost constant to 1.5 and 1.4%, respectively.

Table 4: % of N and % of C present in the hybrid mesophase and in the TiO_2 materials after solvent extraction and calcination at 380°C under synthetic air.

	Hybrid mesophase		Calcined TiO_2	
P NH_3 (bar)	% N	% C	% N	% C
0.5	5.3	22.8	1.6	1.6
1.0	5.2	22.9	1.5	1.4
1.5	5.5	24.6	1.7	1.3
2.0	5.6	22.0	1.5	1.5
2.5	6.0	21.0	1.6	1.4

The variations of band gap and of the photodegradation efficiency cannot thus be relied to a doping of the TiO_2 by these elements as reported in literature [70], for example when powder TiO_2 is treating in a NH_3 gas flow. In that case, N-doping induces oxygen vacancies and contributes to the absorption as well as photoactivity in the visible region. It is also reported that modified N doped TiO_2 such as C-N-TiO_2, usually shows favorable effects for improving the vis-photocatalytic activity compared to N-doped TiO_2 [70]. However, even if we cannot completely exclude that in our study such a phenomenon occurs, the constant values of the nitrogen and carbon contents in the TiO_2 materials used for the photodegradation experiments indicate that this is not the main factor explaining both the decrease of the band gap energy (Fig. 9A) and of the photodegradation efficiency (Fig. 8). In addition, here, when the ammonia pressure at which the hybrid mesophase is exposed increases, a decrease of anatase crystallinity is observed (Fig. 9B). Indeed, in the bare TiO_2 material recovered after solvent extraction and calcination under synthetic air, peaks characteristic of anatase are less intense when the hybrid mesophase has been submitted to a higher ammonia pressure. Meantime on the Raman spectra, besides the vibration of anatase the combination band, the E_g and A_{1g} of rutile [39] appear at around 251, 435 and 613 cm^{-1} (Fig. 9C), respectively. Therefore, both the

decay of the photodegradation efficiency and of the band gap energy can be related to the presence of rutile. With increasing, the NH_3 pressure at which the hybrid mesophase is exposed more and more NH_3 molecules are likely adsorbed at the surface of the amorphous titania and upon crystallization the later transformed into rutile and as a consequence less «free» amorphous TiO_2 are available to give rise to anatase. This fact is supported by the increase of the nitrogen content in the hybrid mesophase from 5.3 to 6 %, when the ammonia pressure varies from 0.5 to 2.5 bar.

It should be also noted that a higher photodegradation efficiency is obtained for the photocatalysts crystallized under the same conditions but for which the hybrid mesophase has been exposed to an ammonia atmosphere arising from concentrated aqueous ammonia (28 wt.%). For this TiO_2 material Raman spectroscopy does not show trace of rutile (Fig. 2Bb). Since in that case the hybrid mesophase is not submitted to an ammonia flow, probably less interaction between NH_3 and amorphous titania occurs.

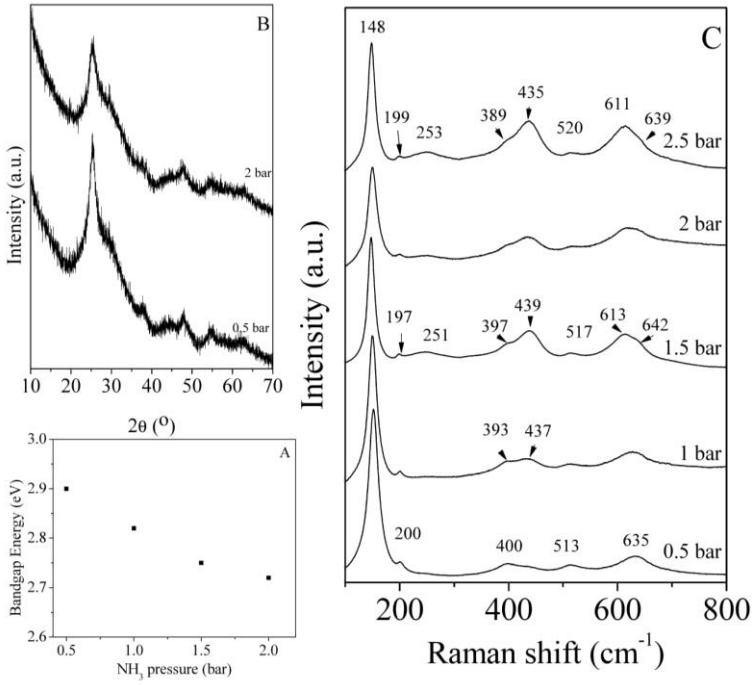


Figure 9 : Band gap energy (A), XRD patterns (B) and Raman spectra (C) of titania crystallized at 380°C under synthetic air. Prior to extraction and calcination, the hybrid mesophase has been exposed to various ammonia pressures during 6 hours.

4. Conclusions

In this study we have investigated the crystallization conditions of amorphous TiO_2 on the properties of the final photocatalyst. Prior to calcination, the organic compounds have been removed by ethanol extraction. From the elementary analysis, it is found that around 19% of carbon originally contained in the hybrid mesophase still remain in the material after ethanol extraction. Nitrogen is also detected both in the hybrid mesophase and in the extracted TiO_2. Since, the surfactant, the solvent and the titanium precursor content no nitrogen atoms, its origin arises from ammonia, which can adsorb at the surface of titania through Lewis acid adsorption mechanism. This interaction between amorphous titania and NH_3 promote the formation of rutile, which coexists with anatase at 300°C. Whatever the atmosphere and the temperature SAXS show the presence of a mesopore ordering. However when the heat treatment is performed under nitrogen followed by an exposure to oxygen flow the textural properties suggest that the mesostucture collapses with the increasing crystallization temperature. Such a phenomenon does not occur under synthetic air. Under oxidizing atmosphere, thanks to an enhancement of crystallinity and to a growth of the anatase particles, the rate of methyl orange degradation increased with the temperature at which the photocatalyst is crystallized. By contrast, under pure nitrogen transformation, amorphous TiO_2 into anatase is not favored and the efficiency follows the same evolution than the specific surface area of the material since large surface area provides more active sites for adsorbing dye molecules. The optimum crystallization conditions seem to be 380°C under synthetic air.

In a second part, we have shed some lights on the influence of the treatment of the hybrid mesophase under ammonia atmosphere, performed prior extraction and crystallization. With increasing NH_3 pressure or the duration of this treatment, interactions between ammonia and titania but also with the surfactant head group disturb the ones between P123 and titanium

precursor. By this way a wormhole like structure is obtained. The amorphous TiO_2-NH_3 interactions are also responsible for the promotion of the rutile. So, when calcined under synthetic air at 380°C, after exposure of the hybrid mesophase at high ammonia pressure or for long time, less amorphous TiO_2 is available to be transformed into anatase. Consequently, the final photocatalysts are less efficient for the photodegradation of methyl orange.

References

[1] M. Hoffmann, S.Martin, W. Choi, D. Bahnemann Chem. Rev. 95 (1995) 69-96.

[2] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates Chem. Rev. 95 (1995) 735-758.

[3] M. Fox, M. Dulay Chem. Rev. 93 (1993) 341-357.

[4] X. Chen, S.S. Mao Chem. Rev. 107 (2007) 2891-2959.

[5] K.I. Hadjiivanov, D.G. Klissurski Chem. Soc. Rev. 25 (1996) 61-69.

[6] D.A. Panayotov, J.R. Morris Surf. Sci. Rep. 71 (2016) 77-271.

[7] J. Li, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, H. Zhu, X. Gao J. Mol. Catal. A : Chem. 261 (2007) 131-138.

[8] M. Yin, Z. Li, J. Kou, Z. Zhou Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 8361-8366.

[9] P. Castillo-Villalón, J. Ramírez J. Catal. 268 (2009) 39-48.

[10] Y. Jiang, W. Tang, J. Gao, L. Zhou, Y. He Enzyme Microb. Technol. 55 (2014) 1-5.

[11] J. Wei, Z.T. Jiang, S. Jiang, R. Li, J. Tan J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 36 (2013) 1616-1630.

[12] S. Rasalingam, C.M. Wu, R.T. Koodali ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 4368-4380.

[13] R. Zhang, A.A. Elzatahry, S.S. Al-Deyab Nano Today 7 (2012) 344-366.

[14] W. Li, Z. Wu, J. Wang, A.A. Elzatahry, D. Zhao Chem. Mater. 26 (2014) 287-298

[15] S. Bagheri, Z.A.M. Hir, A.T. Yousefi, S.B.A. Hamid Microporous Mesoporous Mater. 218 (2015) 206-222.

[16] T. Kimura Chem. Rec. 16 (2016) 445-457.

[17] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann J. Mater. Chem. 21 (2011) 11686-11707.

[18] K. Zimny, J. Ghanbaja, C. Carteret, M.J. Stébé New J. Chem. 34 (2010) 2113-2117.

[18] J. Veliscek-Carolan, R. Knott, T. Hanley J. Phys. Chem. C 119 (2015) 7172-7183.

[20] A. Lannoy, R. Bleta, C. Machut, E Monflier, A. Ponchel, RSC. Adv. 4 (2014) 4061-4070.

[21] S. Cao, Y. Zhao, T. Qu, P. Wang, S. Guan, Y. Xu, F. Rao, Y. Li, A. Chen, T. Lyoda RSC Adv. 6 (2016) 55834-55841.

[22] J. Lee, M.C. Orilall, S. C. Warren, M. Kampermann, F.J. Disalvo, U. Wiesner Nat. Mater. 7 (2008) 222-228.

[23] P. Preethi, M.P. Padmapriya, B. Abarna, G.R. Rajarajeswari, RSC. Adv. 7 (2017) 10081-10091.

[24] D. Nguyen, W. Wang, H. Long, H. Ru Front. Mater. Sci. 10 (2016) 405-412.

[25] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky Nature 396 (1998) 152-155.

[26] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky Chem. Mater. 11 (1999) 2813-2826.

[27] B. Tian, X. Liu, B. Tu, C. Yu, J. Fan, L. Wang, S. Xie, G.D Stucky, D. Zhao Nature Mater. 2 (2003) 159-163.

[28] B.Tian, H. Yang, X. Liu, S. Xie, C.Yu, J. Fan, B. Tu, D. Zhao Chem. Commun. 17(2002) 1824-1825.

[29] H. Li, J.L. Shi, J. Liang, X. Li, L. Li, M. Ruan Mater. Lett. 62 (2008) 1410-1413.

[30] D.T. On, Langmuir 15 (1999) 8561-8564.

[31] K. Zimny, C. Carteret, M.J. Stébé, J.L. Blin J. Phys. Chem. C 116 (2012) 6585-6594.

[32] Naboulsi, B. Lebeau, L. Michelin, C. Carteret, L. Vidal, M. Bonne, M.J. J.L. Blin, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 3113-3122.

[33] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380.

[34] J.L. Blin, M.J. Stébé, T. Roques-Carmes, Colloids Surf. A 407 (2012) 177-185.

[35] Z.W. Seh, S. Liu, M. Low, S.Y. Zhang, Z. Liu, A. Mlayah, M.Y. Han, Adv. Mater. 24 (2012) 2310-2314.

[36] B. Luo, Z. Li, Y. Xu, RSC Adv. 5 (2015) 105999-106004.

[37] K.S.W. Sing, D. H. Everett, R. A. W Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, IUPAC, Pure and Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.

[38] S. Kelly, F.H. Pollak, M. Tomkiewicz, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 2730-2734.

[39] A. Mattsson, L. Österlund, Phys. Chem. C 114 (2010) 14121-14132.

[40] H.P. Klug, L.E. Alexander in X-ray Diffraction Procedures, Wiley (Eds), New York, 1954, ch. 9.

[41] W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) 912-916.

[42] A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, F. Villain, E. Tronc, J.P. Jolivet, J. Mater. Chem. 13 (2003) 877-882.

[43] D.S. Kim, S.J. Han, S.Y. Kwak, J. Colloid Interface Sci. 316 (2007) 85-91.

[44] V.F. Stone Jr, R.J. Davis, Chem. Mater. 10 (1998) 1468-1474.

[45] B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 3746-3752.

[46] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 33-177.

[47] H. Zhang, J.F. Banfield, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3481-3487.

[48] A.A. Gribb, J.F. Banfield, Am. Mineral. 82 (1997) 717-728.

[49] A. Feldhoff, C. Mendive, T. Bredow, D. Bahnemann, ChemPhysChem 8 (2007)805-809.

[50] K. Cassiers, T. Linssen, V. Meynen, P. Van Der Voort, P. Cool, E.F. Vansant, Chem. Commun, 10 (2003) 1178-1179.

[51] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, Y.Q. Bai, H.Y. Zhu, P. Cool, E.F. Vansant, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 3713-3721.

[52] G. Tian, H. Fu, L. Jing, B. Xin, K. Pan, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 3083-3089.

[53] W. Zhou, F. Sun, K. Pan, G. Tian, B. Jiang, Z. Ren, C. Tian, H. Fu, Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 1922.1930.

[54] X. Pan, X. Ma, J. Solid State Chem. 177 (2004) 4098-4103.

[55] I.C. Kang, Q. Zhang, J. Kano, S. Yin, T. Sato, F. Saito, J. Photochem. Photobiol., A 189 (2007) 232-238.

[56] G. Liu, F. Li, Z. Chen, C.Q. Lu, H.M. Cheng, J. Solid State Chem. 179 (2006) 331-335.

[57] V.M. Kalygina, I.M. Egorova, V.A. Novikov, I.A. Prudaev, O.P. Tolbanov, semiconductors 50 (2016) 1156-1162.

[58] R. Pandian, G. Natarajan, S. Rajagopalan, M. Kamruddin, A.K. Tyagi, Appl. Phys. A 116 (2014) 1905-1913.

[59] J. Tang, Y. Wu, E.W. McFarland, G.D. Stucky, Chem. Commun, 14 (2004) 1670-1671.

[60] K. Terabe, K. Kato, H. Miyazaki, S. Yamaguchi, A. Imai, Y. Iguchi, J. Mater. Sci. 29 (1994) 1617-1622.

[61] B.E. Yoldas, J. Mater. Sci. 21 (1986) 1087-1092.

[62] G.J. De A. A. Soller-Illia, C. Sanchez, New. J. Chem. 24 (2000) 493-499.

[63] K. Assaker, B. Lebeau, L. Michelin, P. Gaudin, C. Carteret, L. Vidal, M. Bonne, J.L. Blin, J. Alloys Compd. 649 (2015) 1-10.

[64] D. Grosso, G.J. De A. A. Soller-Illia; F. Babonneau, C. Sanchez, P.A. Albouy, A. Brunet-Bruneeau, A. R. Balkenade, Adv. Mater. 13 (2001) 1085-1090.

[65] S.H. Jung, S.W. Kang, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 3147-3152.

[66] X. Song, C. G. Takoudis, J. Vac.Sci. Technol. A. 25 (2007) 360-367.

[67] Z.Y. Yuan, J.L. Blin, B.L. Su, Chem. Commun, 5 (2002) 504-505.

[68] Z.Y. Yuan, B.L. Su, Colloids Surf. A 241 (2004) 95-102.

[69] R. Xing, S.E. Rankin, Microporous Mesoporous Mater. 108 (2008) 65-76.

[70] J. Zhang, Y. Wu, M. Xing, S.A.K. Leghari, S. Sajjad, Energy Environ. Sci. 3 (2010) 715-726.

III.2. Oxyde de titane méso-mésoporeux

ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES

Research Article

www.acsami.org

Insights into the Formation and Properties of Templated Dual Mesoporous Titania with Enhanced Photocatalytic Activity

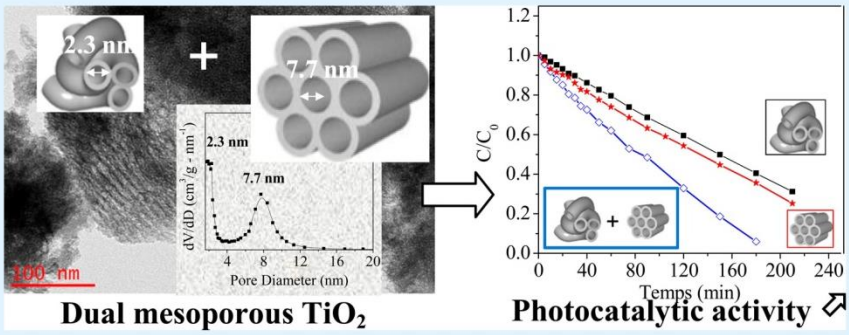
Issam Naboulsi,[†] Bénédicte Lebeau,*[,‡] Laure Michelin,[‡] Cédric Carteret,[§] Loic Vidal,[‡] Magali Bonne,[‡] and Jean-Luc Blin*[,†]

[†]Université de Lorraine/CNRS, SRSMC, UMR7565, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

[‡]Université de Haute Alsace (UHA)/CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR7361, F-68093 Mulhouse Cedex, France

[§]Université de Lorraine/CNRS, LCPME, UMR7564, F-54600 Villers-lès-Nancy, France

Supporting Information



ABSTRACT: The one pot synthesis of dual mesoporous titania (2.3 and 7.7 nm) has been achieved from a mixture of fluorinated and Pluronic surfactants. The small and large mesopore networks are templated, respectively, by a fluorinated-rich liquid crystal and a Pluronic-rich liquid crystal, which are in equilibrium. After calcination at 350 °C, the amorphous walls are transformed into semicrystalline anatase preserving the mesoporous structure. Results concerning the photodegradation of methyl orange using the calcined photocatalysts highlight that the kinetic rate constant (k) determined for the dual mesoporous titania is 2.6 times higher than the k value obtained for the monomodal ones.

KEYWORDS: *titania, dual mesoporosity, nanosized walls, surfactant mixture, liquid crystals*

1. INTRODUCTION

Titania is a semiconductor widely used for its photocatalytic properties but also as a catalyst or as a promoter or carrier for metals and their complexes.[1−4] For example, titanium dioxide is the most commonly used catalyst support for gold based catalysis, since it allows controlling both the size and the shape of the deposited Au nanoparticles.[5] It also enhances the hydrodesulfurization (HDS) of transition metal sulfides (TMS) by transferring electronic density toward the TMS.[6] However, the low specific surface area of conventional titania limits the loading of the adsorbed active species, involving a low catalytic efficiency.[7] The photocatalytic properties of TiO_2 are due to the fact that, when the photon energy of incident light is larger than the band gap of the TiO_2 particles, electrons and holes are generated in the conduction and valence bands, respectively, and migrate to the TiO_2 particle surface.[8] The activity of TiO_2 depends on several parameters such as its crystallographic structure and the particles' size and porosity.[9−11] Since photocatalysis and catalysis are surface processes, a huge literature is devoted to the control of the titania's properties to enhance its activity.[12−17] Among the different characteristics, many efforts are focused on the increase of the specific surface area. To reach this goal, TiO_2 can be dispersed onto a porous support with very high surface area such as ordered mesoporous silica and, in that case, the photocatalytic activity of the supported TiO_2 can be considerably superior to that of the powdered TiO_2 particles.[18−22] For example, we have reported the preparation of TiO_2−SiO_2 nanocomposites by the postsynthesis impregnation of a titanium precursor onto SBA-15 silica matrixes and subsequent thermal treatment at 400 °C in air.[22] The photoactivity of the prepared materials was evaluated by following the degradation of methyl orange in water under UV irradiation. Results showed that the methyl orange degradation rate in the presence of the composites containing 28 and 44 wt % crystallized anatase was similar to the one in the presence of commercial fully crystallized

Received: October 18, 2016
Accepted: December 29, 2016
Published: December 29, 2016

ACS Publications © 2016 American Chemical Society

DOI: 10.1021/acsami.6b13269
ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 3113−3122

anatase.[22] Another approach consists of synthesizing pure mesoporous titania.[15−17] In that case, thanks to the higher surface area, the access to the active sites is favored[19] and as a consequence the photoactivity efficiency is enhanced. In addition, the continuous particle framework of mesoporous TiO_2 may also be beneficial compared to separate individual nanoparticles, in particular for catalyst recovery and to avoid the toxicity related with the release of nanosized crystalline particles. Mesoporous titania can be obtained through either hard or soft templating methods. In the case of the hard templating pathway,[15−17,23−26] TiO_2 is the replica of a mold such as ordered mesoporous silica. The main advantage is that the crystallization step to get anatase, which is the most active phase for photocatalysis, can be performed at high temperature, since the mold prevents collapse of the mesostructure. Therefore, a beneficial effect on the photocatalyst efficiency is noted.[24] However, this procedure is time-consuming and non-eco-friendly (it usually requires hydrofluoric acid to remove the hard template) and it is quite difficult to completely fulfill the mesopores of the hard template with the titania precursor. The soft templating route[15−17,23,27−31] is based on the coassembly of the titania precursor and surfactant, as made for the synthesis of ordered mesoporous silica. Nevertheless, the main difficulty is to control the alkoxide precursor hydrolysis and condensation that are much faster than for silicon. To reach this goal, different strategies have been developed, and for example, this control can be achieved by the use of mixed inorganic precursor or hydrolysis controlling agents, such as acetylacetone or hydrogen peroxide.[27−29] However, one main drawback still persists. It concerns the limitation of the crystallization temperature around 400 °C, which is far under the required temperature (550 °C) to completely transform amorphous TiO_2 into anatase. Because of the important role of titania in catalysis and photocatalysis, as reminded above, up to now many efforts are still devoted to the synthesis of mesoporous titania with enhanced efficiency.[32−34] Besides the control of the specific surface area, another trend to improve the performances of the mesoporous TiO_2 catalysts deals with the introduction of a second level of porosity. Indeed, the hierarchal combination of pores can reduce transport limitations and blockage, resulting in higher activities and better control over selectivity.[35] For example, Yuan et al. shows that, thanks to this property, Pd/Al_2O_3 catalyst with a macro-mesoporous network exhibits higher activity and hydrogenation selectivity than the commercial catalyst.[36] If in literature hierarchical macro-mesoporous titania have also been obtained by using different strategies[37−41] such as the combination of particle agglomeration and the sol−gel process,[37] or by polymer-induced phase separation[38] to create the macropore network, few reports deal with meso-mesoporous TiO_2 catalysts,[42−46] and to the best of our knowledge, none of them talk about the soft templating pathway by using surfactant mixtures as a template. Indeed, Lee et al. have reported the synthesis of bimodal mesoporous titania (first pore size ≈ 4−5 nm and second one ≈ 50 nm) through the replication of citric acid-templated mesoporous silica, composed of a silica-nanosphere framework.[42] Zhao et al. used hexagonal anatase TiO_2−SiO_2 nanocomposites as a precursor to give birth to the second mesopore networks via an etching method. The pore size distribution shows two peaks at 2.5 nm (secondary network) and at 4.5 nm (primary network).[43] Bimodal porous titania with small mesopores in the range 2−30 nm and large macro-mesopores between 50 and 80 nm have been obtained by Chen et al. from an ilmenite ($FeTiO_3$) precursor.[44] The formation of the bimodal titania from $FeTiO_3$ implies different steps: ball milling of the precursor with activated carbon, annealing, leaching by acid, and finally calcination in air. Zhang et al.[45] used a mixture of polyethylene glycol and P123 to prepare mesoporous titania with two mesopore sizes (5.5 and 8.7 nm). The obtained mesoporous materials exhibit a low specific surface area around 80 m^2/g, and taking into account the error on the measurement, no significant variation is detected between materials prepared from the pure PEG 6000, the pure P123, and the P123/PEG600 mixture. The same trend is noted concerning the particle's size. In addition, the mesoporosity does not arise from a template effect, but it is rather due to the calcination process and that it can be attributed to an interparticular porosity. More recently using a multitemplating approach based on a solo nonionic surfactant P123 and peroxotitanic acid, Ru et al. have prepared bimodal meso-mesoporous titania.[46] The authors assume that under their conditions at high concentration some P123 micelles coalesce. These coalesced micelles are responsible for the formation of the larger mesopore size. As a result, the recovered porous TiO_2 exhibits two mesopores sizes. The first one at around 7 nm arises from the P123 micelles, and the second one at higher values (between 10 and 16 nm, depending on the synthesis conditions) is due to the coalesced micelles.[46] However, no detailed investigation has been performed to support this mechanism. In addition, the pore size distributions are very broad and the two maxima clearly appear only when the BJH method is applied on the desorption branch of the isotherm.

A versatile method to get meso-mesoporous materials consists of using surfactant mixtures.[47−52] In particular, thanks to the difference in polarity between the hydrocarbon and fluorocarbon, chain mixtures of hydrogenated and fluorinated surfactants are well adapted for the synthesis of such materials and this methodology has been applied to the preparation of meso-mesoporous silica.[50−52] Here, we combined this approach with the synthesis route that our group has developed for the synthesis of ordered mesoporous titania with a semicrystalline framework[53,54] to design dual mesoporous titania templated by polyoxyethylene fluoroalkyl ether $[R^F_8(EO)_9]$/P123 mixtures. After surfactant removal, the recovered porous materials were completely characterized by SAXS, TEM, DRX, manometry nitrogen adsorption/desorption, ATG, and UV. The beneficial effect of the presence of the two mesopores for photocatalysis has been demonstrated by evaluating the capacity of the obtained materials to photodegrade the methyl orange.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials Preparation. Mesoporous TiO_2 have been synthesized using mixtures of $R^F_8(EO)_9$ and P123 as templates via the sol−gel method combining the approaches developed by our group to prepare dual mesoporous silica materials[52] and ordered mesoporous TiO_2 with semicrystalline walls.[53,54] Samples are designed as Px/F100 − x, where x is the weight content in percent of Pluronic in the surfactant mixture. To transform the amorphous walls into semicrystalline anatase particles, a calcination was carried out at 350 °C for 1 h under oxygen. To reach this temperature, samples have been heated at 1 °C/min under nitrogen with a temperature level of 1 h at 150 °C.

2.2. Characterization. After synthesis, the dual mesoporous titania have been characterized by SAXS, TEM, DRX, manometry nitrogen adsorption/desorption, ATG, and UV. Detailed techniques

DOI: 10.1021/acsami.6b13269
ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 3113−3122

about the equipment used and analysis procedures are given in refs 54−56.

The photocatalytic efficiency of the obtained titanium oxides has been estimated according to a methodology that we have previously reported.[57]

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Evidence of the Coexistence of the Two Mesopore Networks. After extraction of the surfactant, the SAXS pattern (Figure 1A) of the material prepared with the pure $R^F_8(EO)_9$ is characteristic of a wormhole-like structure, since only one broad reflection is observed at 5 nm (Figure 1A). Even if there is no pore ordering, this kind of pattern indicates that the channels have a regular size. The position of the peak gives an indication of the average pore−pore distance in the disordered wormhole framework, which lacks long-range crystallographic order. By contrast, the peaks corresponding to *d*-spacings of 10.8 and 6.3 nm (Figure 1A) detected on the SAXS pattern of the materials templated by the pure P123 copolymer can be attributed to (100) and (110) plane reflections that indicate a hexagonal mesopore ordering with a cell parameter a_0 of 12.5 nm ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$). Looking at the SAXS patterns of the materials prepared from the $R^F_8(EO)_9$/P123 mixtures, besides the peak corresponding to a *d*-spacing of 5.4 nm, a supplementary reflection corresponding to a *d*-spacing of 14.3 nm appears when the P123/$R^F_8(EO)_9$ weight ratio reaches 20/80. This indicates the presence of a second mesopore network. Increasing the Pluronic content, the intensity of this reflection also increases, while the one corresponding to a *d*-spacing of 5.4 nm decreases. For P40/F60, a third reflection corresponding to a *d*-spacing of about 7 nm appears and its relative position with respect to the first one characterizes a hexagonal channel array. Thus, a hexagonal network of large pores, characterized by a *d*-spacing of 14.3 nm, coexists with a smaller disordered pore network (*d*-spacing of 5.4 nm for the (100) plane reflection). Beyond 60 wt % P123 in the surfactant mixture, the small mesopores are not clearly observed by SAXS.

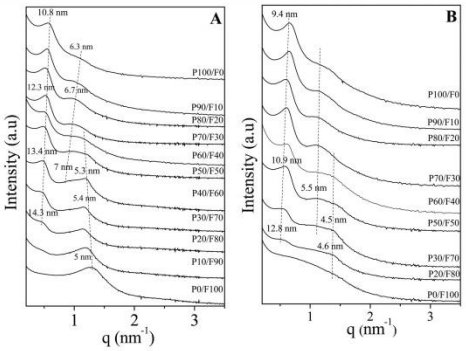


Figure 1. SAXS pattern of the porous TiO_2 after extraction of the surfactants (A) and extraction followed by calcination at 350 °C (B).

After calcination at 350 °C, the same trend can be drawn from Figure 1B. However, we can note that the small mesopore network is damaged by the calcination process, whereas the larger one is not significantly affected. Indeed, while no important modification in the pattern is noted for the TiO_2 material arising from the pure P123, on the one of P0/F100, the broad peak is less resolved, suggesting the beginning of the pore collapse. For both materials, the pore arrangement is confirmed by the TEM images depicted in Figure 2. Indeed, photos of P100/F0 show the hexagonal stacking of the channels or the honeycomb structure, whereas for P0/F100 only disordered pores are present (Figure 2A). Even after calcination, as shown by Figures 1B and 2, the coexistence of the two networks is still maintained when porous titania are synthesized from the $R^F_8(EO)_9$/P123 mixtures (Figure 2A and C). In addition, from the lower resolution TEM images depicted in Figure S1, the particle's size has been evaluated to 220, 211, 237, 176, and 330 nm for P100F0, P70F30, P50F50, P30F70, and P0F100, respectively. From the TEM images, the average sizes of the small and large domains have also been evaluated to 40 and 54 nm, respectively.

Nevertheless, a slight contraction of both channel arrays is noted. For example, the *d*-spacing values of the large and small mesopores vary from 13.8 and 5.4 nm to 10.9 and 4.5 nm, respectively, after calcination of the materials prepared with a P123/$R^F_8(EO)_9$ weight ratio of 30/70. This phenomenon can be attributed to a condensation of the Ti−OH groups but also to the crystallization of the walls. Indeed, for all samples, the presence of nanosized crystallite domains is observed by TEM in dark field (Figure 2B).

Except for the nitrogen adsorption desorption isotherm of TiO_2 prepared from the pure fluorinated surfactant, which is between type I and type IV, all other extracted samples have a type IV isotherm (Figure 3A), characterizing mesoporous materials according to the IUPAC classification.[58] The isotherm of P0/F100 suggests a supermicroporous material with a mesopore size around 1.8 nm in Figure 4A. It is interesting to note that reaching a P123/$R^F_8(EO)_9$ weight ratio of 20/80, two inflection points at relative pressure $p/p_0 = 0.3$ and $p/p_0 = 0.7$−0.8 are detected on the adsorption branch of the isotherm (Figure 3A). Since the pore diameter is related to the relative pressure via Kelvin's equation, this reflects the presence of mesopores with two different diameters. The higher the relative pressure at which the capillary condensation occurs, the higher the mesopore size. When the proportion of P123 in the surfactant mixture is raised, the inflection point at $p/p_0 = 0.3$ gradually disappears (Figure 3A). Thus, in the material, the smaller mesopore network becomes a minority. The dual mesoporosity is confirmed by the mesopore size distribution displayed in Figure 4A. In fact, from P30/F70 to P80/F20, two maxima at around 2.3 and 9.7 nm are clearly observed (Figure 4A). In addition, the ratio between the two mesopore populations is progressively reversed as the Pluronic weight percent in the surfactant mixture increases. At low P123/$R^F_8(EO)_9$ weight ratio, the small mesopores predominate while the opposite tendency is noted at high P123 content (Figure 4A). After calcination at 350 °C, the porous materials behave in a similar way (Figures 3B and 4B). However, shrinkage of the mesopore occurs and the diameter of the small and large mesopores changes from 2.3 and 7.7 nm to 1.8−2 and 7.7 nm (Table 1). From Table 1, it can also be noted that, upon calcination, both the specific surface area and the mesopore volume decrease. It should also be outlined that, with the increase of the P123/$R^F_8(EO)_9$ weight ratio, the total pore volume is enhanced. For example, V_p is changed from 0.16 to 0.5 cm^3/g and from 0.19 to 0.42 cm^3/g when the P123/$R^F_8(EO)_9$ weight ratio is varied from 20/80 to 90/10 after extraction and extraction followed by calcination, respectively. It is also worth noting that for P30/F70, P50F50, P70/F30, and P80/F20 materials after extraction and extraction followed by

DOI: 10.1021/acsami.6b13269
ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 3113−3122

ACS Applied Materials & Interfaces Research Article

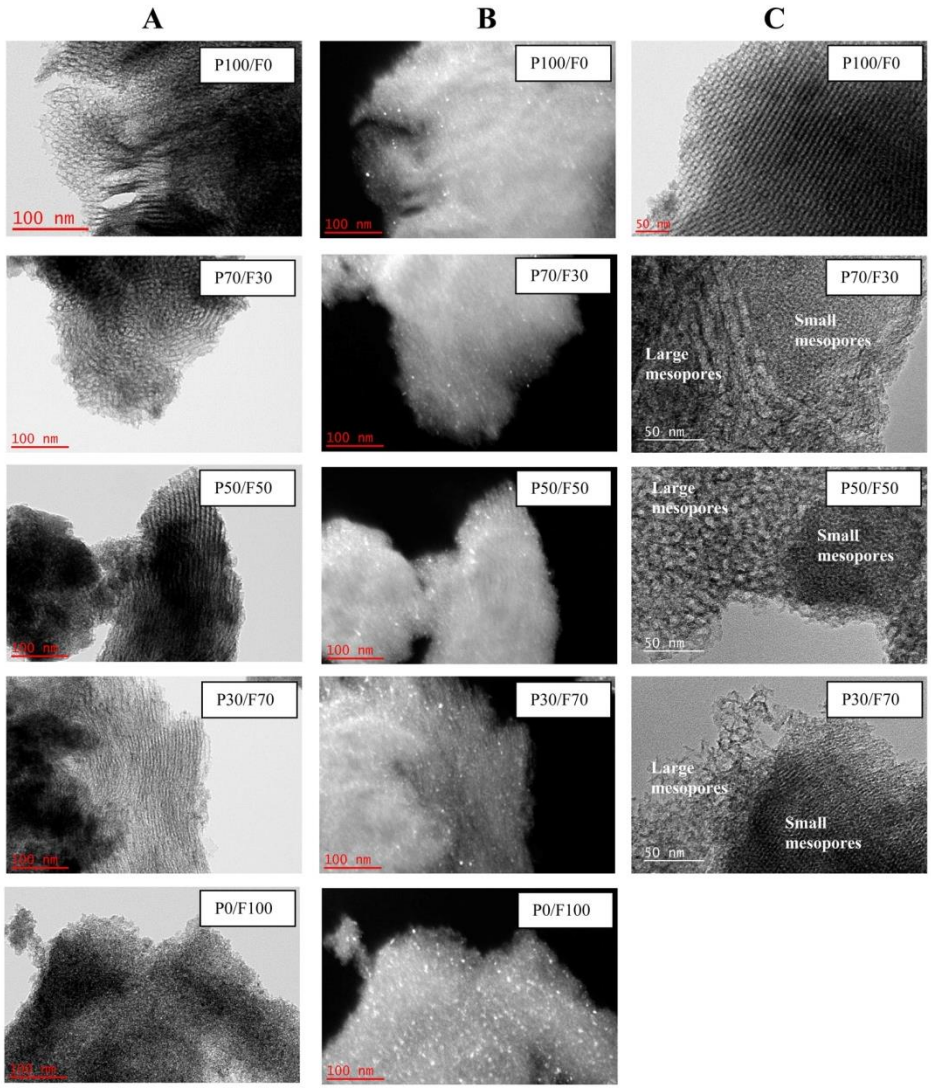


Figure 2. Representative TEM images of the porous TiO_2 synthesized from $R^F_8(EO)_9$/P123 mixtures after extraction followed by calcination at 350 °C: (A) TEM images; (B) TEM in dark field; (C) high magnification.

calcination and for P100/F0 material after extraction the shape of the hysteresis at the desorption in the larger mesopores clearly characterizes a catastrophic desorption of nitrogen at p/p_0 of about 0.5, indicating pores with bottlenecks. For the extracted P100/F0 material, the presence of residual surfactant in mesopores after ethanol extraction can explain this phenomenon. Concerning materials obtained from a mixture of surfactant P123/$R^F_8(EO)_9$, the pore deformations can result from defaults in the P123 liquid crystals due to the presence of $R^F_8(EO)_9$ surfactant molecules. In a general way, the specific surface area values are high and they slightly decrease when the P123 content is increased (Table 1).

To explain the formation of these dual-mesoporous materials, we should have a look at the $R^F_8(EO)_9$/P123/water phase diagram. In a previous study dealing with the preparation of hierarchical silica materials,[52] we reported that the liquid crystal domain is mainly composed of a biphasic mixture of one fluorocarbon-rich H_1^F in equilibrium with one Pluronic-rich H_1^P hexagonal phase. Here, according to the procedure developed for the synthesis of monomodal mesoporous TiO_2,[53,54] to achieve the one pot preparation of the dual mesoporous titania, the surfactants were first dissolved in a mixture of ethanol and hydrochloric acid (12N). Then, titanium isopropoxide was added before water. After stirring, the mixture was placed under a vacuum to evaporate the solvent and the propanol produced during the hydrolysis of the titania precursor. During this step, two organic−inorganic mesophases, one templated by H_1^F and the other by H_1^P, are formed. During the treatment under an ammonia atmosphere, the condensation of titania source occurs both around the two kinds of liquid crystals. After surfactant removal, dual-mesoporous materials having two mesopores networks are obtained. However, the quantity of titanium isopropoxide is likely not optimum to get two ordered mesopore networks. This hypothesis is supported by results previously reported in the literature[54,59] about the formation of monomodal

DOI: 10.1021/acsami.6b13269
ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 3113−3122

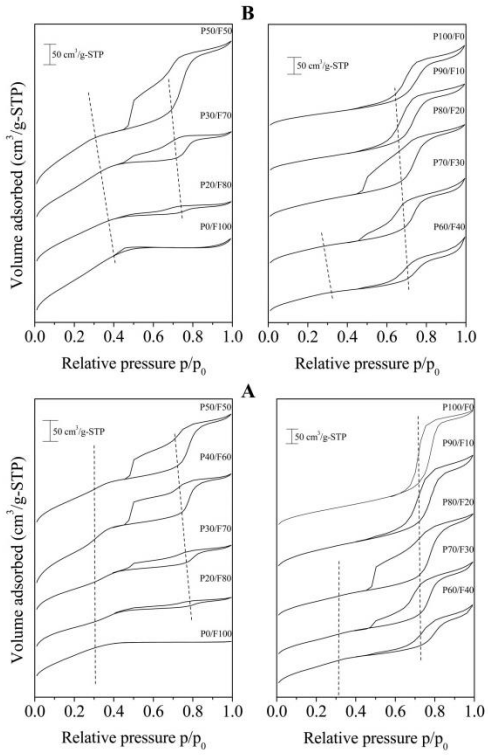


Figure 3. Nitrogen adsorption−desorption isotherms of the porous TiO_2 after extraction of the surfactants (A) and extraction followed by calcination at 350 °C (B).

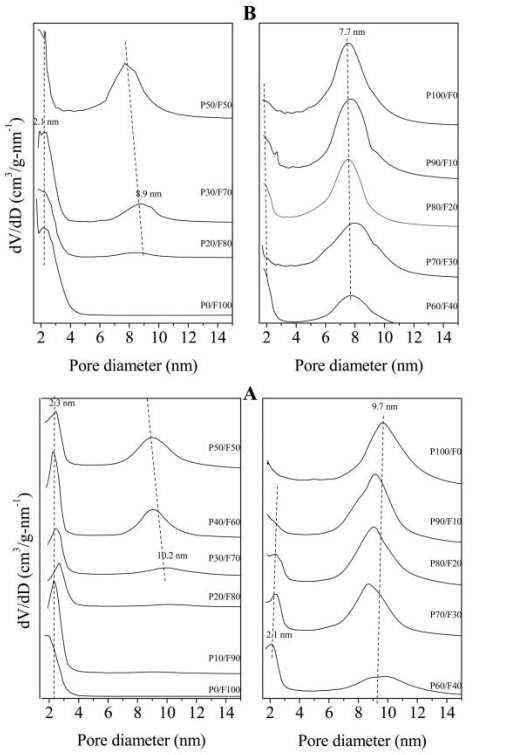


Figure 4. Mesopore size distributions obtained by the BJH method applied to the adsorption branch of the isotherm of the porous TiO_2 after extraction of the surfactants (A) and extraction followed by calcination at 350 °C (B).

mesoporous TiO_2. For example, in a paper dealing with the preparation of wormhole-like mesoporous titania by using P123 as a surfactant and tetrabutyl orthotitanate (TBOT) as a titanium source, Hung et al.[59] have reported that the wormhole-like structure is recovered only for P123/TBOT molar ratios located in the range from 0.013 to 0.025.

3.2. Capacity of the Dual Mesoporous TiO_2 for the Photodegradation of Methyl Orange. Since the photoactivity depends on the crystallographic structure of TiO_2, before performing the photocatalysis tests, the one of the nanosized crystallite domains appeared after calcination has been identified both by Raman and XRD. Raman spectra of all samples exhibit a very intense band at 150 cm^{-1} and three other vibrations at 394, 506, and 630 cm^{-1}. They can be attributed to E_g, B_{1g}, A_{1g} or B_{1g}, and E_g modes, respectively, of anatase. The position of the first band can be correlated to the size of the particles. Indeed, in bulk anatase, this mode appears around 143 cm^{-1} and it is shifted toward higher wavenumber in nanocrystalline materials.[60,11] Thus, here we can conclude that after crystallization the walls of the dual mesoporous materials are semicrystalline. The position of E_g indicates that the crystallites' size is below 10 nm.[60,11] The presence of the anatase is further confirmed by Figure 5B, which depicts the diffractograms of the samples. Peaks characteristic of anatase are clearly detected. Applying the Scherrer formula,[61] the mean size of the crystalline domains [$D = 0.9\lambda/(w \cos \theta)$, w is the width at half-maximum of the (101) peak] has been estimated between 3 and 5 nm. This value is in accordance with the nanosize suggested by the position of the E_g vibration on the Raman spectra and with the TEM images in dark field reported in Figure 2B. However, two broad reflections having a very low intensity, at around $2\theta = 30°$ and $2\theta = 44°$, are also observed and attributed to the presence of amorphous TiO_2. Therefore, from XRD and Raman analyses, the particles observed by TEM in dark field (Figure 2B) can be identified as anatase. As a consequence, one can expect that the dual mesoporous titania exhibit a photocatalytic activity. Indeed, the photocatalytic activity of TiO_2 is one of its distinctive features, mainly attributed to its anatase phase.

For photocatalysis, another parameter that should be considered is the band gap energy value, which can be deduced from the UV spectra (Figure 6A). The UV−vis spectra of all the synthesized materials exhibit a broad band that can be decomposed into two parts. The first contribution at around 225 nm arises from a ligand to metal charge transfer transition in isolated TiO_4 units. It corresponds to the band transition from Ti 3d to O 2p levels. The second contribution at 320 nm corresponds to small TiO_2 clusters. The energy band gap (E) can be evaluated[54,55] using the Kubelka−Munk formalism. The graphs obtained for P0/F100, P50/F50, and P100/F0 are given as examples in Figure 6B. Except for the mesoporous titania prepared from P0/F100, which has a band gap at 2.6 eV, no significant change of E is noted with the increase of the Pluronic content. As a matter of fact, for the dual mesoporous titania, E remains around 2.9−3.0 eV (Figure 6C), a value close to the one of the pure anatase, which is 3.2 eV.

Then, the mesoporous titania have been tested for the photodegradation of methyl orange (MeO), used as a model dye. The degradation of the colorant as a function of irradiation

DOI: 10.1021/acsami.6b13269
ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 3113−3122

ACS Applied Materials & Interfaces Research Article

Table 1. Specific Surface Area (S_{BET}), Pore Volume (V_p), and Pore Diameter (Ø) as a Function of the P123/$R^F_8(EO)_9$ Weight Ratio

	amorphous porous TiO_2			porous TiO_2 after calcination		
P123/$R^F_8(EO)_9$ weight ratio	S_{BET} (m^2)	V_p (cm^3/g)	Ø (nm)	S_{BET} (m^2)	V_p (cm^3/g)	Ø (nm)
P0/F100	370	0.13	2.0	305	0.15	2.0
P10/F90	476	0.25	2.3	375	0.2	2.0
P20/F80	300	0.16	2.7−10.5	253	0.12	2−8.5
P30/F70	306	0.2	2.7−9.7	344	0.19	2.2−9
P40/F60	488	0.38	2.3−9	386	0.26	2−9.7
P50/F50	452	0.42	2.5−8.7	350	0.3	2−7.7
P60/F40	371	0.36	2.2−9.8	292	0.3	1.8−7.6
P70/F30	378	0.5	2.4−8.7	290	0.6	1.8−7.6
P80/F20	394	0.55	2.4−9.2	332	0.45	1.8−7.8
P90/F10	380	0.5	9.0	280	0.42	7.7
P100/F0	310	0.44	9.7	252	0.37	7.7

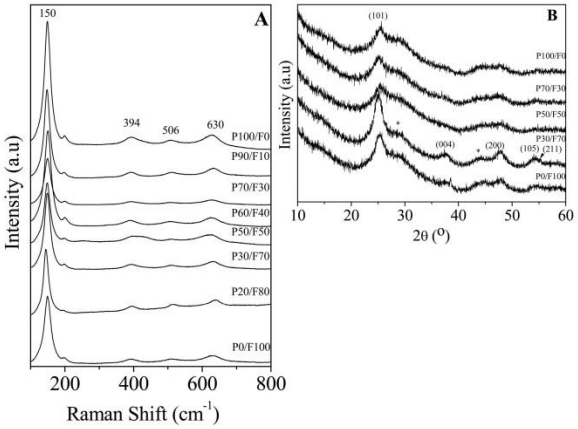


Figure 5. Raman spectra (A) and XRD patterns (B) of the porous TiO_2 after extraction followed by calcination at 350 °C. *: reflection attributed to amorphous TiO_2.

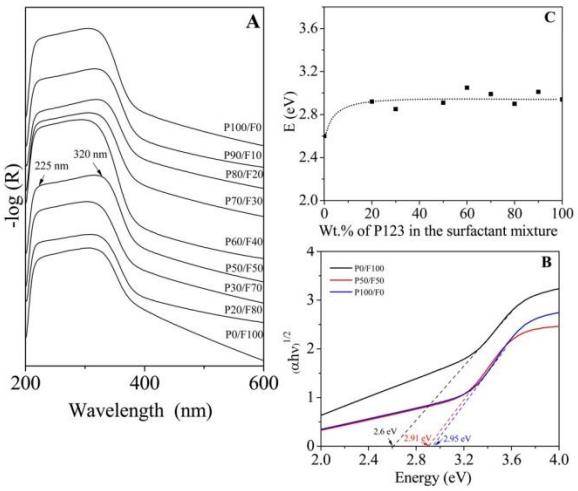


Figure 6. Diffuse reflectance UV−visible spectra (A), example of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus photon energy (B), and variation of the energy band gap (C), as a function of P123 content, for the porous TiO_2 after extraction followed by calcination at 350 °C. In part C, the line is just a guide for the eyes.

time is shown in Figure 7A. Looking at the monomodal materials, a slightly higher activity is observed for the TiO_2

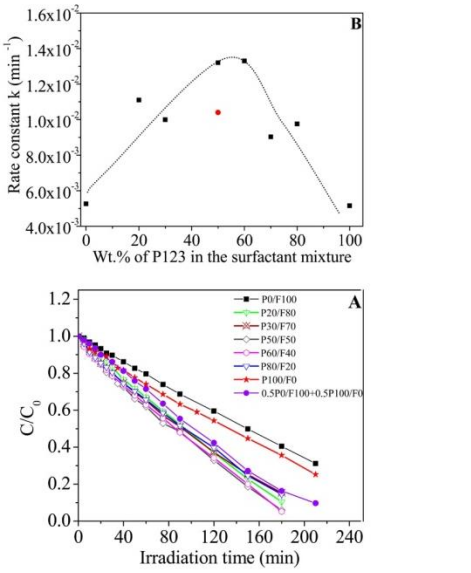


Figure 7. Change in the concentration of methyl orange (MeO) as a function of the irradiation time (A) and variation of the degradation rate (B), as a function of P123 content, for the porous TiO_2 recovered after extraction followed by calcination at 350 °C. In part B, the line is just a guide for the eyes.

templated by pure P123. Indeed, after 210 min, 70 and 75% of the dye are degraded by P0/F100 and P100/F0, respectively. Both photocatalysts have a semicrystalline framework with anatase particles between 3 and 5 nm. As a consequence, this difference can be related to the smaller pore diameter (2.0 nm versus 7.7 nm) and the smaller pore volume of the porous TiO_2 prepared from the pure fluorinated surfactant. Indeed, considering the size of methyl orange, 1.5 nm × 0.55 nm,[62] it can also be assumed that its diffusion inside the channel of P0/F100 is not facilitated and that a partial pore blocking occurs. The lower value of the band gap (2.6 eV versus ∼3.0 eV) is also an unfavorable parameter for photocatalysis under UV radiation.

Whatever the P123/$R^F_8(EO)_9$ weight ratio, it is clear from Figure 7A that the dual mesoporous titania exhibit a higher

DOI: 10.1021/acsami.6b13269
ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 3113−3122

activity than the monomodal ones. Indeed, while 90% of the colorant are removed within 180 min when P20/F80 is used as a catalyst, 60 and 76% of methyl orange are photodegraded in the same period by P0/F100 and P100/F0, respectively. The degradation efficiency reaches around 95% after 180 min under UV light for P50/F50 and P60/F40. These dual mesoporous TiO_2 are therefore about 1.5 times more efficient than the monomodal ones. Using a model of pseudo-first-order reaction,[57] the degradation rate (k) has been calculated (Figure 7B). Both monomodal mesoporous TiO_2 have a similar k value around 5×10^{-3} min^{-1}, suggesting that the lower mass transfer ability of P0/F100 can be partially compensated by the beneficial effect of higher specific surface area on the photodegradation efficiency. Indeed, a larger surface area provides more active sites for adsorbing methyl orange molecules and consequently the two photocatalysts show similar activity.

The variation of k with the P123/$R^F_8(EO)_9$ weight ratio can be divided into two parts (Figure 7B). It increases as a function of the Pluronic content in the surfactant mixture, used to synthesize the dual mesoporous titania, to reach a maximum value of 1.3×10^{-2} min^{-1} for the P50/F50 and P60/F40 catalysts, i.e., 2.6 times higher than for the monomodal mesoporous TiO_2. After that, the rate constant gradually decreases. To shed some light about these variations, we have also considered the density of OH groups at the surface of the photocatalysts. Indeed, the photodecomposition of the organic compounds implies the formation of radicals $OH^•$, which are created by the reaction at the catalyst's surface of holes with the hydroxyl groups and the catalyst's performances can be correlated to the number of OH groups at the surface.[63] The OH surface density in the porous TiO_2 was calculated from the thermogravimetric curves (not shown) by considering the weight loss (Δm) that occurs after the desorption of both the water molecules physisorbed at the surface of titania and the strongly bound water on titania. The latter are mostly desorbed at around 250 °C and completely by 300 °C under static air.[64] The OH surface density of the mesoporous TiO_2 can be calculated from the following equation

$$\mathrm{OH}\ (/\mathrm{nm}^2) = \frac{\Delta m 2 N_A}{S_{BET} m M_{H_2O}}$$

where m, S_{BET}, N_A, and M_{H_2O} stand for the weight of samples, the specific surface area, Avogadro's number, and the molecular weight of water, respectively. From Figure 8, which depicts the values of OH surface density, it is observed that the concentration of OH groups increases as a function of the P123/$R^F_8(EO)_9$ weight ratio to reach the density obtained for a fully hydroxylated TiO_2 surface,[64,65] which is around 12−14 OH/nm^2 for P50/F50 and then it remains almost constant.

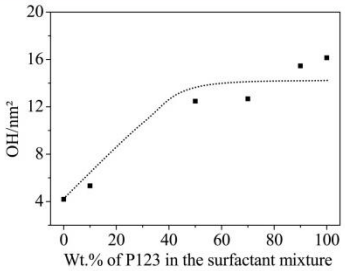


Figure 8. Variation of the OH surface density (OH/nm^2) for the porous TiO_2. The line is just a guide for the eyes.

From P0/F100 to P60/F40, the enhancement of the photocatalyst efficiency observed with TiO_2 synthesized from the surfactant mixtures can be related to both the increase of the OH density from 4 OH/nm^2 for P0/F100 to around 13 OH/nm^2 for P60/F40, which favors the formation of radicals $OH^•$ at the photocatalyst's surface,[62] and the presence of the dual mesoporosity. Indeed, it should be reminded that SAXS and nitrogen adsorption desorption analyses have evidenced that two mesopore networks coexist in the porous titania up to a P123/$R^F_8(EO)_9$ weight ratio of P60/F40 and that the proportion of the large mesopores increases from P0/F100 to P60/F40. Therefore, for these catalysts, the wormhole-like network templated by the fluorinated-rich liquid crystal and the ordered mesopore network, induced by the P123-rich liquid crystal, have a synergic effect. They favor the diffusion of the dye molecules inside the channels and their accessibility to the anatase crystallites, which are the active sites. The larger mesopores also contribute to reduce the limitation of the transport of the methyl orange molecules and provide more pathways for products to escape.[42−46,66]

From the results reported here, one question arises: can similar results be obtained simply by mixing the two monomodal TiO_2 with different pore sizes? To answer this question, we have prepared a catalyst by mixing 50% of P0/F100 with 50% of P100/F0. The mixture has been then grinded in an agate mortar. The obtained composite exhibits a type IV isotherm and a pore size distribution with two maxima at 1.8 and 7.7 nm (Figure 9). They correspond to the diameter of the materials templated by pure $R^F_8(EO)_9$ and pure P123. The specific surface area, the mesopore volume, and the band gap are 340 m^2/g, 0.25 cm^3/g, and 2.95 eV, respectively. Thus, the features of the obtained material are similar to the ones of P50/F50. From Figure 7A and B, it is interesting to note that, even if its efficiency for the degradation of methyl orange is higher than the one of the monomodal mesoporous TiO_2, 90% of the dye removed within 210 min and 84% within 180 min, it is lower than the one of the dual mesoporous catalysts prepared in one pot by using the $R^F_8(EO)_9$/P123 surfactant mixtures (95% for P50/F50). In addition, the constant rate determined for P50/50 is 1.3 higher than the one of the composite (circle one Figure 7B), obtained by mixing P0/F100 and P100/F0. This means that, when preparing through the one pot procedure, the two mesopore networks are likely connected (Figure 2C).

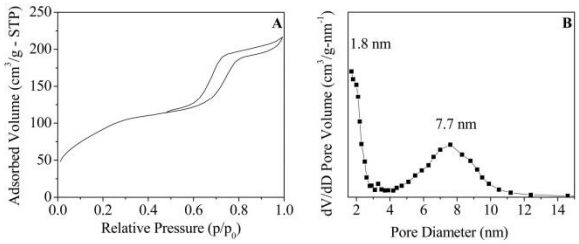


Figure 9. Nitrogen adsorption−desorption isotherm (A) and pore size distribution (B) of the titania composite obtained by mixing 50% of P0/F100 with P100/F0.

From P60/F400 to P1000/F0, a decrease of the kinetic constant is noted. It cannot be due to a decrease of the OH

DOI: 10.1021/acsami.6b13269
ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 3113−3122

density, which is constant. Looking at the different parameters, this behavior should be rather correlated to both the progressive disappearance of the small mesopore networks and a decrease of the specific surface area. Indeed, from the SAXS and nitrogen adsorption−desorption analysis, it has been observed that, beyond 60 wt % Pluronic, the smaller mesopore networks disappear and in the meantime the specific surface area progressively decreases to reach 250 m^2/g for P100/F0, i.e., about 100 m^2/g less than P50/F50.

4. CONCLUSIONS

The one pot synthesis of dual mesoporous titania has been performed by using mixtures of polyoxyethylene fluoroalkyl ether $R^F_8(EO)_9$ $[C_8F_{17}C_2H_4(OCH_2CH_2)_9OH]$ and Pluronic P123 $[(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}]$ liquid crystals as templates. SAXS results show that a wormhole-like channel array of small mesopores coexists with a hexagonal pore ordering of large mesopores. The dual porosity is confirmed by the mesopore size distribution.

Raman and XRD show that the transformation of the amorphous titania walls into nanosized anatase walls occurs after calcination at 350 °C. With the increase of the P123 in the surfactant mixture, used to prepare the dual mesoporous TiO_2, the OH density increases and no significant change of the band gap energy is noted.

The photodegradation of methyl orange highlights that, thanks to the coexistence of the two mesopore networks, the dual mesoporous titania are more efficient than the monomodal mesoporous ones. Indeed, within 180 min, they are able to degrade 1.5 times more methyl orange molecules than the monomodal mesoporous TiO_2. The degradation constant rate is also 2.6 times higher.

The dual mesoporous TiO_2 are therefore of interest for wastewater treatment and air purification. Besides this, it is also expected that the obtained materials have potential applications in heterogeneous catalysis, for example, as support for sulfided CoMo catalysts, which are active for hydrodesulfurization.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsami.6b13269.

TEM images with lower resolution (Figure S1) (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*Phone: +33 3 89 33 68 82. E-mail: Benedicte.Lebeau@uha.fr.
*Phone: +33 3 83 68 43 70. E-mail: Jean-Luc.Blin@univ-lorraine.fr.

ORCID

Jean-Luc Blin: 0000-0002-0947-2552

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank DuPont de Nemours Belgium for providing the fluorinated surfactant.

■ REFERENCES

(1) Bai, Y.; Mora-Seró, I.; De Angelis, F.; Bisquert, J.; Wang, P. Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10095−10130.
(2) Ma, Y.; Wang, W.; Jia, Y.; Chen, X.; Han, H.; Li, C. Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9987−10043.
(3) Hadjiivanov, K. I.; Klissurski, D. G. Surface Chemistry of Titania (Anatase) and Titania-supported Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 61−69.
(4) Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33−177.
(5) Panayotov, D. A.; Morris, J. R. Surface Chemistry of Au/TiO_2: Thermally and Photolytically Activated Reactions. *Surf. Sci. Rep.* **2016**, *71*, 77−271.
(6) Castillo-Villalón, P.; Ramírez, J. Spectroscopic Study of the Electronic Interactions in Ru/TiO_2 HDS Catalysts. *J. Catal.* **2009**, *268*, 39−48.
(7) Wang, H.; Cheng, X. Surface Carbon Activated $NiMO/TiO_2$ Catalyst Towards Highly Efficient Hydrodesulfurization Reaction. *Catal. Surv. Asia* **2015**, *19*, 78−87.
(8) Linsebigler, A.; Lu, G.; Yates, J. Photocatalysis on TiO2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735−758.
(9) Li, Z.; Hou, B.; Xu, D.; Wu, D.; Sun, Y. Hydrothermal Ssynthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance of Silica-Modified Titanium Dioxide Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*, 149−154.
(10) Kim, D. S.; Han, S. J.; Kwak, S. Y. Synthesis and Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO_2 with The Surface Area, Crystallite Size, and Pore Size. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 85−91.
(11) Zhang, W. F.; He, Y. L.; Zhang, M. S.; Yin, Z.; Chen, Q. Raman Scattering Study on Anatase TiO_2 Nanocrystals. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, *33*, 912−916.
(12) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891−2959.
(13) Chen, X.; Selloni, A. Introduction: Titanium Dioxide (TiO_2) Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9281−9282.
(14) Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. Understanding TiO2 Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9919−9986.
(15) Li, W.; Wu, Z.; Wang, J.; Elzatahry, A. A.; Zhao, D. A Perspective on Mesoporous TiO_2 Materials. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 287−298.
(16) Bagheri, S.; Hir, Z. A. M.; Yousefi, A. T.; Hamid, S. B. A. Progress on Mesoporous Titanium Dioxide: Synthesis, Modification and Applications. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *218*, 206−222.
(17) Kimura, T. Evaporation-induced Self-assembly Process Controlled for Obtaining Highly Ordered Mesoporous Materials with Demanded Morphologies. *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 445−457.
(18) Dahl, M.; Liu, Y.; Yin, Y. Composite Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9853−9889.
(19) Ismail, A. A.; Bahnemann, D. W. Mesoporous Titania Photocatalysts: Preparation, Characterization and Reaction Mechanisms. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11686−11707.
(20) Lihitkar, N. B.; Abyaneh, M. K.; Samuel, V.; Pasricha, R.; Gosavi, S. W.; Kulkarni, S. K. Titania Nanoparticles Synthesis in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *314*, 310−316.
(21) Nguyen Dinh, M. T.; Rajbhandari, P.; Lancelot, C.; Blanchard, P.; Lamonier, C.; Bonne, M.; Royer, S.; Dumeignil, F.; Payen, E. Tuning Hydrodesulfurization Active-Phase Dispersion using Optimized Mesoporous Titania-Doped Silica Supports. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 328−338.
(22) Besançon, M.; Michelin, L.; Josien, L.; Vidal, L.; Assaker, K.; Bonne, M.; Lebeau, B.; Blin, J. L. Influence of the Porous Texture of SBA-15 Mesoporous Silica on the Anatase Formation in TiO_2-SiO_2 Nanocomposites. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4386−4397.

DOI: 10.1021/acsami.6b13269
ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 3113−3122

(23) Zhang, R.; Elzatahry, A. A.; Al-Deyab, S. S.; Zhao, D. Mesoporous Titania: From Synthesis to Application. *Nano Today* **2012**, *7*, 344−366.
(24) Zhang, Z.; Zuo, F.; Feng, P. Hard Template Synthesis of Crystalline Mesoporous Anatase TiO_2 for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2206−2212.
(25) Yue, B. W.; Randorn, C.; Attidekou, P. S.; Su, Z.; Irvine, J. T. S.; Zhou, W. Syntheses, Li Insertion, and Photoactivity of Mesoporous Crystalline TiO_2. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2826−2833.
(26) Wang, J.; Bian, Z.; Zhu, J.; Li, H. Ordered Mesoporous TiO_2 with Exposed (001) Facets and Enhanced Activity in Photocatalytic Selective Oxidation of Alcohols. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1296−1302.
(27) Tian, B.; Liu, X.; Tu, B.; Yu, C.; Fan, J.; Wang, L.; Xie, S.; Stucky, G. D.; Zhao, D. Self-Adjusted Synthesis of Ordered Stable Mesoporous Minerals by Acid-Base Pairs. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 159−163.
(28) Tian, B.; Yang, H.; Liu, X.; Xie, S.; Yu, C.; Fan, J.; Tu, B.; Zhao, D. Fast Preparation of Highly Ordered Nonsiliceous Mesoporous Materials via Mixed Inorganic Precursors. *Chem. Commun.* **2002**, 1824−1825.
(29) Li, H.; Shi, J. L.; Liang, J.; Li, X.; Li, L.; Ruan, M. Synthesis of Well-Ordered Mesoporous Titania Powder with Crystallized Framework. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 1410−1413.
(30) Shibata, H.; Ogura, T.; Mukai, T.; Ohkubo, T.; Sakai, H.; Abe, M. Direct Synthesis of Mesoporous Titania Particles Having a Crystalline Wall. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16396−16397.
(31) Cao, S.; Zhao, Y.; Qu, T.; Wang, P.; Guan, S.; Xu, Y.; Rao, F.; Li, Y.; Chen, A.; Iyodac, T. Ordered Mesoporous Crystalline Titania with High Thermal Stability from Comb-like Liquid Crystal Block Copolyme. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 55834−55841.
(32) Hossain, Md. K.; Akhtar, U. S.; Koirala, A. R.; Hwang, I. C.; Yoon, K. B. Steam-Assisted Synthesis of Uniformly Mesoporous Anatase and its Remarkably Superior Photocatalytic Activities. *Catal. Today* **2015**, *243*, 228−234.
(33) Zi, S. C.; Chandren, S.; Yuan, L. S.; Razali, R.; Ho, C. S.; Hartanto, D.; Mahlia, T. M. I.; Nur, H. New Method to Synthesize Mesoporous Titania by Photodegradation of Surfactant Template. *Solid State Sci.* **2016**, *52*, 83−91.
(34) Li, J.; Chen, Y.; Wang, Y.; Yan, Z.; Duan, D.; Wang, J. Synthesis; Photocatalysis of Mesoporous Titania Templated by Natural Rubber Latex. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 21480−21486.
(35) Coppens, M. O.; Froment, G. F. The Effectiveness of Mass Fractal Catalysts. *Fractals* **1997**, *05*, 493−505.
(36) Zhou, Z.; Zeng, T.; Cheng, Z.; Yuan, W. Diffusion-Enhanced Hierarchically Macro-Mesoporous Catalyst for Selective Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline. *AIChE J.* **2011**, *57*, 2198−2206.
(37) Du, K. F.; Yan, M.; Song, H.; Zhang, Y. K. Synthesis of Bimodal Porous Titania Beads and Their Potentialin Liquid Chromatography. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 6101−6108.
(38) Drisko, G. L.; Zelcer, A.; Wang, X.; Caruso, R. A.; Soler-Illia, G.J. A.A. Synthesis and Photocatalytic Activity of Titania Monoliths Prepared with Controlled Macro- and Mesopore Structure. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4123−4130.
(39) Cao, L.; Chen, D.; Li, W.; Caruso, R. A. Hierarchically Porous Titania Networks with Tunable Anatase: Rutile Ratios and Their Enhanced Photocatalytic Activities. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 13129−13137.
(40) Fattakhova-Rohlfing, D.; Zaleska, A.; Bein, T. Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9487−9558.
(41) Liu, Y.; Li, Y.; Wang, Y.; Xie, L.; Zheng, J.; Li, X. Sonochemical Synthesis and Photocatalytic Activity of meso- and macro-porous TiO_2 for Oxidation of Toluene. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *150*, 153−157.
(42) Lee, D. W.; Park, S. J.; Ihm, S. K.; Lee, K. H. Synthesis of Bimodal Mesoporous Titania with High Thermal Stability via Replication of Citric Acid-Templated Mesoporous Silica. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 937−941.
(43) Dong, W.; Sun, Y.; Hua, W.; Yao, Y.; Zhuang, G.; Lv, X.; Ma, A.; Zhao, D. Preparation of Secondary Mesopores in Mesoporous Anatase−Silica Nanocomposites with Unprecedented-High Photocatalytic Degradation Performances. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 964−976.
(44) Tao, T.; Glushenkov, A. M.; Chen, Q.; Hu, H.; Zhou, D.; Zhang, H.; Boese, M.; Liu, S.; Amal, R.; Chen, Y. Porous TiO_2 with a Controllable Bimodal Pore Size Distribution from Natural Ilmenite. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1322−1327.
(45) Shamaila, S.; Sajjad, A. K. L.; Chen, F.; Zhang, J. Mesoporous Titania with High Crystallinity During Synthesis by Dual Template System as an Efficient Photocatalyst. *Catal. Today* **2011**, *175*, 568−575.
(46) Nguyen, D.; Wang, W.; Long, H.; Shan, W.; Li, X.; Fang, M.; Li, M.; Wang, X.; Ru, H. A Facile and Controllable Multi-Templating Approach Based on a Solo Nonionic Surfactant to Preparing Nanocrystalline Bimodal Meso-Mesoporous Titania. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *230*, 177−187.
(47) Groenewolt, M.; Antonietti, M.; Polarz, S. Mixed Micellar Phases of Nonmiscible Surfactants: Mesoporous Silica with Bimodal Pore Size Distribution via the Nanocasting Process. *Langmuir* **2004**, *20*, 7811−7819.
(48) Chen, L.; Xu, J.; Zhang, W. H.; Holmes, J. D.; Morris, M. A. Syntheses of Complex Mesoporous Silicas Using Mixtures of Nonionic Block Copolymer Surfactants: Understanding Formation of Different Structures Using Solubility Parameters. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *353*, 169−180.
(49) Chen, L.; Zhang, W. H.; Xu, J.; Tanner, D. A.; Morris, M. A. Mesopore Constrictions Derived From the Substitutionally Co-Packed SBA-15. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 179−188.
(50) Xing, R.; Lehmler, H. J.; Knutson, B.; Rankin, S. E. Synthesis and Tuning of Bimodal Mesoporous Silica by Combined Hydrocarbon/Fluorocarbon Surfactant Templating. *Langmuir* **2009**, *25*, 6486−6492.
(51) Michaux, F.; Blin, J. L.; Stébé, M. J. Design of Ordered Bimodal Mesoporous Silica Materials by Using a Mixed Fluorinated-Hydrogenated Surfactant-Based System. *Langmuir* **2007**, *23*, 2138−2144.
(52) May-Masnou, A.; Stébé, M. J.; Blin, J. L. Hierarchical Meso-Meso and Macro-Mesoporous Silica Templated by Mixtures of Polyoxyethylene Fluoroalkyl Ether and Triblock Copolymer. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1998−2005.
(53) Zimny, K.; Ghanbaja, J.; Carteret, C.; Stébé, M. J.; Blin, J. L. Highly Ordered Mesoporous Titania with Semi Crystalline Framework Templated by Large or Small Nonionic Surfactants. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2113−2117.
(54) Zimny, K.; Roques-Carmes, T.; Carteret, C.; Stébé, M. J.; Blin, J. L. Synthesis and Photoactivity of Ordered Mesoporous Titania with a Semicrystalline Framework. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6585−6594.
(55) Assaker, K.; Lebeau, B.; Michelin, L.; Gaudin, P.; Carteret, C.; Vidal, L.; Bonne, M.; Blin, J. L. Zn-TiO_2 Mesoporous Oxides Prepared by Mechanical Milling. *J. Alloys Compd.* **2015**, *649*, 1−10.
(56) Assaker, K.; Carteret, C.; Durand, P.; Aranda, L.; Stébé, M. J.; Blin, J. L. Hydrothermal Stability of Ordered Surfactant-Templated Titania. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16500−16508.
(57) Blin, J. L.; Stébé, M. J.; Roques-Carmes, T. Use of Ordered Mesoporous Titania with Semi-crystalline Framework as Photocatalyst. *Colloids Surf., A* **2012**, *407*, 177−185.
(58) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603−619.
(59) Hung, I. M.; Wang, Y.; Huang, C. F.; Fan, Y. S.; Han, Y. J.; Peng, H. W. Effects of Templating Surfactant Concentrations on the Mesostructure of Ordered Mesoporous Anatase TiO_2 by an Evaporation-Induced Self-Assembly method. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, *30*, 2065−2072.

DOI: 10.1021/acsami.6b13269
ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 3113−3122

(60) Kelly, S.; Pollak, F. H.; Tomkiewicz, M. Raman Spectroscopy as a Morphological Probe for TiO_2 Aerogels. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2730−2734.
(61) Klug, H. P.; Alexander, L. E. *X-ray Diffraction Procedures*; Wiley: New York, 1954; Chapter 9.
(62) Darmograi, G.; Prelot, B.; Layrac, G.; Tichit, D.; Martin-Gassin, G.; Salles, F.; Zajac, J. Study of Adsorption and Intercalation of Orange-Type Dyes into Mg−Al Layered Double Hydroxide. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 23388−23397.
(63) Carneiro, J. T.; Savenije, T. J.; Moulijn, J. A.; Mul, G. Toward a Physically Sound Structure-Activity Relationship of TiO2-Based Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 327−332.
(64) El Shafei, G. M. S.; Philip, C. A.; Moussa, N. A. Preparation and Characterization of High Surface Area Mesoporous Anatase Obtained From $TiCl_3$ Hydrothermally. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *79*, 253−260.
(65) Mueller, R.; Kammler, K. K.; Wegner, K.; Pratsinis, S. E. OH Surface Density of SiO_2 and TiO_2 by Thermogravimetric Analysis. *Langmuir* **2003**, *19*, 160−165.
(66) Kim, S. S.; Pauly, T. R.; Pinnavaia, T. J. Non-Ionic Surfactant Assembly of Wormhole Silica Molecular Sieves from Water Soluble Silicates. *Chem. Commun.* **2000**, *10*, 835−836.

DOI: 10.1021/acsami.6b13269
ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 3113−3122

III.3. Oxydes de titane mésoporeux : supports de catalyseurs pour l'hydrodésulfuration des gazoles

ChemComm

COMMUNICATION

An unexpected pathway for hydrodesulfurization of gazole over a CoMoS active phase supported on a mesoporous TiO_2 catalyst†

I. Naboulsi,[a] C. Felipe Linares Aponte,[b] B. Lebeau,[c] S. Brunet,[b] L. Michelin,[c] M. Bonne[c] and J. L. Blin*[a]

Cite this: *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 2717

Received 1st February 2017,
Accepted 6th February 2017

DOI: 10.1039/c7cc00848a

rsc.li/chemcomm

Using dual mesoporous titania as a support, due to the presence of intrinsic Brönsted acid sites, the main approach to 4,6-dimethylbenzothiophene (46DMDBT) hydrodesulfurization (HDS) becomes the direct desulfurization (DDS) route through isomerization and dismutation reactions, instead of the hydrogenation (HYD) pathway usually observed with a conventional promoted (by Ni or Co) MoS_2/Al_2O_3 catalyst.

One of the main problems regarding air quality concerns the atmospheric pollution in urban areas. Emissions from vehicles are among the most important factors contributing to air pollution due to nitrogen oxides (NO*x*) or sulfur oxides (SO*x*). To reduce the impact of the vehicles on the air quality, development of cleaner fuels has attracted much attention to respect the regulation imposed by the community (10 ppm S since 2009). Hydrodesulfurization (HDS) is one of the most effective industrial processes for removing sulfur-containing compounds to obtain ultra-low sulfur-cleaner fuels. HDS is commonly performed at middle temperature (340 °C) and pressure (4 MPa) under pressure of hydrogen and in the presence of a heterogeneous catalyst. The currently used hydrotreating catalysts usually consist of supported MoS_2 or WS_2 on γ-alumina promoted by cobalt or nickel. In order to make hydrotreating processes more eco-efficient, the catalysts have to be more active or selective, more stable and easier to be regenerated. Design of novel supports represents thus an attractive direction for the development of new processes and/or for their optimization since the hydrotreatment performances strongly depend on the physico-chemical parameters of the support (surface area, pore volume, pore size acidity...). Among the different supports, due to its higher capacity to interact with molybdenum, titania is of peculiar interest.[1–4] Nevertheless, up to now pure titania has not yet found use as a support for HDS catalysts at an industrial scale because it has important drawbacks such as low specific surface area (50 $m^2\ g^{-1}$ against 230 $m^2\ g^{-1}$ for γ-Al_2O_3), thermal stability and mechanical strength. This results in a low loading of the supported phase and thus in relatively low activity per gram of the catalysts. Nevertheless, to take advantage of titania it is mainly used in a mixture with alumina.[5–7] Due to their properties such as high specific surface area, tailored pore size and high pore volume, mesostructured oxides offer interesting perspectives for hydrotreating reactions. Recently we have reported a simple and effective route for the synthesis of semi-crystalline ordered mesoporous TiO_2 with a high surface area (>250 $m^2\ g^{-1}$).[8,9] We have also succeeded in introducing a second level of porosity and we have shown that due to the synergistic effect in the presence of the two pore networks, dual mesoporous titania is more efficient in the photo-degradation of methyl orange, used as a model dye, than the mono-modal ones.[10] Regarding the interest of titania for HDS and to overcome one of its main drawbacks, *i.e.* the low specific surface area, here we have used dual mesoporous titania as a support for sulfided CoMo catalysts,‡ which are active for the hydrodesulfurization of fuels. Since it is well known that 4,6-dimethylbenzothiophene (46DMDBT) is one of the model molecules representative of the most refractory ones contained in gazole cut at levels less than 250 wt ppm,[11] the efficiency of CoMoS/mesoporous TiO_2 has been evaluated considering the HDS of 46DMDBT and compared to the results obtained using the conventional CoMoS/γ-Al_2O_3 catalyst.

The calcined TiO_2 support exhibits a dual mesoporosity as shown by SAXS (Fig. 1A), TEM (Fig. 1B) and manometry nitrogen adsorption/desorption (Fig. 1C and D) experiments. Indeed large and small mesopores are clearly observed on the TEM image. Two capillary condensation steps at p/p_0 = 0.3 and 0.7 are detected on

[a] *Université de Lorraine/CNRS, SRSMC, UMR7565, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France. E-mail: Jean-Luc.Blin@univ-lorraine.fr*
[b] *Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) CNRS 7285, Université de Poitiers, B27-4 rue Michel Brunet TSA 51106 86073, Poitiers Cedex 9, France*
[c] *Université de Haute Alsace (UHA)/CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, F-68093 Mulhouse cedex, France*

† Electronic supplementary information (ESI) available: XPS, X-ray fluorescence of the impregnated TiO_2 and TGA data of the titania support. See DOI: 10.1039/c7cc00848a

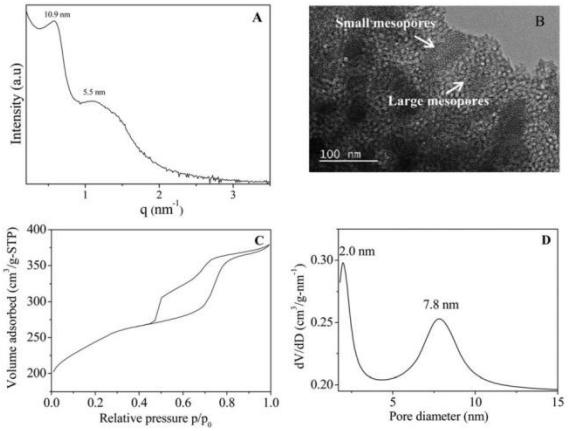


Fig. 1 SAXS pattern (A), TEM image (B), nitrogen adsorption–desorption isotherm (C) with the corresponding pore size distribution (D) of the titania support.

the adsorption branch of the isotherm and two mesopore populations centred at around 2.0 and 7.8 nm are present in the mesopore size distribution obtained by applying the Barret, Joyner, Halenda method to the adsorption branch of the isotherm. The specific surface area and the pore volume are 420 m^2 $g^{-1}$and 0.38 cm^3 g^{-1}, respectively. Raman (Fig. 2A) and XRD (Fig. 2B) analyses show that the walls of the mesoporous titania are semi-crystalline with anatase particles having a size, evaluated by using Scherrer's equation, between 3 and 5 nm. Two broad peaks characteristic of amorphous TiO_2 are also detected at 2θ = 30 and 44°.

After the wet impregnation from the X-ray fluorescence results the number of Mo atoms per nm^2 is evaluated to be 2.84 and the Co/(Co/Mo) ratio is equal to 0.39. XPS and TEM analyses give a Co/Mo ratio of 0.60 and 0.56, respectively. All of these values are very close to the targeted ones, *i.e.* 3 Mo atom nm^{-2} and Co/Mo = 0.54. In addition, except for a decrease of both the specific surface area from 420 to 205 m^2 g^{-1} and the pore volume from 0.38 to 0.18 cm^3 g^{-1}, there is no significant change in the structural and textural features of $CoMo/TiO_2$. After impregnation the specific surface areas are in the same range as the ones obtained for macro-mesoporous titania, used for lithium ion batteries.[12,13]

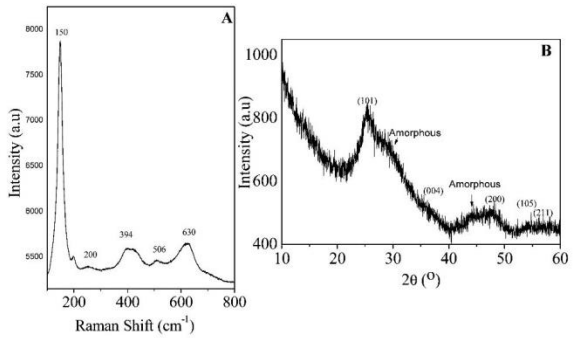


Fig. 2 Raman spectrum (A) and XRD pattern (B) of the TiO_2 support.

Table 1 Specific surface area and Lewis and Brönsted acidity measurements by FTIR pyridine of $CoMo/TiO_2$ and $CoMo/Al_2O_3$

	S_{BET} (m^2 g^{-1})		Pyridine[a] (μmol g^{-1})	
	Oxide	Sulfided	Lewis	Brönsted
TiO_2	420	—	369	246
$CoMo/TiO_2$	205	205	264	82
$CoMo/Al_2O_3$	122	122	140	0

[a] Oxide catalyst.

No peak due to the presence of any new crystalline phase such as MoO_3 is detected on the XRD pattern, this indicates that cobalt and molybdenum are well dispersed in the dual mesoporous titania support.§ Surprisingly, this solid presents both Lewis and Brönsted acidity,¶ which are conversed after the impregnation of cobalt and molybdenum oxides (Table 1). To understand the origin of the acidic properties of the dual mesoporous titania support it should be reminded that the walls of the porous framework are composed of both anatase particles and amorphous TiO_2. As a consequence Ti–OH groups are present at the support's surface. From thermogravimetric analyses, the density of OH groups at the surface of the porous TiO_2 has been estimated by considering the weight loss (Δm) that occurs after the desorption of both the water molecules physisorbed at the surface of titania and the strongly bound water on titania. The latter is mostly desorbed at around 250 °C and completely by 300 °C in static air.[14] The concentration of OH groups [OH (nm^2) = $\Delta m 2 N_A / S_{BET} m M_{H_2O}$, where m, S_{BET}, N_A and M_{H_2O} stand for the weight of samples, the specific surface area, Avogadro's number and the molecular weight of water, respectively] is found to be around 12–14 OH nm^{-2}. This value is very close to the one obtained for a fully hydroxylated TiO_2 surface.[15] The strong acid feature of the support can thus rely on this high hydroxyl density at the dual mesoporous titania surface.

After sulfidation the typical slabs of MoS_2 crystallites are observed by TEM (Fig. 3). Onto the small titania crystals, MoS_2 particles are formed by 1–2 layers with lengths of 5 nm. Around the titania crystals, active phase particles of 1 or 2 layers with a length between 10 and 20 nm are present.

The activity of $CoMoS/TiO_2$ for the transformation of 46DMDBT [P = 40 bars, T = 340 °C, feed = 500 ppm S (46DMDBT), 9500 ppm S (DMDS)–Heptane, H_2/feed = 475 NL L^{-1}] is higher than the activity for the conventional one (Table 2).‖ Indeed,

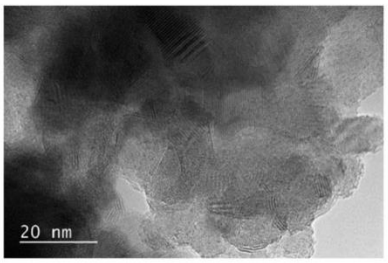


Fig. 3 TEM image of $CoMoS/TiO_2$.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2017

Table 2 Transformation of 46DMDBT. Activity (A: total, HDS, acid) and HYD/DDS selectivity over $CoMoS/TiO_2$ and $CoMoS/Al_2O_3$ (T = 350 °C, P = 40 bar, H_2/feed = 475 NL L^{-1}, conversion of 25%)

			$CoMoS/TiO_2$	$CoMoS/Al_2O_3$
A (mmol h^{-1} g^{-1})	Total		1.8	0.7
	HDS	Total	0.7	0.7
		DDS	0.5	0.2
		HYD	0.2	0.5
	Acid		0.9	0
Selectivity: HYD/DDS			0.4	2.5

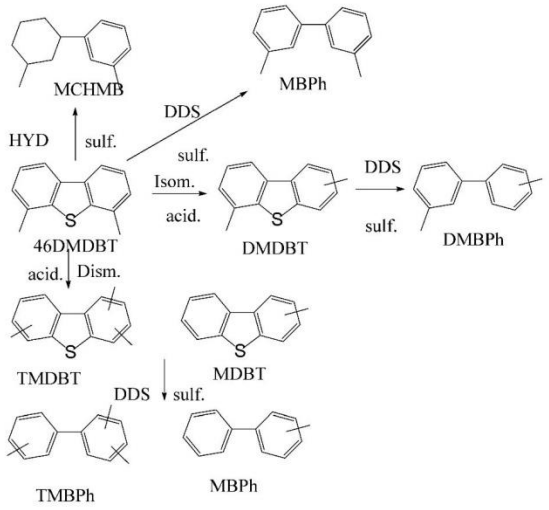
it can be observed that $CoMoS/TiO_2$ exhibits a higher total activity (1.80 mmol h^{-1} g^{-1}) than the conventional catalyst (0.70 mmol h^{-1} g^{-1}). This could be explained by a new activity (A_{acid}) due to the Brönsted acidity, arising from Ti–OH groups of the support, over the $CoMoS/TiO_2$ catalyst leading to the isomerization and dismutation reactions to form mainly alkyldimethyldibenzothiophenes, which were not observed over alumina as a support.

In particular, 3,6-dimethyldibenzothiophene is obtained by isomerization while trimethyldibenzothiophenes and methyldibenzothiophenes are formed by dismutation reaction. These intermediates are more reactive than 46DMDBT as reported by Perot.[16] The lower reactivity of 46DMDBT is attributed to the hindrance steric effect of a methyl group in positions 4 and 6.

Regarding the reaction scheme (Scheme 1) of 46DMDBT two reaction routes over sulphide sites (sulf.) are involved, the direct desulfurization (DDS) pathway leading to alkyl-substituted biphenyl and the hydrogenation (HYD) one leading first to hydrogenated intermediates but finally after a desulfurization step to alkyl-substituted cyclobenzene.[11,14] However in the presence of Brönsted acidity, if the total HDS activity appears similar, the direct DDS route becomes the main way for the transformation of 46DMDBT when the active phase is dispersed onto the dual mesoporous titania (0.5 mmol h^{-1} g^{-1} against 0.2 mmol h^{-1} g^{-1} for the conventional catalyst). By contrast the hydrogenation way is favoured with the γ-Al_2O_3 support. In this case the HYD activity is equal to 0.5 mmol h^{-1} g^{-1} and 0.2 for $CoMoS/\gamma$-Al_2O_3 and $CoMoS/TiO_2$, respectively. It should be noted that if 46DMDBT *via* isomerization has already been reported for a hydrotreating catalyst in which an acid component such as a zeolite or a heteroelement (Zr, Al) has been introduced,[16] to the best of our knowledge it is the first time that isomerization and dismutation are evidenced for a pure mesoporous titania support. Indeed, it should also be outlined that no external acid additives have been added during the catalyst preparation. Therefore HDS of 46DMDBT involving both the isomerization and dismutation reactions can be unambiguously related to the acidic properties (Brönsted) of the support. Indeed according to the literature it is well known that these two reactions involve strong acidic sites.[16]

Regarding the HYD/DDS selectivity as expected the conventional catalyst is highly selective for the hydrogenated route (HYD/DDS = 2.5). By contrast HYD/DDS = 0.4 indicating that the DDS way contributed mainly to the HDS of 46DMDBT when the active phase is dispersed on the dual mesoporous titania (Scheme 1). This implies lower hydrogen consumption, and $CoMoS/TiO_2$ appears thus to be a more eco-friendly catalyst.

In summary, the dispersion of a MoS_2 active phase onto a dual mesoporous titania support provides a new generation of efficient catalysts for 4,6-dimethylbenzothiophene hydrodesulfuration. Due to the high OH density at the support's surface intrinsic Brönsted acid sites are formed and they favour an unexpected way for the direct desulfurization *via* both isomerization and dismutation reactions instead of the hydrogenation way, which is usually encountered without the addition of external acid components. The designed catalyst is more eco-friendly since it consumes less hydrogen. This implies a better use of the fossil resources and opens new perspectives for other hydrotreating reactions.



Scheme 1 46DMDBT transformation over $CoMoS/TiO_2$ (HYD: Hydrogenation way, DDS: direct desulfurization way, sulf: sulfide phase, acid: acid properties, Dim. dismutation, Isom: isomerization. 46DMDBT: 4,6-dimethyldibenzothiophene, MCHMB, methylcyclohexylmethylbenzene, MBPh: methylbiphenyl, DMDBT: dimethyldibenzothiophene, DMBPh: dimethylbiphenyl, TMDBT: trimethylbiphenyl, MBPh: methylbiphenyl).

Notes and references

‡ *General procedure for support preparation*: mesoporous TiO_2 has been synthesized using mixtures of $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$ [$R^F_8(EO)_9$] and $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ [Pluronic P123] as templates *via* the sol–gel method that combines the evaporation-induced self-assembly process and the liquid crystal templating pathway. 1 g of the surfactant mixture was first dissolved in 20 g of ethanol under stirring at room temperature. The P123/$R^F_8(EO)_9$ weight ratio was fixed to 50/50. Then, 2 g of a hydrochloric acid solution and 3 g of titanium isopropoxide Ti(OiPr)4 were added. The mixture was directly evaporated under vacuum to remove ethanol and isopropanol released by hydrolysis of $Ti(OiPr)_4$. The samples were dried in an oven at 40 °C for 12 h. Then the precipitation of titania in the hybrid mesophase is induced by a treatment under an NH_3 atmosphere (≈0.5 atm) for 12 h to allow the condensation of the inorganic precursor. Surfactants are eliminated by ethanol extraction using a Soxhlet apparatus. Then calcination is performed to crystallize TiO_2 walls into anatase. To do that, the first step was accomplished under a nitrogen atmosphere. The samples were heated to 150 °C, at a rate of 1 °C min^{-1} and kept at this temperature for one hour. Then, the same program was applied to reach 350 °C, the final temperature. The oxygen flow was then introduced and the calcination at this step was

maintained for 1 hour. *General procedure for support impregnation*: $CoMo/TiO_2$ was obtained by the co-impregnation method. Cobalt(II) nitrate hexahydrate (CoN_2O_6, $6H_2O$) and ammonium heptamolybdate [$(NH_4)_6Mo_7$, $6H_2O$] were used as Co and Mo precursors, respectively. They were decomposed at 380 °C under an air atmosphere. The number of Mo atoms per nm^2 and the Co/Mo ratio were fixed to 3 and 0.54, respectively. *General procedure for sulfidation*: $CoMo/TiO_2$ was sulfided for 16 hours at 350 °C *in situ* in a dynamic flow reactor using a sulfiding feed made of 5.8% by volume of dimethyl disulfide (DMDS) in *n*-heptane as solvent under a total pressure of 4.0 MPa.

§ Acidity measurements and catalytic tests.

¶ *Acidity characterization*: The measurement of the acidity by adsorption of pyridine followed by FTIR spectroscopy was carried out using a Thermo Nicolet NEXUS 5700 spectrometer at a resolution of 2 cm^{-1} and 128 scans per spectrum were collected. Catalyst samples were pressed into thin pellets (10–60 mg) with a diameter of 16 mm under a pressure of 1–2 t cm^{-2} and activated *in situ* for one night under a nitrogen atmosphere at 380 °C. After cooling the samples up to room temperature, a background spectrum was collected. The number of Lewis and Brönsted acid sites was determined from the area of the band at 1445–1450 cm for the Lewis acidity and at 1540 cm^{-1} for the Brönsted acidity.[17] All spectra were normalized to an equivalent sample mass (20 mg) to compare them against each other.

‖ *HDS of 46DMDBT*:[18] catalytic activity measurements were carried out in a fixed bed reactor at 340 °C after the sulfidation step under a total pressure of 4.0 MPa with a H_2/feed ratio of 475 NL L^{-1}. The model sulfided feed contained 1 wt% of S among them 500 ppm arises from 46DMDBT and 9500 ppm from dimethyl disulfide (DMDS) in *n*-heptane as solvent to be representative of a diesel straight-run standard. Owing to the high boiling point of the reactants, on-line analysis of the reaction products was not convenient. Consequently, the reactor effluents were condensed and liquid samples were periodically collected to be analyzed by gas chromatography. Gaseous products were not found except for methane which was produced by dimethyldisulfide decomposition. The analyses were carried out using a Varian 3400 chromatograph equipped with a 25 m BP1 (SGE) capillary column (inside diameter: 0.32 mm; film thickness: 5 μm) with a temperature program from 50 to 70 °C (4 °C min^{-1}) and then from 70 to 250 °C (15 °C min^{-1}).

For a better precision in the activity measurements, the contact time (defined as the ratio between the mass of the catalyst and the flow of the feed) was adapted to also keep the overall conversion of sulfur compounds nearly constant around 25 molar%. Contact times were, respectively, 10 s with $CoMoS/TiO_2$ and 26 s with $CoMoS/Al_2O_3$. Global, HDS, HYD, DDS and acid: activities of the catalyst are defined as the number of moles of sulfur compounds transformed by the HYD, DDS, and acid ways per gram of catalyst.

1 S. Dzwigaj, C. Louis, M. Breysse, M. Cattenot, V. Bellière, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo and Y. Yoshimura, *Appl. Catal., B*, 2003, **41**, 181.
2 J. C. Morales-Ortuño, R. A. Ortega-Domíngueza, P. Hernández-Hipólito, X. Bokhimi and T. E. Klimova, *Catal. Today*, 2016, **271**, 127.
3 P. Platanitis, G. D. Panagiotou, K. Bourikas, C. Kordulis, J. L. G. Fierro and A. Lycourghiotis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2016, **412**, 1.
4 J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Guitiérrez-Alejandre, R. Cuevas and P. Castillo, *Catal. Today*, 2004, **98**, 19.
5 P. Castillo-Villalòn, J. Ramírez, R. Cuevas, P. Vázquez and R. Castañeda, *Catal. Today*, 2015, **259**, 140.
6 A. A. Cecílio, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli and Y. Maniette, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2004, **31**, 87.
7 L. Chao, Z. Zhiming, H. Yongli, C. Zhenmin and W. Yuan, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2014, **22**, 383.
8 K. Zimny, J. Ghanbaja, C. Carteret, M. J. Stébé and J. L. Blin, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2113.
9 K. Zimny, C. Carteret, M. J. Stébé and J. L. Blin, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 6585.
10 I. Naboulsi, B. Lebeau, L. Michelin, C. Carteret, L. Vidal, M. Bonne and J. L. Blin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 3113.
11 F. Bataille, J. L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse and S. Kasztelan, *J. Catal.*, 2000, **191**, 409.
12 J. Jin, S. Z. Huang, J. Liu, Y. Li, D. S. Chen, H. E. Wang, Y. Yu, L. H. Chen and B. L. Su, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 9699.
13 J. Jin, S. Z. Huang, Y. Li, H. Tian, H. E. Wang, Y. Yu, L. H. Chen, T. Hasan and B. L. Su, *Nanoscale*, 2015, **7**, 12979.
14 G. M. S. El Shafei, C. A. Philip and N. A. Moussa, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **79**, 253.
15 R. Mueller, K. K. Kammler, K. Wegner and S. E. Pratsinis, *Langmuir*, 2003, **19**, 160.
16 G. Pérot, *Catal. Today*, 2003, **86**, 111.
17 J. C. Lavalley, R. Anquetil, J. Czyziewska and M. Ziolek, *J. Chem. Soc., Trans.*, 1996, **92**, 1263.
18 M. Philippe, F. Richard, D. Hudebine and S. Brunet, *Appl. Catal., B*, 2013, **132–133**, 493.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2017

CoMoS active phase on acidic mesoporous titania for the direct hydrodesulfurization of gazole

Submitted to ACS Catalysis

Abstract

Here, we report the design of efficient catalysts for the hydrodesulfurization of gazole by dispersion of MoS_2 active phase onto mesoporous titania supports. Prior to the formation of the active phase, the TiO_2 materials, before and after the wet impregnation with cobalt and molybdenum precursors, have been characterized in detail by small angle Xray scattering, manometry nitrogen adsorption/desorption, X-ray diffraction, Raman, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). After impregnation, the $CoMo/TiO_2$ supports have a specific surface area around 200 m²/g, against 300-475 m²/g before impregnation. Pyridine adsorption has been used to probe the acid properties of the materials. Surprisingly, these solids present both Lewis and Brönsted acidity, which are conversed after the impregnation of cobalt and molybdenum oxides. After sulfidation and investigation of the CoMoS phase by transmission electron microscopy and XPS, the obtained catalysts have been tested for the hydrodesulfurization of both dibenzothiophene (DBT) and 4,6-Dimethyldibenzothiophene (46DMDBT). We highlight that thanks to the intrinsic Brönsted acidity, the CoMoS/mesoporous TiO_2 catalysts favor the direct desulfurization route of 46DMDBT CoMoS/alumina, in contrary to the conventional. Our results show that the efficiency of the catalysts is not influenced by the mesopore diameters.

The characteristic and the efficiency of the mesoporous titania catalysts have been compared with the ones of both the conventional Al_2O_3, used for hydrotreatment and P25 a commercial TiO_2 support used as titania reference.

Keywords: Mesoporous titania, Brönsted acidity, Direct desulfurization, Dismutation, Dibenzothiophene, 4,6-Dimethyldibenzothiophene

1. Introduction

Due to their applications in energy conversion and storage, catalysis, sensing, adsorption and separation, ordered mesoporous oxides such as SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3…have attracted much attention for the past few years [1,2]. Among these different oxides, titania is of particular interests. TiO_2 is a semiconductor widely used for applications in electronics, electrochemical systems [3-5] but also as catalyst or as promoter or carrier for metals and their complexes [7,8]. For example, it enhances the hydrodesulfurization (HDS) of transition metal sulfides (TMS) by transferring electronic density towards the TMS [9]. However, the low specific surface area of conventional titania limits the loading of the adsorbed active species, involving a low catalytic efficiency [10]. Thus, many efforts are made to enhance the titania specific surface area. One way to reach this goal consists in developing the synthesis of pure mesoporous TiO_2 which can be mainly prepared either from the hard-templating method or *via* the soft templating pathway [11-13]. When the synthesis is performed according to the hard templating route, the mesoporous titania is prepared in a confined space, for example via replication of mesoporous silica as hard template. Since the template prevents collapse of the mesostructure upon calcination, the main advantage of this method is the preservation of the ordered mesopore channel array during the crystallization step at high temperature. However this pathway is time consumer (long process), not environmentally friendly and can require specific devices and instrumentation. The second way to get the mesoporous TiO_2 is the soft templating pathway, which implies the co-assembly of the titania precursor and surfactant, similar to the preparation of ordered mesoporous silica. However, in that case one key parameter that should be take into account concerns the control of the titanium precursor hydrolysis and condensation. In fact, precursors such as titanium alkoxides or titanium chloride exhibit a high reactivity towards hydrolysis and condensation. Consequently, dense TiO_2 with a poor mesopore arrangement and a low specific surface area is often recovered.

Various strategies such as the acid-base concept [14], the use of mixed inorganic precursor [15] or hydrolysis controlling agents [16] have thus been developed to control this step. Among them, the synthesis in non aqueous media seems to be the most successful way [17]. However, the templated synthesis of mesoporous TiO_2 usually leads to the formation of amorphous walls and the heat treatment performed to involve the titania crystallization often results in a collapse of the ordered mesostructures. Recently, combining the sol-gel process and the surfactant templating method, we have reported the preparation of mesoporous titania with high specific surface area (> 250 m^2/g). These materials are effective catalysts for the photo-degradation of methyl orange [18,19]. The introduction of a second level of porosity enhanced their photocatalytic efficiency [20]. Regarding the HDS of gazole, here we have taken benefit of both titania and the high specific surface area to use the mesoporous TiO_2 as supports for the dispersion of the CoMoS active phase. The obtained catalysts have been tested for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene (DBT) and of 4,6 dimethylbenzothiophene (46DMDBT), the model molecules representative of the most refractory ones contained in gazole cut. Indeed, it is now well established that the sulfur compounds present in diesel fuels at sulfur levels of less than 250 ppm wt are almost exclusively substituted dibenzothiophenes, especially those in which the alkyl substituents are present in the 4 and 6 positions on the aromatic rings adjacent to the heterocycle [21-26]. It is generally accepted that these dibenzothiophenic compounds convert via two reaction routes : direct desulfurization (DDS) by cleavage of the C-S bonds and hydrogenation way (HYD), corresponding first to the hydrogenation of the aromatic ring followed by C-S bond rupture [27-30]. However, dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (46DMDBT) present different product distributions. Indeed, while over commonly used commercial catalysts DBT reacts mainly through the DDS route (Scheme 1), 46DMDBT is essentially converted by the HYD pathway [25, 27, 31-35] over molybdenum sulfide catalysts supported

on alumina Over zeolite as support, isomerization and dismutation reactions, due to brönsted acidity properties, of the methyl groups close to sulfur atoms were also observed [36] (Scheme 2). In this paper, we have shed some light on the mechanism involved in the HDS of the both model compounds (DBT and 46DMDBT) using the mesoporous titania-based catalysts. The results are also compared with the ones obtained using both the conventional $CoMoS/Al_2O_3$ and CoMoS/P25 used as a reference titania support.

2. Materials and methods

The triblock copolymer P123 $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ (EO = ethylene oxide, PO = propylene oxide) was purchased from Aldrich. The used fluorinated surfactant, which was provided by DuPont, has an average chemical structure of $C_8F_{17}C_2H_4(OC_2H_4)_9OH$. It is labeled as $R^F_8(EO)_9$. Titanium isopropoxide $Ti(OiPr)_4$ (97% Aldrich) was used as inorganic sources. Hydrochloric acid (ACS reagent, 37%, Sigma-Aldrich) was employed to control the rate of hydrolysis of inorganic sources. Cobalt(II) nitrate hexahydrate (CoN_2O_6, $6H_2O$, 99.00 % Sigma-Aldrich) and ammonium heptamolybdate [$(NH_4)_6Mo_7$, $6H_2O$, 99.98 % Sigma-Aldrich] were used as Co and Mo precursors, respectively.

2.1. Supports preparation and impregnation

Mesoporous titania supports have been synthesized using mixtures of $R^F_8(EO)_9$ and P123 as templates via the sol-gel method according to a procedure developed by our group [20,37,38]. Typically, 1 g of the surfactant mixture was first dissolved in 20 g of ethanol under stirring at room temperature. Samples are labeled as P_X/F_{100-X} where X stands for the weight percent of P123 in the surfactant mixture. Then, 2 g of a hydrochloric acid solution and 3 g of titanium isopropoxide $Ti(OiPr)_4$ were added. The mixture was directly evaporated under vacuum to remove ethanol and isopropanol released by hydrolysis of $Ti(OiPr)_4$. Samples were dried in an oven at 40°C for 12 h. Then the precipitation of titania in the hybrid mesophase is induced by a treatment under NH_3 atmosphere (≈ 0.5 atm) for 12 h to allow the condensation of the

inorganic precursor. Surfactants were eliminated by ethanol extraction with a Soxhlet apparatus. Then calcination was performed to crystallize TiO_2 walls into anatase. To do that, the first step was accomplished under a nitogen atmosphere. The samples were heated to 150°C, at a rate of 1 °C / min and kept at this temperature during one hour. Then, the same program was applied to reach 350°C, the final temperature. The oxygen flow was then introduced and the calcination at this step was performed for 1 hour. To investigate the effect of the preparation method on the efficiency of the mesoporous TiO_2-based catalyst, we have also synthesize a support by mixing (wt.%) 50% of P0/F100 with 50% of P100/F0. The mixture has been then grinded in an agate mortar. The obtained composite is labeled as 0.5 P100/F0+0.5 P0/F100. After preparation and characterization all the mesoporous titania supports were impregnated with the metal precursors. The latter were decomposed at 380°C under air atmosphere. The number of Mo atoms per nm² and the Co/Mo ratio were fixed to 3 and 0.54, respectively.

2.2 Catalytic measurements

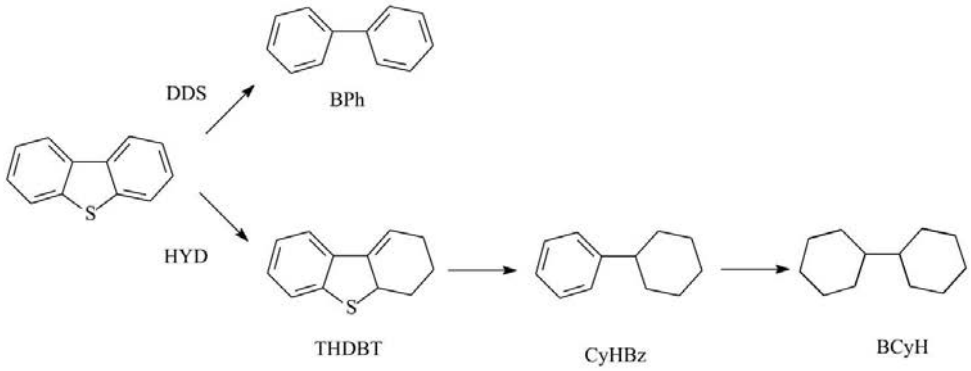
The solids were crushed, sieved to a 250-315µm size range and sulfided *in situ* in a fixed flow reactor using a sulfiding feed made of 4.75 % by volume of dimethyl disulfide (DMDS) in n-heptane as solvent under a 4.0 MPa of total pressure; this corresponded to a hydrogen pressure of 2.6 MPa, H_2S and methane pressures of 0.12 MPa, n-heptane pressure of 1.16 MPa. The sulfiding mixture was injected at a starting temperature of 150°C. After one hour, the temperature was raised to 350°C at a 5°C/min rate and maintained for 14 hours. The temperature was then lowered to the reaction temperature (340°C).

Dimethyl disulfide (>98% purity), 46DMDBT (>95% purity) and n-heptane (>98% purity) (>99% purity) from Aldrich Chemicals were used without further purification.

The HDS of 46DMDBT (or DBT) was carried out in a fixed bed microflow reactor at 340°C and 4.0 MPa of total pressure after an *in situ* sulfidation of the catalyst according to the

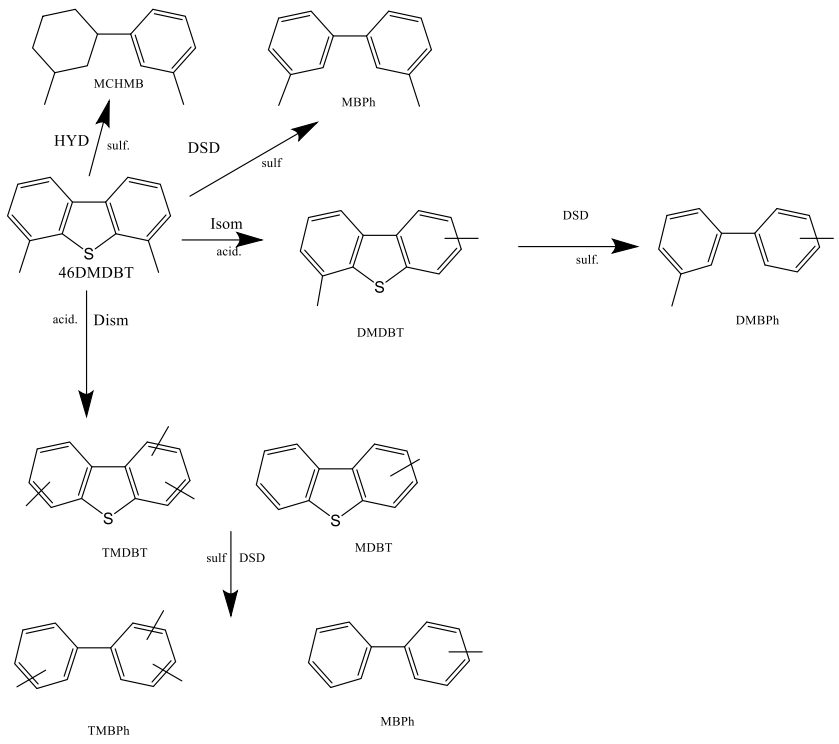
procedure described above. 46DMDBT or DBT (500 ppmS) were diluted in n-heptane into which dimethyl disulfide (9500 wt ppmS) was added to generate H_2S.

Under the experimental conditions used in this study (with a very low partial pressure of sulfur compounds), the reaction scheme of the HDS of 46DMDBT and DBT remained in accordance with previous studies [21, 27-32, 39-41]. No effect of n-heptane as solvent was noticed as compared with results with n-heptane as solvent [31,34]. 46DMDBT and DBT reacted according two parallel and independent routes. For the DBT transformation, the main route was the DDS pathway leading to the formation of biphenyl (BPh) (Scheme 1). The main route for 46DMDBT transformation was the HYD pathway (75 %) leading to a partially hydrogenated intermediate (46DMTHDBT), then to a partially hydrogenated and desulfurized product (MCHT).



Scheme 1 : Transformation of 46DMDBT over molybdenum sulfide based catalyst. (HYD: Hydrogenation way, DDS: Direct Desulfurization way, BPh: biphenyl, THDBT: tetrahydrodibenzothiophene, CyHBz: cyclohexylbenzene, BCyH: bicyclohexylhexane).

The other route was the DDS pathway, yielding DMBPh (Scheme 2). Over acidic support such as zeolithe, isomerization and dismutation reactions were also involved leading to the formation of alkylmethyldibenzothiophenes and the corresponding desulfurizated products by direct C-S bond rupture.



Scheme 2 : Transformation of 46DMDBT over molybdenum sulfide based catalyst. (HYD: Hydrogenation way, DDS: Direct Desulfurization way, sulf:.sulfide phase, acid: acid properties, Dism. Dismutation, Isom: Isomerization. 46DMDBT: 4,6 dimethyldbenzothiophene, MCHMB, Methylcyclhexylmethylbenzene, MBPh: methylbiphenyl, DMDBT: dimethyldibenzothiophene, DMBPh:dimethylbiphenyl, TMDBT: trimethylbiphenyl, MBPh: methylbiphenyl.

Different activities (A) were calculated in order to evaluate the contribution of each route. A_{Total}, A_{HYD}, A_{acid} (isom+dism.), $A_{total\ HDS}$, A_{DDS} way, $A_{DDS\ isom}$ and $A_{DDS\ dism.}$ of the various catalysts are defined as the number of moles of sulfur compounds transformed by each way for the transformation of 46DMDBT per gram of catalyst. A_{acid} corresponds to the sulfided compounds formed by isomerization and dismutation reactions of 46DMDBT. Precisely, $A_{total\ HDS}$ stands for the sum of the total desulfurized products through DDS and hydrogenation ways. $A_{direct\ DDS}$, $A_{DDS\ isom.}$ and $A_{DDS\ dism.}$ refer to the amount of products resulting from the direct desulfurization, the isomerization and dismutation of 46DMDBT, respectively.

Regarding the transformation of the DBT, the total activity (A_{total}) the activity of the DDS (A_{DDS}) way and of the HYD (A_{HYD}) way are calculated also the number of moles of sulfur compounds transformed by each way.

The contact time defined as the ratio between the volume of the catalyst and the gas flow of the reactant was adapted in order to obtain a conversion of sulfur of around 25% for all the solids.

Owing to the high boiling point of the reactants, on-line analysis of the reaction products was not convenient. Consequently, the reactor effluents were condensed and liquid samples were periodically collected to be analyzed by gas chromatography. Gaseous products were not found except for methane which was produced by dimethyl disulfide decomposition. Analyses were carried out with a Varian 3400 chromatograph equipped with a 25 m BP1 (SGE) capillary column (inside diameter: 0.32 mm; film thickness : 5 μm) with a temperature program from 50 to 70°C (4°C/min) then from 70 to 250°C (15°C/min). All products were identified by GC-MS (Finnigan INCOS 500) and by comparison with commercial products.

2.3 Characterization

Small Angle X-ray Scattering (SAXS) measurements were carried out on a SAXSess mc² instrument (Anton Paar), using a line collimation system. This instrument is attached to a ID 3003 laboratory X-Ray generator (General Electric) equipped with a sealed X-Ray tube (PANalytical, $\lambda_{Cu, K\alpha}$ = 0.1542 nm) operating at 40 kV and 50 mA. A multilayer mirror and a block collimator provide a monochromatic primary beam. A translucent beam stop allows the measurement of an attenuated primary beam at q=0. Mesoporous materials were put between two sheets of Kapton® placed in a powder cell before being introduced inside the evacuated chamber. All data were corrected for the background scattering from the Kapton® and for slit-smearing effects by a desmearing procedure from SAXSQuant software using the Lake method. Powder X-ray diffraction patterns were recorded using a Panalytical X'Pert PRO

diffractometer equipped with a Cu X-ray tube ($\lambda_{Cu\ (K\alpha)}$ = 0.1542 nm) operating at 45 kV and 40 mA and an X'Celerator detector. Fixed divergence slit (1/16), mask (10 mm) and antiscatter slit (1/8) were used at primary beam for the current analysis. N_2 adsorption-desorption isotherms were determined on a Micromeritics TRISTAR 3000 sorptometer at – 196 °C. The specific surface area was obtained by using the BET model whereas the pore diameter and the pore size distribution were determined by the BJH (Barret, Joyner, Halenda) method applied to the adsorption branch [42]. Elemental analysis of the samples was performed by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (XRF) using a PHILIPS MagiX apparatus. For this analysis, the sample powder was pelletized under a pressure of 4 tons for 2 minutes with a hydraulic press. XPS spectra were collected on a Kratos Axis Ultra (Kratos Analytical, U.K.) spectrometer with a hemispherical energy analyzer and using a monochromatic Al Kα source (1486.6 eV). All spectra were recorded at a 90° takeoff angle, with the analyzed area being currently about 0.7 x 0.3 mm. Survey spectra were acquired with 1.0 eV step and 160 eV analyzer pass energy and the high-resolution regions with 0.1 eV step and 20 eV pass energy (instrumental resolution better than 0.5 eV). The, Co 2p, Mo 3p, Mo 3d, S 2s and S 2p binding energies were referenced to the C(1s) line situated at 284.6 eV, i.e. the value generally accepted for adventitious carbon surface contamination.

A JEOL JEM2100F transmission electron microscope (TEM) was used to characterize the MoS_2 phase.

The measurement of the acidity by adsorption of pyridine followed by FTIR spectroscopy was carried out with a ThermoNicolet NEXUS 5700 spectrometer at a resolution of 2 cm^{-1} and collected 128 scans per spectrum. Catalyst samples were pressed into thin pellets (10-60 mg) with diameter of 16 mm under a pressure of 1-2 $t.cm^{-2}$ and actived in situ during one night under nitrogen at 380°C. After cooling down the samples until room temperature, a

background spectrum was collected. The quantity of Lewis and Brönsted acid sites was determined from the area of the band at 1445-1450 cm^{-1} for the Lewis acidity and at 1540 cm^{-1} for the Brönsted acidity [43-46]. All spectra were normalized to an equivalent sample mass (20 mg) to compare them against each other.

3. Results

3.1. Properties of the impregnated $CoMo/TiO_2$ catalysts

The porous features of the titania supports prepared by the soft templating is shown by the manometry nitrogen adsorption/desorption experiments (Fig. 1A). Indeed, according to the IUPAC classification |47], the isotherm of P0/F100 suggests a supermicroporous materials, i.e. the pore size is located at the limit between the micro and mesoporous domain [48]. This is confirmed by the pore size distribution, which maximum is around 2 nm. For P100/F0 a type IV isotherm (Fig. 1A), characteristic of mesoporous materials, is obtained by nitrogen adsorption-desorption analysis. The hysteresis in accordance with pore necking and the pore size distribution is relatively narrow. The mesopore diameter is around 6.5 nm. Isotherms of P50/F50 and 0.5P100/F0+0.5P0/F100, show two inflection points at relative pressure p/p_0 = 0.3 and p/p_0 = 0.7-0.8 on the adsorption branch of the isotherm (Fig. 1A). Since the pore diameter is related to the relative pressure *via* the Kelvin's equation, this reflects the presence of mesopores with two different diameters. The dual mesoporosity of P50/F50 and 0.5P100/F0+0.5P0/F100 is also shown by the mesopore size distribution for which two maxima at around 2.1-8.3 nm and 2.1-7.0 nm are clearly observed, respectively. In a general way the specific surface area values given in table 1 are high ($\geq$ 300 m^2/g).

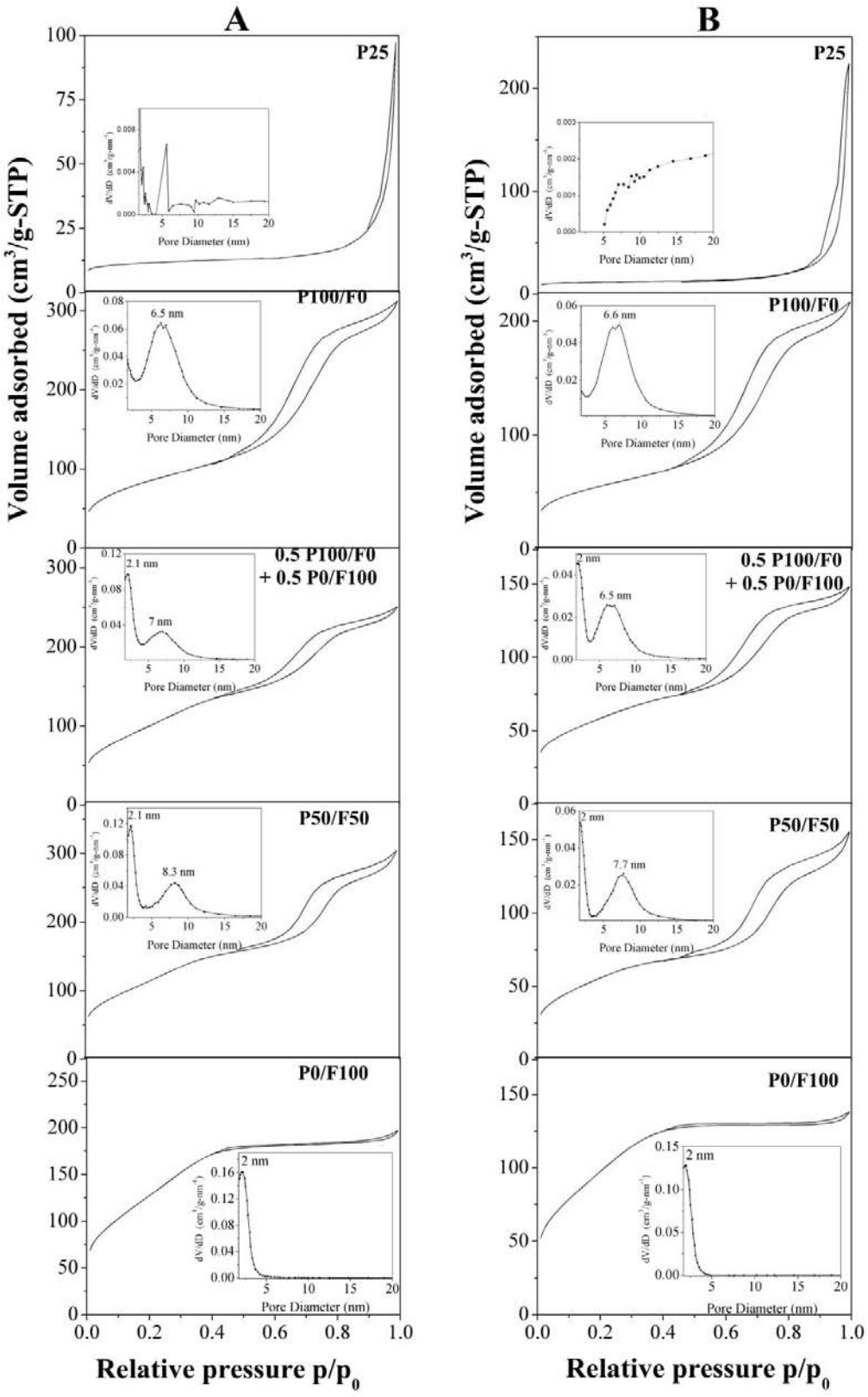


Figure 1 : Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distributions (insert) of the titania materials before (A) and after (B) wet impregnation.

By contrast S_{BET} of P125 is rather low, 37 m²/g, the isotherm is type II reflecting a non-porous material and no pore size is detected in the mesopore range. After impregnation, except for P25 a decrease of the specific surface area is observed from Table 1. The decrease is close to 25 and 35% for the mono modal P100/F0 and P0/F100, respectively. The drop, between 43 and 50%, is more pronounced for the dual mesoporous titania. Except the decrease of S_{BET} and of the pore volume (Table 1) no significant modification of both the isotherms and the pore size distributions is noted after impregnation (Fig. 1B).

Table 1 : Specific surface area (S_{BET}), pore diameter (Ø) and total pore volume (V_P) of the supports before and after impregnation.

Support	Before impregnation			After impregnation		
	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Ø(nm)	Vp (cm^3/g)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Ø (nm)	Vp (cm^3/g)
P25	37	-	0.52	37	-	0.09
P0/F100	475	2.0	0.22	220	2.0	0.13
P50/F50	420	2.1-8.3	0.38	205	2.0-7.7	0.18
0.5P100/F0+0.5P0/F100	372	2.1-7.0	0.33	210	2.0-6.5	0.19
P100/F0	300	6.5	0.40	200	6.6	0.3

SAXS patterns of P100/F0 and P0/F100 before and after wet impregnation exhibit a reflection line at 9.6 and 4.7 nm, respectively (Fig. 2).

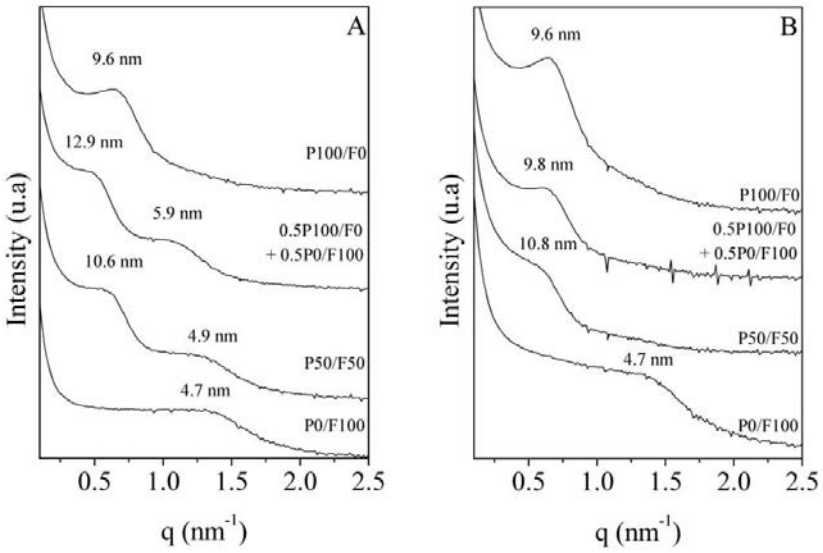


Figure 2 : SAXS patterns of the mesoporous TiO_2 before (A) and after (B) wet impregnation.

The mesopore arrangement is not affected by the impregnation process. Before the Co and Mo impregnation the coexistence of the two mesopores networks for P50/F50 and 0.5P100/F0+0.5 P0/F100 supports is evidenced by the presence of two peaks having a d-spacing, for P50/F50, of 10.6 (large mesopores) and 4.9 nm (small mesopores). However, we can note that the reflection characteristic of the small mesopore network is no longer clearly observed after impregnation, suggesting that it is partially damaged by the calcination step performed at 380°C to decompose the Co and Mo precursors, whereas the larger one is not significantly affected.

Raman spectra of all samples prepared according to the sol gel method exhibit a very intense band at 152 cm^{-1} and three other vibrations at 392, 512 and 632 cm^{-1} (Fig. 3A). They can be attributed to E_g, B_{1g}, A_{1g} or B_{1g}, and E_g modes, respectively, characteristics of anatase. The position of the first band allows concluding that the wall of the mesoporous titania are semi-crystalline. After impregnation a similar behavior is observed. However in that case we can note an increase in background noise (Fig. 3B) likely due to the presence of residual carbon, which involve fluorescence. It should be noted that even if P25 is composed of about 75% of anatase and 25% of rutile since the signal due to anatase is exalted vibrations of rutile are not detected.

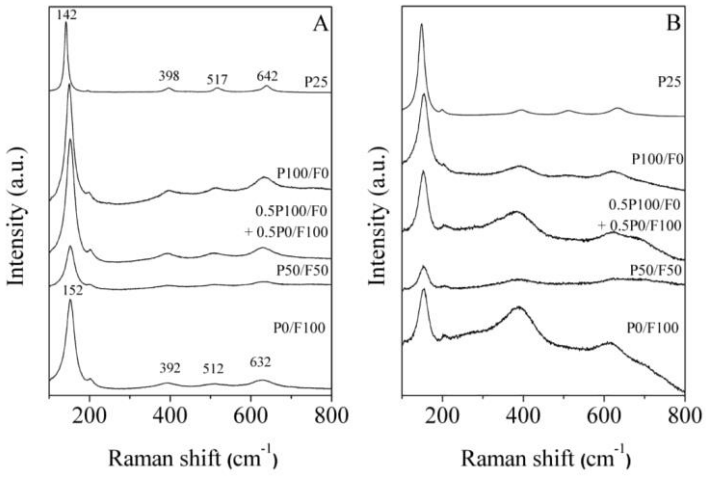


Figure 3 : Raman spectra of the titania materials before (A) and after (B) wet impregnation

After the wet impregnation, the two binding energy peaks in the XPS spectra at around 458.6 eV and 464.4 eV can be attributed to Ti 2p3/2 and Ti 2p1/2 respectively (Fig. 4A). In agreement with those of TiO_2 reported in the literature [49], they are characteristic of anatase. They indicate that titanium exists as Ti (IV) species, being attributed to Ti^{4+}. Besides these peaks, two binding energies at 232.4 eV and 235.6 eV are detected on the Mo spectrum (Fig. 4B). They can be attributed to Mo 3d5/2 and Mo 3d3/2, respectively, showing that Mo^{6+} is bonded with oxygen atoms (MoO_3) [50,51]. Similar remark can be made for Co, for which the signature of Co 2p is detected at around 781.3 eV (Fig. 4C) [52].

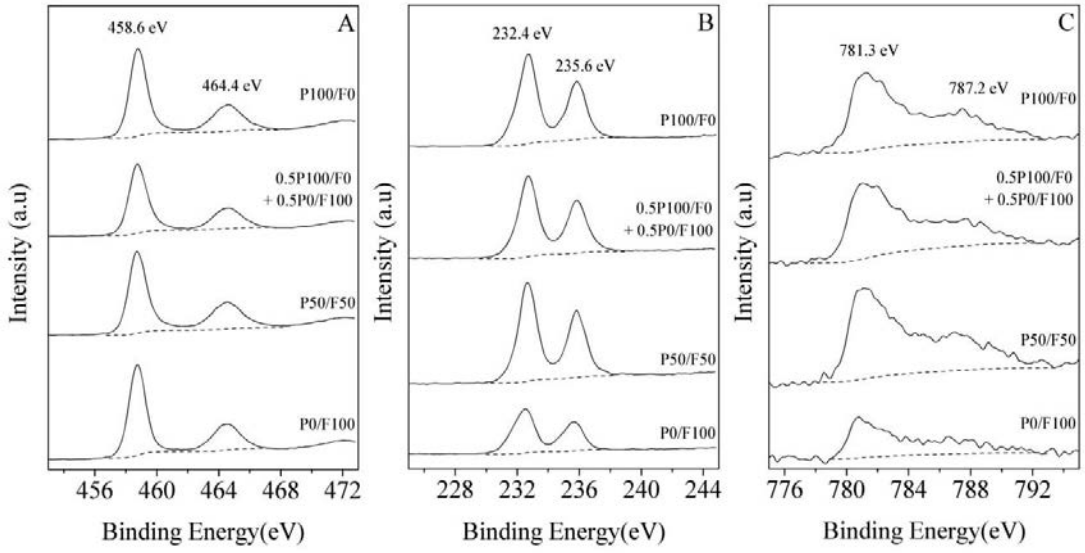


Figure 4 : Ti 2p (A), Mo 3d (B) and Co 2p (C) XPS spectra of the CoMo/mesoporous TiO2 supports.

The XPS analysis also provides informations about the surface composition. From Table 2, we can see that depending on the support, at the surface the Co/Mo ratio varies from 0.47 to 0.60 with a Co/(Co+Mo) ratio located between 0.32 and 0.38. The Co/Mo and Co/(Co+Mo) ratios determined by X-ray fluorescence analyses (Table 3) are slightly higher than the ones obtained by XPS, suggesting that a small part of Cobalt and Molybdenum are in the bulk. The number of Mo atoms per nm² is evaluated between 2.74 and 3.42, depending on the support (Table 3). However, both techniques allow concluding that the metals have been effectively

dispersed onto the supports' surface. In addition from Table 2 and Table 3 we can note that the number of Mo atoms per nm² the Co/(Co+Mo) and the Co/Mo ratios are very closed to the targeted ones, i.e. 3 Mo atom/nm², 0.35 and 0.54, respectively. No vibration due to the presence of any new crystalline phase such as MoO_3 or CoO is detected on the Raman spectra, this indicates that cobalt and molybdenum are well dispersed on the mesoporous titania supports.

Table 2 : XPS data of the TiO_2 supports prepared through the sol gel method after wet impregnation.

		P0/F100	P50/F50	0.5P100/F0+0.5 P0/F100	P100/F0
Ti 2p	Position (eV)	458.71	458.75	458.72	458.80
	Atomic Conc. (%)	16.52	15.96	16.60	16.85
O 1s	Position (eV)	530.26	530.35	530.27	530.35
	Atomic Conc. (%)	48.11	50.19	51.13	50.97
C 1s	Position (eV)	284.61	284.60	284.62	284.70
	Atomic Conc. (%)	32.94	28.51	27.01	27.43
Mo 3d	Position (eV)	232.51	232.65	232.72	232.70
	Atomic Conc. (%)	1.65	3.34	3.34	3.14
Co 2p	Position (eV)	780.81	781.05	780.92	781.20
	Atomic Conc. (%)	0.77	2.00	1.92	1.61
Co/Mo ratio		0.47	0.60	0.57	0.52
Co/(Co+Mo) ratio		0.32	0.38	0.37	0.34

Table 3 : Elemental composition (Exp.) of the impregnated TiO_2 determined by X-ray fluorescence and comparison with the theoretical value (Theo.).

Support	% MoO_3		% CoO		Co/Mo		Co/(Co+Mo)		At.Mo/nm²	
	Exp.	Theo.	Exp.	Theo.	Exp.	Theo.	Exp.	Theo.	Exp.	Theo.
P25	2.91	4.08	0.97	1.15	0.64	0.54	0.39	0.35	3.42	4.83
P0/F100	23.91	23.67	7.87	6.60	0.63	0.54	0.39	0.35	3.09	2.98
P50/F50	20.70	21.60	6.84	5.95	0.63	0.53	0.39	0.35	2.84	2.97
0.5P100/F0+ 0.5P0/F100	19.22	19.77	6.60	5.46	0.66	0.53	0.40	0.35	2.91	2.98
P100/F0	15.66	16.74	4.81	4.70	059	0.54	0.37	0.35	2.74	2.97

The pyridine adsorption (Fig. 5 and Table 4) have been used to characterize the acidity properties of the titania materials. Results concerning the conventional $CoMo/Al_2O_3$, which

will be used as reference catalyst for the hydrotreatment reactions, are also given in Tables 4. The FTIR spectra of both the supports and the CoMo/supports after adsorption of pyridine and outgassing at 150°C are reported in Figure 5. According to literature [43-46], the vibrations observed in the ranges 1610-1620 cm^{-1} and 1447-1452 cm^{-1} (Fig. 5) reflect the presence of strong Lewis-bound pyridine, whereas the band at 1575 cm^{-1} is assigned to weaker Lewis-bound pyridine. The Brönsted acid sites, generating PyH^+ species, are evidenced by the vibrations detected at around 1545 and 1640 cm^{-1}. Finally the band at 1490 cm^{-1} arises from pyridine adsorbed both on Brönsted and Lewis sites.

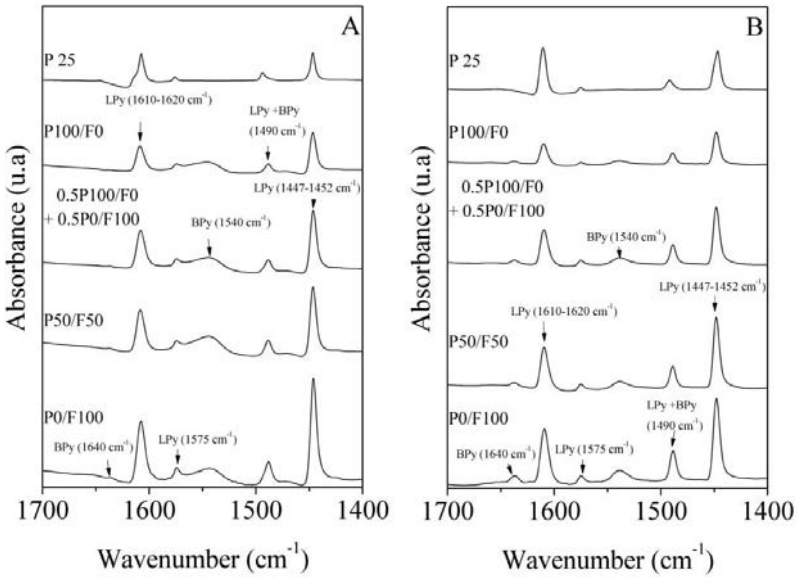


Figure 5 : Infrared spectra of pyridine adsorbed on TiO_2 and CoMo/TiO_2 supports.

Looking at the mesoporous titania prepared according to the sol gel method, quantification of the acidity (Table 4) reveals that after impregnation of Mo and Co the number of Brönsted sites decreases, but they are still present and that all the mesoporous TiO_2 materials have a similar Brönsted acidity, around 0.41 µmol.m^{-2} or 85 µmol.g^{-1}. By contrast, a very low acidity, 0.08 µmol.m^{-2} or 3 µmol.g^{-1} is noted for P25 and no Brönsted acidity is detected for the conventional CoMo/Al_2O_3. The Brönsted acidity of the mesoporous TiO_2 can be related to the OH groups at their surface.

Table 4 : Lewis (L) and Brönsted (B) acidity measurement by FTIR pyridine of TiO_2 materials before and after wet impregnation.

Support		n_{pyr} (µmol.g^{-1})		n_{pyr} (µmol.m^{-2})		B/L
		L	B	L	B	
Al_2O_3	Before					
	After	140	0	1.1	0	0
P25	Before	137	0	3.7	0	0
	After	140	3	3.8	0.08	0.02
P0/F100	Before	299	187	0.71	0.7	0.53
	After	331	85	1.6	0.41	0.26
P50/F50	Before	418	249	0.88	0.52	0.66
	After	264	82	1.3	0.41	0.30
0.5P100/F0+ 0.5P0F100	Before	432	293	1.2	0.78	0.68
	After	314	100	1.5	0.48	0.32
P100/F0	Before	299	157	0.71	0.37	0.53
	After	331	85	1.6	0.41	0.26

Indeed, as shown on the X-ray diffractograms depicted in Figure 6, besides (101), (004), (200), (105) and (211) reflections characteristic of anatase, two broad reflections at around 2θ =30 and 2θ = 44°, are also observed and attributed to the presence of amorphous TiO_2. Using the Scherrer formula [53], the mean size of the crystalline domains [D = 0.9 λ/(w cosθ), w is the width at half maximum of the (101) peak] has been evaluated and it is between 3 and 5 nm. This value is in accordance with the nano-size suggested by the position of the Eg vibration on the Raman spectra.

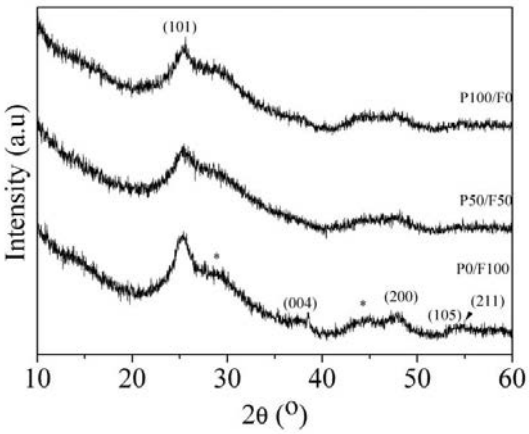


Figure 6 : XRD patterns of the mesoporous TiO_2 support prepared according to the sol-gel method.

To prepare the mesoporous TiO_2 according to the sol-gel process, the surfactant was first dissolved in a mixture of ethanol and hydrochloric acid. Then titanium isopropoxide is added before water. After stirring, in order to form the organic-inorganic hybrid mesophase the mixture is placed under vacuum to evaporate the solvent and the propanol produced during the hydrolysis of the titania precursor. During the treatment under ammonia atmosphere, the condensation of titania source occurs around the liquid crystals [36,37]. After surfactant removal and calcination at 350°C, as indicated by the Raman and XRD analyzes, mesoporous titania which walls are constituted of both anatase and amorphous TiO_2 are obtained. Their surface contains Ti-OH groups, which are the source of the Brönsted acidity observed for the non-impregnated supports. As mentioned in the experimental part after Cobalt and Molybdenum wet impregnation a further calcination was performed at 380°C to decompose the precursors and this step leads to a condensation of the OH group leading to a decrease of the acidity as noted in Table 4. However, a significant acidity, an in particular a Brönsted one, is still observed. We mainly attributed the Brönsted acidity to the presence of the amorphous TiO_2. Indeed, in a paper dealing with the hydrothermal synthesis and acidity characterization of TiO_2 polymorphs, Afanasiev et al. have shown that strong Lewis acid sites are present on anatase and rutile surface, whereas Brönsted acidity is more pronounced for brookite [54]. The low amount of Brönsted site, i.e. 3 µmol. m^{-2} after impregnation, measured for P25 (75% of anatase + 25% rutile) reinforces our hypothesis. The results reported above show that after wet impregnation the $CoMo/TiO_2$ materials prepared according to the sol-gel process have similar features in term of specific surface area, titania crystallographic structure, acidity, Co/Mo ratio and number of Mo atom per nm². In addition, by comparison of the parameters determined for P50/F50 and for 0.5P100/F0 + 0.5P0/F100, no significant effect of the preparation method of the dual mesoporous materials is observed.

3.2. Characteristics of the sulfided P50/F50 and 0.5P100/F0 + 0.5P0/F100 catalysts

Once characterized in detail, the CoMo/supports have been sulfided and the characteristic of the MoS_2 phase deposited on the mesoporous TiO_2 supports have been studied by TEM and XPS by considering both the P50/F50 and 0.5P100/F0 + 0.5P0/F100 samples. After sulfidation, the typical slabs of MoS_2 crystallites are also observed by transmission electronic microscopy (Fig. 7).

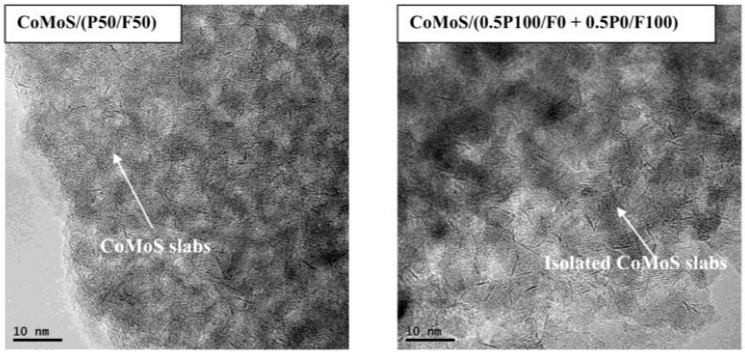


Figure 7 : TEM images of the CoMoS/(P50/F50) and CoMoS/(0.5P100/F0 + 0.5 P0/F100) catalysts.

The length and stacking of slabs (Fig. 8, Table 5) of MoS_2 were estimated from 150 particles for each TEM image for all CoMoS samples. P50/F50 and 0.5P100/F0 + 0.5P0/F00 present similar slabs' length having an average value around 3.4 nm. A slightly higher stacking, 1.24 instead of 1.04, is noted for 0.5P100/F0 + 0.5P0/F100 (Table 5). However, the distribution in different stacking with a larger number of 1 and 2 is observed for the latter catalyst, whereas almost 100% MoS_2 particles are formed by 1 layer for CoMoS/(P50/F50) (Fig. 8). Comparing with the conventional CoMoS/Al_2O_3, it can be seen that mesoporous titania materials involve a better dispersion and a more homogeneous distribution of MoS_2 crystallites. The length of the MoS_2 slabs varies in the range between 1.5 to 6.0 nm for the mesoporous TiO_2 against 1.0 to 8.5 nm for the conventional Al_2O_3. According to Raybaud et al., this shorter MoS_2 length can be attributed to the epitaxial relationship between MoS_2 crystallites and anatase TiO_2 [55]. A better homogeneity in the slabs' length is also noted since the standard deviation is around

1.0 nm for the porous titania against 1.7 nm for the γ-alumina. In addition, a lower average stacking is observed for the mesoporous TiO_2 catalysts. This confirms the better dispersion of the active phase on the surface of the mesoporous titania than on the one of the alumina catalyst [56, 57]. As a consequence, a higher sulfidation degree can be expected [58].

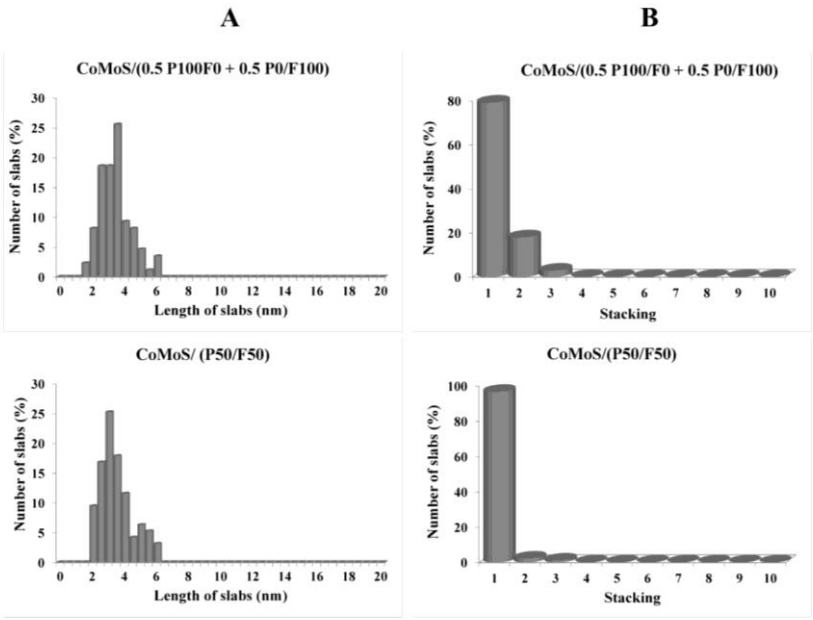


Figure 8 : Histograms of the slab distribution as a function of length (A) and of their stacking determined by TEM for the CoMoS/(P50/F50) and CoMoS/(0.5 P100/F0 + 0.5 P0/F100) catalysts.

Table 5 : Minimum (L_{min}), maximum (L_{max}), average length ($L_{av.}$), standard deviation on the length measurements (σ) and average stacking (S) of the MoS_2 slabs, for P50/F20 and 0.5 P100/F0 + 0.5 P0/F100 samples as measured from TEM images.

Support	L_{min} (nm)	L_{max} (nm)	L_{av} (nm)	σ^2 (nm)	S
P50/F50	1.59	5.97	3.44	1.06	1.04
0.5 P100/F0 + 0.5 P0/F100	1.46	5.93	3.36	0.96	1.24
Al_2O_3*	0.9	8.4	3.71	1.7	1.7

Figure 9 depicts typical Co 2p, Mo 3d and S 2p XPS spectra obtained for all the catalysts. Formation of MoS_2 is proven by the peaks at 232.0 and 228.8 eV (Fig. 9A), which can be attributed to Mo $3d_{3/2}$ and Mo $3d_{5/2}$, respectively. They indicate that Mo is +4 state bonding with sulfur atoms. Binding energy at 233.7 (Mo $3d_{3/2}$) and 230.6 eV (Mo $3d_{5/2}$) arise from

oxysulfide species (Mo 5+). The Mo $3d_{3/2}$ and Mo $3d_{5/2}$ contributions characteristic of the oxidic molybdenum MoO_3 (Mo 6+) are located at 235.8 and 232.7 eV. The peak at around 226.2 eV on the Mo spectrum is due to S 2s. Concerning the Co spectrum, only the Co $2p_{3/2}$ domain has been decomposed and it is constituted of three contributions CoMoS, Co_9S_8 and CoOx at 778.9, 777,8 and 781.3 eV, respectively with the associated satellites (Fig. 9B). Observation of S $2p_{1/2}$ and S $2p_{3/2}$ in the range between 162.7 and 163.8 eV (Fig. 9C) supports the formation of MoS_2. Thus, even if a weak fraction of sulfur oxide (≈ 8%) and sulfate (≈ 4%) are detected we can conclude that the XPS analysis confirms the sulfidation of the impregnated support and the formation of the CoMoS active phase. Although the sulfided samples are stored under controlled atmosphere, oxidation of sulfur likely arises from reaction with air during transfer.

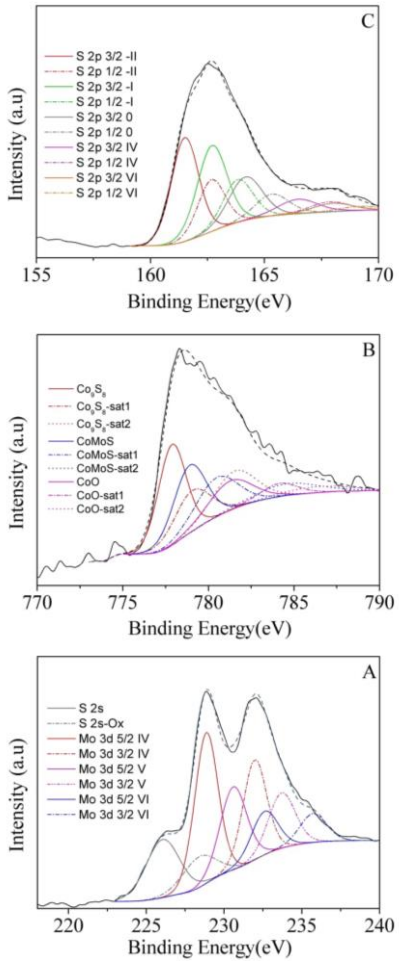


Figure 9 : Mo 3d (A), Co 2p (B) and S 2p (C) XPS spectra of the CoMoS/(P50/F50) catalyst.

Nevertheless, from the sulfate quantities reported in Table 6, which gives an estimation of the proportion of the different phases, it is obvious that this phenomenon is not predominant. From Table 6, it also appears that the presence of the CoMoS active phase is favored on the surface of the mesoporous titania around 36.5% against ≈ 13% for P25 and ≈ 26% for Al_2O_3. This suggests that the sulfidation of Co species is enhanced when mesoporous TiO_2 are used as supports. By contrast, the sulfidation degree of Mo reaches a maximum value for the conventional alumina support. Indeed, 70% of MoS_2 are formed at the surface of Al_2O_3 while around 55% are obtained for the mesoporous TiO_2 and 40% for P25. Since the interaction between the active metal and support is inversely proportional to the Mo sulfidation [59] this means that weaker interactions occur between Mo and Al than between Mo and Ti.

Table 6 : Repartition of the various phases from XPS data.

Support	Mo repartition (at.%)			Co repartition (at.%)			S repartition (at.%)			
	MoS_2	Mo 5+	MoO_3	CoMoS	Co_9S_8	CoO	Sulf.	S^0	SOx	Sulfates
P50/F50	53	33	14	36.4	46.6	17	69.2	18.7	8.1	4
0.5P100/F0 + 0.5 P0/F100	59	31	9	36.6	33	27.4	73.4	15.8	7.9	2.9
P25*	40	30	30	12.9	10.2	76.9	56.8	15.8	18.6	8.8
Al_2O_3**	70	15	15	25.7	52.3	22	100	0	0	0

This fact is also reflected by the variations of both the molybdenum sulfidation rate (TSMo) and the global sulfidation degree (TSG) given in Table 7. Indeed, CoMoS/Al_2O_3 exhibits the higher TSMo value (70%) but the lower TSG (53%). We can thus conclude that the active phase supported on titania is uniformly dispersed on the surface support and is better sulfided than on alumina [58]. This observation is also in accordance with the TEM results reported above. However, looking more carefully at the parameters closely associated to the active phase formation, i.e. the promotion rate and the promoter ratio, a significant difference is noted between P25 and the mesoporous TiO_2 supports. Even if P25-based catalyst shows a similar TSG value, lower values are obtained for the sulfidation rate of molybdenum, (40%)

the promotion rate (13%) and the promoter ratio (0.013). This result is in accordance with literature [60].

Table 7 : Sulfidation rate of molybdenum (TSMo), global sulfidation degree (TSG), promotion rate (PR), atomic S/Mo and Co/Mo ratios and Promoter ratio [(Co/Mo)slabs]. Data are obtained from XPS analysis.

Support	TSMo (%)	TSG (%)	PR[a] (%)	S/Mo	Co/Mo	$(Co/Mo)^{b}_{slabs}$
P50/F50	53	69	36	1.8	0.3	0.19
0.5 P100/F0 + 0.5 P0/F100	59	73	40	1.9	0.2	0.16
P25*	40	71	13	2.3	0.4	0.13
Al_2O_3**	70	53	26	1.5	0.3	0.10

Indeed, in a paper dealing with the effect of the support on the catalytic performance of Mo, CoMo and NiMo catalysts supported on Al_2O_3 and TiO_2 (P25) during the HDS of thiophene, DBT or 46DMDBT, Ramírez *et al.* have reported that the promoter effect is significant for alumina but weak for P25 [60]. The authors explain that MoS_2 supported on P25 exhibit mainly Mo-edges difficult to promote. The difference between the titania supports can be related to the lower specific surface area of P25, 37 m^2/g after wet impregnation versus ≈ 200 m^2/g for the mesoporous TiO_2. Indeed, supports with high specific surface area and high pore volume enhance the dispersion of the corresponding supported active metals and favor its formation [61,62]. In addition, looking at the parameters gathered in Table 7, it is observed that mesoporous titania-based catalysts have similar characteristics in particular in term of promotion rate and promoter ratio. Thus we can conclude that the preparation method of the dual mesoporous material, i.e. the one pot synthesis (P50/F50) or the mechanical mixing (0.5P100/F0 + 0.5P0/F100) does not significantly affect the sulfidation step, since after wet impregnation both supports have similar characteristic in term of porosity, specific surface area, acidity.

3.3. HDS of DBT and 46DMDBT

After detailed characterization, the catalysts have been evaluated for the hydrodesulfurization of both dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (46DMDBT). It should be noted that whatever the reaction and whatever the catalysts, no deactivation is noted.

Regarding the DBT transformation (Table 8), in all cases, the DDS way, which gives to biphenyl [63,64], remains the main route as for the reference catalyst. Indeed, the activity for this way (A_{DDS}) represents around 70% (in bracket) of the total activity in accordance with the literature concerning CoMoS phase supported over alumina [27]. This corresponds also to a A_{HYD}/A_{DDS} ratio lower than 1. Nevertheless, even if we observe no modification of the HYD/DDS selectivity, from Table 8, we can note that the hydrogenation pathway, which leads to tetrahydrodibenzothiophene and then to cyclohexylbenzene [63,64] is more pronounced when mesoporous titania are used as supports. In that case, we can assume that the larger pore and the high specific surface area of the catalysts allow the adsorption of DBT molecule through the π-electron, whereas DBT adsorbs on the active phase perpendicularly according to a vertical geometry for P25 and Al_2O_3 supports. Comparing alumina, P25 and mesoporous titania it can thus be conclude that the mesoporous TiO_2-based catalyst present a strong hydrogenated character.

Table 8 : Transformation of DBT : Activities (A $mmol.h^{-1}.g^{-1}$) of the various catalysts. The selectivity (%) of each route is given in bracket (T = 340 °C, P = 40 bars, H_2/feed = 587 NL/L).

Catalysts	A_{total}	A_{HYD}	A_{DDS}	A_{HYD}/A_{DDS}
$CoMoS/Al_2O_3$	2.44	0.34(14)	2.09(86)	0.17
CoMoS/P25	0.57	0.21(37)	0.36(63)	0.58
CoMoS/(P0/F100)	1.70	0.50(29)	1.20(71)	0.42
CoMoS/(P50/F50)	1.91	0.56(29)	1.35(71)	0.42
CoMoS/(0.5P100/F0 + 0.5P0/F100)	1.84	0.53(29)	1.31(71)	0.40
CoMoS/(P100/F0)	1.45	0.44(30)	1.01(70)	0.44

Looking at the HDS of 46DMDBT (Table 9), the total activity of the CoMoS phase supported over titania is higher than the reference catalyst. In all cases, the total activity is around twice the one obtained for the reference and no effect of the mesopore diameter of the TiO_2 support was noticed. In fact, whatever the mesoporous support (P0/F100, P50/F50, 0.5P100/F0+0.5P0/F100) the catalytic activity was in the same range. For example the activity of CoMoS/(P50/F50) is 1.64 $mmol.h^{-1}.g^{-1}$ while the one of CoMoS/Al_2O_3 and CoMoS/P25 are 0.73 and 0.24 $mmol.h^{-1}.g^{-1}$, respectively.

Table 9 : Transformation of 46DMDBT : Activities (A $mmol.h^{-1}.g^{-1}$) of the various catalysts. The selectivity (%) of each route is given in bracket (T = 340 °C, P = 40 bars, H_2/feed = 587 NL/L).

Catalysts	A_{total}	A_{acid}	$A_{total\ HDS}$	A_{HYD}	$A_{total\ DDS}$	A_{HYD}/A_{DDS}
CoMoS/Al_2O_3	0.73	0.00	0.73	0.55(75)	0.18(25)	3.1
CoMoS/P25	0.24	0.04	0.20	0.10(50)	0.10(50)	1.00
CoMoS/(P0/F100)	1.69	0.97	0.72	0.18(25)	0.54(75)	0.33
CoMoS/(P50/F50)	1.64	0.87	0.77	0.24(31)	0.53(69)	0.45
CoMoS/(0.5P100/F0 + 0.5P0/F100)	1.75	0.90	0.93	0.28(30)	0.65(70)	0.51
CoMoS/(P100/F0)	1.61	0.63	0.98	0.34(35)	0.64(65)	0.52

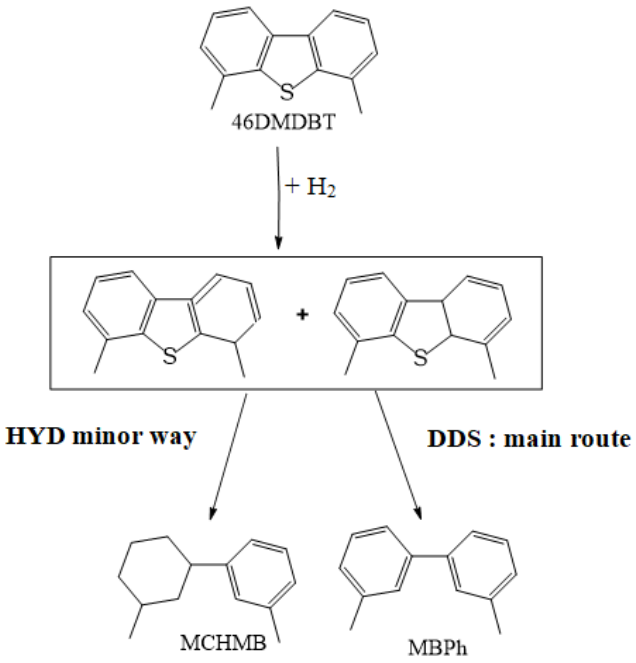
The main difference with the reference catalyst comes from the contribution of the activity due to the Brönsted acidity of the TiO_2 support as reported by perot [36] with zeolite support. In that case, new isomerization and dismutation products from 46DMDBT are observed and represent the half of the total activity for CoMoS phase supported on mesoprous TiO_2. It is well known that these two reactions involve strong acidic sites [64]. Until now to induce these reactions for hydrotreatments, acid component such as zeolites or a hetero-element (Zr, Al) has been introduced during the catalyst's preparation [36]. To the best of our knowledge it is the first time that isomerization and dismutation are evidenced for pure mesoporous titania support. From Table 9 it should be also outlined that mesoporous titania-based catalysts

involve a modification of the selectivity towards HDS and HYD ways. Indeed, as expected the conventional catalyst is highly selective for the hydrogenated route (HYD/DDS = 3.1 for $CoMoS/Al_2O_3$). In that case, the steric hindrance caused by the methyl groups in 4 and 6 positions slows down the DDS route. This phenomenon does not occur with DBT. By contrast HYD/DDS ratio [≈ 0.45 for CoMoS/(P50/F50)] indicates that DDS becomes the main way (direct C-S bond rupture). The DDS route represents from 65 to 75 % of the total HDS activity contrary to the reference catalyst where HYD is the main way (75%). It should be noted that the CoMoS catalyst supported on the commercial support P25 has an intermediate behavior with selectivity between the two pathways of 50%. In order to understand the difference in selectivity between mesoporous TiO_2 and Al_2O_3 based catalysts, it is necessary to look at the contribution of the different ways and in particular the new isomerization and dismutation ones. As shown in Table 10, whatever the TiO_2-based catalyst the activity of desulfurized products involving direct C-S bond rupture ($A_{total\ DDS}$) comes mainly (between 60 to 70%) from the direct C-S bond rupture of 46DMDBT ($A_{direct\ DDS}$). The part of the desulfurization products through the dismutation reaction is more significant than for isomerization, between 18 and 35% against around 10%.

Table 10 : Transformation of 46DMDBT : Detailed of the total HDS activity (A $mmol.h^{-1}.g^{-1}$) of the various catalysts. The selectivity (%) of each pathway is given in bracket (T = 340 °C, P = 40 bars, H_2/feed = 587 NL/L).

Catalysts	$A_{total\ DDS}$	$A_{direct\ DDS}$	$A_{DDS\ isom.}$	$A_{DDS\ dism.}$
$CoMoS/Al_2O_3$	0.18	0.18(100)	0.00	0.00
CoMoS/P25	0.10	0.10(100)	0.00	0.00
CoMoS/(P0/F100)	0.54	0.30(56)	0.05(9)	0.19(35)
CoMoS/(P50/F50)	0.53	0.35(66)	0.05(9)	0.13(25)
CoMoS/(0.5 P100/F0 + 0.5 P0/F100)	0.65	0.46(71)	0.07(11)	0.12(18)
CoMoS/(P100/F0)	0.64	0.42(66)	0.07(11)	0.15(23)

However, even if both dismutation and isomerization reactions contribute to the DDS pathway of 46DMDBT hydrodesulfurization; they cannot alone explain the change of the selectivity between DDS and HYD routes. Therefore to explain this behavior, we have to consider the transformation mechanism of 46DMDBT described in literature [26, 36]. Both DDS and HYD routes present a common intermediate, which is the 4,6 dimethyldihydrobenzothiophene (46DHDMDBT) which arises from the addition of one H_2 molecule to the 46DMDBT. As reported by Bataille et al. [26], isomerization of double bonds present in the cycle of 46DHDMDBT can lead to various intermediates. Depending on the formed intermediate either the DDS or the HYD route will be preferred. Looking at the various possibilities described in reference 26, we can assume that the Brönsted acidity present on the mesoporous titania favors the compounds described scheme 3. Unfortunately because of their high reactivity these products are not easily identified only traces are detected by GC-MS.



Scheme 3 : Intermediates of 46DMDHDBT favored using the mesoporous TiO_2-based catalysts for HDS of 46DMDBT.

4. Conclusion

Preparation of a new generation of catalysts for hydrodesulfuration, in particular of 4,6-dimethyldibenzothiophene, has been performed by dispersing the CoMoS active phase on the surface of mesoporous titania with high specific surface area (200 m²/g after wet impregnation). Investigation of dibenzothiophene HDS shows that the mesoporous titania catalyst are less efficient for this reaction than the conventional $CoMoS/Al_2O_3$ or than CoMoS/P25. In that case, desulfurization occurs through the direct DDS pathway. Nevertheless, a hydrogenating feature is noted for the mesoporous titania. Characterization of the acid-base properties highlight that Brönsted acid sites are present at the surface of the mesoporous TiO_2, even after impregnation. This intrinsic acidity involve a change of selectivity for HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene. In that case, the desulfurization takes place according to the direct route. Thanks to the Brönsted acidity isomerization and dismutation reactions also contribute to the enhancement of the DDS route; By contrast for the conventional catalyst the hydrogenated route predominate.

Acknowledgments

We would like to thank the platform “Spectroscopies et Microscopies des Interfaces” and Aurélien Renard (LCPME) for XPS analyses.

References

[1] Y. Ren, Z. Ma, P.G. Bruce, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 4909-4927.

[2] Y. Rao, D.M. Antonelli J. Mater. Chem. 19 (2009) 1937-1944.

[3] M. Hoffmann, S.Martin, W. Choi, D. Bahnemann Chem. Rev. 95 (1995) 69-96.

[4] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates Chem. Rev. 95 (1995) 735-758.

[5] M. Fox, M. Dulay Chem. Rev. 93 (1993) 341-357.

[6] X. Chen, S.S. Mao Chem. Rev. 107 (2007) 2891-2959.

[7] K.I. Hadjiivanov, D.G. Klissurski Chem. Soc. Rev. 25 (1996) 61-69.

[8] D.A. Panayotov, J.R. Morris J.R. Surf. Sci. Rep. 71 (2016) 77-271.

[9] P. Castillo-Villalón, J. Ramírez J. Catal. 268 (2009) 39-48.

[10] H. Wang, X. Cheng Catal. Surv. Asia 19 (2015) 78-87.

[11] R. Zhang, A.A. Elzatahry, S.S. Al-Deyab Nano Today 7 (2012) 344-366.

[12] W. Li, Z. Wu, J. Wang, A.A. Elzatahry, D. Zhao Chem. Mater. 26 (2014) 287-298

[13] J.L. Vivero-Escoto, Y.D. Chiang, K.C.W. Wu, Y. Yamauchi Sci. Technol. Adv.Mater. 13 (2012) 013003, DOI:10.1088/1468-6996/13/1/013003.

[14] B. Tian, X. Liu, B. Tu, C. Yu, J. Fan, L. Wang, S. Xie, G.D Stucky, D. Zhao Nature Mater. 2 (2003) 159-163.

[15] B.Tian, H. Yang, X. Liu, S. Xie, C.Yu, J. Fan, B. Tu, D. Zhao Chem. Commun. 17(2002) 1824-1825.

[16] H. Li, J.L. Shi, J. Liang, X. Li, L. Li, M. Ruan Mater. Lett. 62 (2008) 1410-1413.

[17] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, D.W. J. Mater. Chem. 21 (2011) 11686-11707.

[18] K. Zimny, J. Ghanbaja, C. Carteret, M.J. Stébé New J. Chem. 34 (2010) 2113-2117.

[19] K. Zimny, C. Carteret, M.J. Stébé, J.L. Blin J. Phys. Chem. C 116 (2012) 6585-6594.

[20] Naboulsi, B. Lebeau, L. Michelin, C. Carteret, L. Vidal, M. Bonne, M.J. J.L. Blin, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 3113-3122.

[21] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 218-222.

[22] S.S. Shih, S. Mizrahi, L.A. Green, M.S. Sarli, Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 1232-1235.

[23] T. Kabe, A. Ishihara, H. Tajima, Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 1577-1580.

[24] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, Adv. Catal. 42 (1998) 345-471.

[25] M.V. Landau, Catal. Today 36 (1997) 393-429.

[26] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 2487-2494.

[27] F. Bataille, J.L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, J. Catal. 191 (2000) 409-422.

[28] H. Farag, I. Mochida, K. Sakanishi, Appl. Catal. A Gen. 194-195 (2000) 147-157.

[29] X. Li, A. Wang, M. Egorova, R. Prins, J. Catal. 250 (2007) 283-293.

[30] H. Wang, R. Prins, J. Catal. 258 (2008) 153-164.

[31] M. Macaud, A. Milenkovic, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, J. Catal. 193 (2000) 255-263.

[32] M. Egorova , R. Prins, J. Catal. 224 (2004) 278-287.

[33] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, Adv. Catal. 42 (1998) 345-471.

[34] P. Michaud, J.L. Lemberton, G. Pérot, Appl. Catal. A, 169 (1998) 343-353.

[35] M.J. Girgis, B.C. Gates, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 2021-2028.

[36] G. Pérot, Catal. Today 86 (2003) 111-128.

[37] K. Zimny, J. Ghanbaja, C. Carteret, M.J. Stébé, J.L. Blin, New J. Chem. 34 (2010) 2113-2117.

[38] K. Zimny, C. Carteret, M.J. Stébé, J.L. Blin, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 6585-6594.

[39] M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J. De Beer, B.C. Gates, H. Kwart, J. Catal. 61 (1980) 523-527.

[40] G.H. Singhal, R.L. Espino, J.E. Sobel, J. Catal., 67 (1981) 446-456.

[41] V. Lamure-Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, Appl. Catal. A 131 (1995) 143-157.

[42] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380.

[43] J.C Lavalley, R. Anquetil, J. Czyziewska, M. Ziolek, J. Chem. Soc. Trans., 92 (1996) 1263-1266.

[44] K.K. Soni, K.C. Mouli, A.K. Dalai, J. Adjaye, Microporous and Mesoporous Mater. 152 (2012) 224-234.

[45] P. Du, P. Zheng, S. Song, X. Wang, M. Zhang, K. Chi, C. Xu, A. Duan, Z. Zhao, RSC Adv. 6 (2016) 1018-1026.

[46] M. V. Zakharova, F. Kleitz, F.G. Fontaine, Dalton Trans., 46 (2017) 3864-3876.

[47] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure and Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.

[48] M.M. Dubinin in : Progress in Surface and Membrane Science, 9 (D.A. Cadenhead, Ed.) Academic Press, New York, (1975), p. 1.

[49] E. Barborini, A.M. Conti, I. Kholmanov, P. Piseri, A. Podestà, P. Milani, C. Cepek, O. Sakho, R. Macovez, M. Sancrotti, Adv. Mater. 17 (2005) 1842-1846.

[50] W. K. Lai, W. J. Song, L. Q. Pang, Z. F. Wu, N. Zheng, J. J. Li, J. B. Zheng,X. D. Yi, W. P. Fang, J. Catal. 303 (2013) 80-91.

[51] D. Li, T. Sato, M. Imamura, H. Shimada, A. Nishijima, J. Catal. 1997, 170, 357-365.

[52] R. Nava, R.A. Ortega, G. Alonso, C. Ornelas, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Catal. Today 127 (2007) 70-84.

[53] H.P. Klug, L.E. Alexander L.E. in : X-ray Diffraction Procedures, (Wiley Ed) , New York, (1954), ch. 9.

[54] H. Li, M. Vrinat, G. Berhault, D. Li, H. Nie, P. Afanasiev, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 3374-3382.

[55] C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, J. Catal. 232 (2005) 161-178.

[56] J. Arturo Mendoza-Nieto, Ivan Puente-Lee, Cecilia Salcedo-Luna, Tatiana Klimova, Fuel 100 (2012) 100-109.

[57] J. Mazurelle, C. Lamonier, C. Lancelot, E. Payen, C. Pichon, D. Guillaume, Catal. Today 130 (2008) 41-49.

[58] Y. Okamoto, A.Maezawa, T.Imanaka, J. Catal. 120 (1989) 29-45.

[59] W. Han, P. Yuan, Y. Fan, G. Shi, H. Liu, D. Bai, X. Bao, J. Mater. Chem. 22 (2012) 25340-25353.

[60] P. Castillo-Villalón, J. Ramírez, R. Cuevas, P. Vázquez, R. Castañeda, Catal. Today 39 (2015) 140-149.

[61] W. Lai, L. Pang, J. Zheng, J. Li, Z. Wu, X. Yi, W. Fang, L. Jia, Fuel Process. Technol. 110 (2013) 8-16.

[62] L. Vradman, M.V. Landau, Catal. Lett. 77 (2001) 47-54.

[63] C. Pophaal, F. Kameda, K. Hoshimo, S. Yoshinaka, K. Segawa, Catal. Today 39 (1997) 21-32.

[64] S. Yoshinaka, K. Segawa, Catal. Today 45 (1998) 293-298.

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des oxydes de zirconium mésoporeux

Comme indiqué dans le chapitre 1, les oxydes de zirconium sont connus pour être de bons échangeurs d'ions [1] et pour avoir une excellente stabilité thermique [2]. De plus, ces oxydes sont largement utilisés en catalyse hétérogène [3] comme support de catalyseur [4]. Cependant, pour obtenir des propriétés catalytiques intéressante, telles que sélectivité ou haute conversion, la production d'oxydes de zirconium mésoporeux organisés de haute surface spécifique semble prometteuse. *Hudson et al.* [5] ont rapporté pour la première fois la synthèse de ce type de matériaux en prenant le bromure de céthyltriméthylammonium, comme empreinte et le chlorure de zirconyle octahydraté $ZrOCl_2,8H_2O$, comme source de zircone. D'autres auteurs ont étudié différentes voies de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres [6], anioniques [7] et amphotères [8] pour synthétiser des oxydes de zirconium mésoporeux. Toutefois, certains de ces matériaux montrent un affaiblissement de la mésostructure après l'élimination du tensioactif par extraction chimique ou calcination. Pour pallier ce problème des auteurs ont proposé plusieurs solutions, comme par exemple l'ajout d'agents stabilisants tels que, le phosphate et le sulfate [9,10]. Mais, les matériaux obtenus présentent une forte acidité. Hino [11] a montré que la zircone sulfatée peut être considérée comme superacide et elle est catalytiquement active pour la réaction d'isomérisation du n-butane à température ambiante. Ainsi, Saravanan *et al.* [12] ont démontré que la zircone sulfatée possède une activité catalytique *vis-à-vis* l'estérification de l'acide myristique qui est plus forte que celle de la zircone pure.

1 Synthèse des oxydes de zirconium mésoporeux

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la préparation d'oxydes de zirconium mésoporeux en adaptant la méthode développée au laboratoire pour la préparation d'oxydes de titane mésoporeux organisés [13]. Dans ce cadre, les matériaux ont été préparés à partir du copolymère à bloc P123.

1.1 Influence de la concentration en tensioactif dans l'acide et du rapport molaire tensioactif/précurseur inorganique

Les expériences réalisées sur la préparation des matériaux à base de TiO_2 ont montré que la grande réactivité de l'alcoxyde de titane ne permet pas d'utiliser directement les cristaux

liquides formés avec l'eau et le tensioactif. Les cristaux liquides doivent être formés avec une solution d'HCl concentrée, car la forte teneur en acide permet de bloquer le processus de polymérisation. Il a été vérifié que le domaine de cristal liquide n'est pas modifié en milieu acide [14]. Nous avons utilisé le propoxyde de zirconium comme source de zircone. En effet, la réactivité des précurseurs inorganiques peut être reliée à la capacité du métal à augmenter son nombre de coordination, cette capacité peut être estimée par le facteur N-Z, qui correspond au degré d'insaturation du métal (ou N est le nombre de coordination maximum et Z le degré d'oxydation du métal). Ce facteur est de 2 pour le $Ti(Oipr)_4$ et vaut 3 pour le $Zr(Opr)_4$. Par conséquent, la réactivité de $Zr(Opr)_4$ est plus importante que celle du $Ti(Oipr)_4$ et celui-ci précipite instantanément au contact de l'eau. Dans notre cas, l'acide nitrique permet de contrôler la vitesse d'hydrolyse-condensation du précurseur inorganique de zirconium. Ward *et al.* [15] ont rapporté une étude détaillée sur l'effet de la quantité d'acide nitrique sur la vitesse d'hydrolyse-condensation du propoxyde de zirconium. En effet, le mécanisme d'hydrolyse consiste en une attaque nucléophile d'un atome d'oxygène d'une molécule d'eau sur le métal, puis libération de l'alcool correspondant (Eq. 1).

$$M(OR)_n + xH_2O \rightarrow M(OR)_{n-x}(OH)_x + xR(OH) \quad (Eq.1)$$

Le processus de polymérisation peut démarrer dès que des précurseurs hydrolysés sont formés selon deux réactions (Eq. 2 et 3).

$$M - OH + HO - M \rightarrow M - O - M + H_2O \quad (Eq.2)$$

$$M - OR + HO - M \rightarrow M - O - M + ROH \quad (Eq.3)$$

La contribution relative de ces deux réactions de condensation joue un rôle déterminant sur la structure et la morphologie du réseau d'oxyde métallique formé. La présence de l'acide nitrique en solution favorise la protonation du groupe –OR (Eq. 1), en augmentant la vitesse d'hydrolyse. Par contre, l'hydroxyde de métal est protoné pour former $M - OH_2^+$ et dans ce cas, l'oxygène perd son caractère nucléophile en conduisant à la diminution de la vitesse de la réaction de condensation.

Les matériaux ont donc été élaborés pour des concentrations en tensioactif dans une solution d'acide nitrique HNO_3 (16M) comprises entre 33,3 et 60% afin de couvrir entièrement le domaine cristal liquide hexagonal du système P123/eau [16]. Nous avons également pris une

concentration de 20% en P123/eau en dehors du domaine cristal liquide afin d'examiner si des matériaux structurés peuvent être synthétisés comme dans le cas de TiO_2.

Dans un premier temps, nous avons fixé la masse du tensioactif (Pluronic P123) à 0,5 g pour une concentration de 20% en P123 dans l'acide. La masse du précurseur de zirconium, le propoxyde de zirconium ($Zr(Opr)_4$) a été variée entre 1,16 et 4,65 g, ce qui correspond à un rapport molaire tensioactif/précurseur de zirconium (R') compris entre 0,024 et 0,006.

Quelle que soit la valeur de R', les diffractogrammes SAXS (Figure IV-1) des matériaux préparés ne présentent quasiment aucune réflexion, ce qui indique l'absence de structuration des pores. La Figure IV-2 présente les résultats obtenus par adsorption-désorption d'azote.

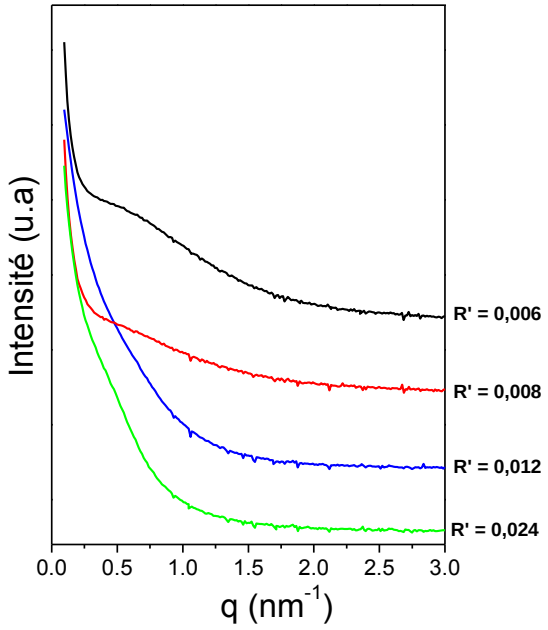


Figure IV-1 Diffractogrammes SAXS des matériaux préparés en fonction des rapports molaires tensioactif/précurseur de zircone (R') pour un pourcentage massique de P123 dans l'acide de 20%.

Les isothermes pour les matériaux préparés avec un rapport molaire R' de 0,006 et 0,008, sont de type I et présentent de faibles valeurs du volume d'azote adsorbé. Elles sont caractéristiques des matériaux microporeux selon la classification IUPAC [17] et aucun maximum n'est obtenu dans le domaine des mésopores. Lorsque R' augmente, c.à.d. la quantité du précurseur diminue, l'isotherme évolue vers le type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux. Le volume d'azote adsorbé augmente et la valeur de la surface spécifique passe de 82 m^2/g pour R' = 0,006 à 325 m^2/g pour R' = 0,024.

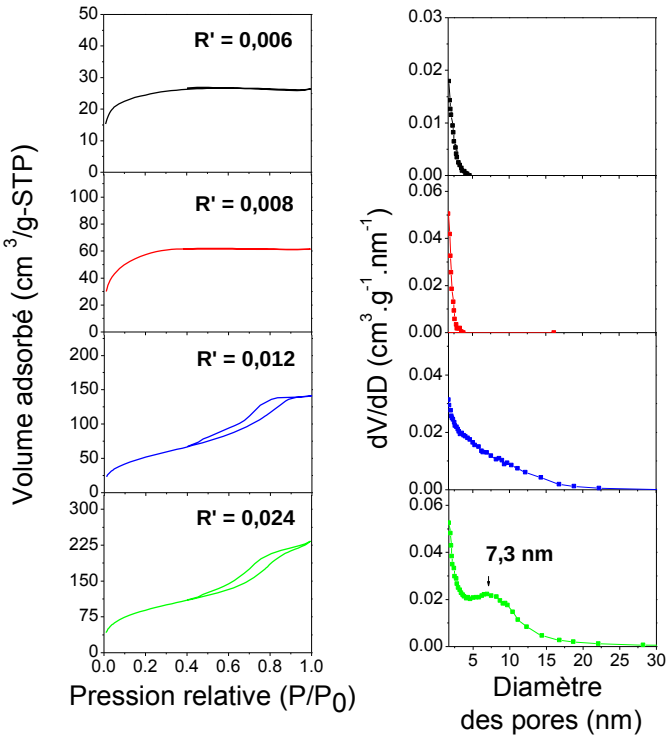


Figure IV-2 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distributions des diamètres des pores (B) des matériaux préparés en fonction des rapports molaires tensioactif/précurseur de zircone (R') pour un pourcentage massique de P123 dans l'acide de 20%.

Une évolution similaire est constatée pour le volume poreux (Tableau IV-1). De plus, un maximum à 7,3 nm est détecté dans la distribution de la taille de pores avec R' = 0,024. Toutefois, la distribution de la taille de pores est large et la valeur de dV/dD est relativement faible, signifiant une mésostructuration mal définie.

Tableau IV-1 Paramètres physico-chimiques texturaux des matériaux préparés en fonction des rapports molaires tensioactif/précurseur de zircone (R') pour un pourcentage massique de P123 dans l'acide de 20%.

Rapport molaire tensioactif/précurseur de zircone (R')	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
0,006	82	0,01	-
0,008	200	0,02	-
0,012	195	0,17	-
0,024	325	0,26	7,4

Vus les résultats obtenus, la masse du tensioactif a été augmentée à 1 g, ce qui correspond à une concentration massique en P123 dans l'acide de 33,3%. Cette concentration est bien située

dans le domaine de cristal liquide hexagonal. La masse du précurseur est prise entre 1,16 et 4,65 g pour un rapport molaire (R') compris respectivement entre 0,048 et 0,012.

Les diffractogrammes SAXS des matériaux ainsi synthétisés présentent au mieux une seule raie large, caractéristique d'une structure vermiforme (Figure IV-3).

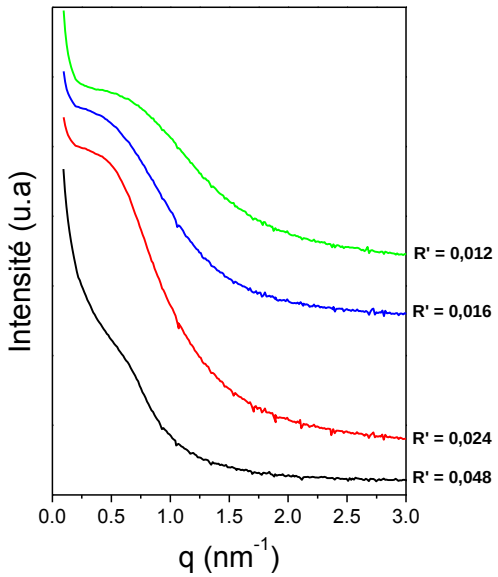


Figure IV-3 Diffractogrammes SAXS des matériaux préparés en fonction des rapports molaires tensioactif/précurseur de zircone (R') pour un pourcentage massique de P123 dans l'acide de 33,3%.

L'isotherme d'adsorption du matériau préparé avec un rapport molaire de 0,012 correspond à une isotherme de type I. Elles deviennent de type IV, lorsque le rapport molaire R' augmente à 0,016, 0,024 et 0,048 (Figure IV-4). En augmentant R', donc en diminuant la quantité de précurseur inorganique, le volume poreux augmente également et la surface spécifique reste du même ordre de grandeur (compte tenu de l'incertitude de la mesure ± 5%). De manière générale, les diamètres des pores augmentent avec R' (Tableau IV-2).

Tableau IV-2 Paramètres physico-chimiques texturaux des matériaux préparés en fonction des rapports molaires tensioactif/précurseur de zircone (R') pour un pourcentage massique de P123 dans l'acide de 33,3%.

Rapport molaire tensioactif/précurseur de zircone (R')	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
0,012	345	0,1	-
0,016	337	0,2	2,6
0,024	335	0,4	5,7
0,048	295	0,3	4,0

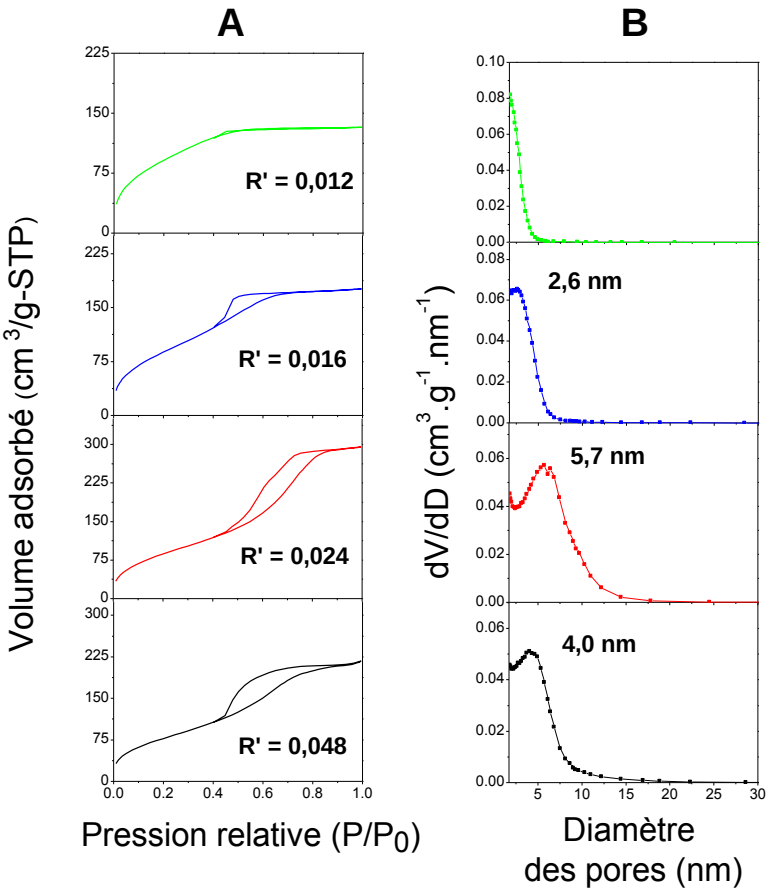


Figure V-4 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distributions des diamètres des pores (B) des matériaux préparés en fonction des rapports molaires tensioactif/précurseur de zircone (R') pour un pourcentage massique de P123 dans l'acide de 33,3%.

Dans le but de poursuivre l'étude sur l'optimisation de la synthèse de ZrO_2 mésoporeux, la quantité de précurseur ajoutée a été maintenue entre 1,16 et 4,65 g, mais le pourcentage massique du tensioactif dans l'acide a été augmentée à 50% (2 g de P123), ce qui conduit à un rapport molaire tensioactif/précurseur de zirconium (R') compris respectivement, entre 0,097 et 0,024.

On constate que pour un rapport molaire de 0,024, la réflexion observée sur les diffractogrammes SAXS est étroite et beaucoup plus intense que pour les matériaux obtenus avec un rapport molaire R' de 0,032 et 0,048, traduisant une distribution plus homogène des canaux poreux. La distance de Bragg est d'environ 8,4 nm. En revanche, le diffractogramme du matériau préparé avec un rapport molaire de 0,097 ne présente aucune réflexion, ce qui signifie que le matériau correspondant n'est pas structuré (Figure IV-5).

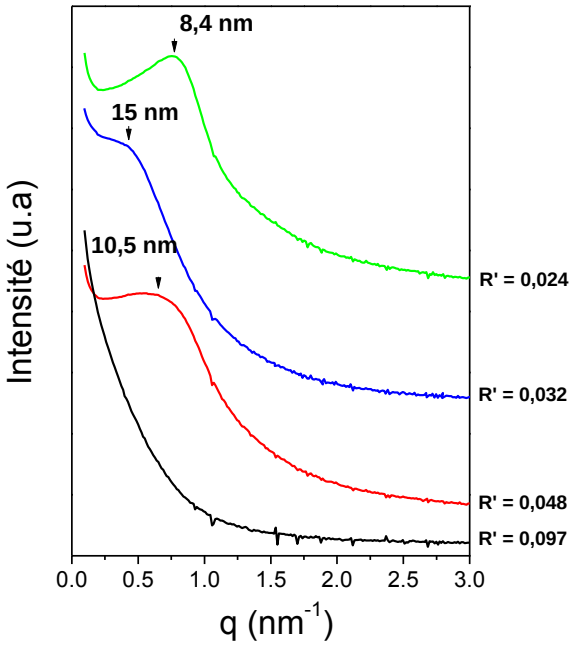


Figure IV-5 Diffractogrammes SAXS des matériaux préparés en fonction des rapports molaires tensioactif/précurseur de zircone (R') pour un pourcentage massique de P123 dans l'acide de 50 %.

Par comparaison, les diffractogrammes SAXS (Figure IV-4 et IV-5) des matériaux préparés avec R' = 0,024 présentent une réflexion fine et plus intense pour 50% en tensioactif dans la solution acide que pour une solution de 33,3% de P123. Ces résultats suggèrent que l'arrangement des canaux poreux est amélioré, lorsque la concentration en tensioactif dans la solution acide est élevée.

Toutes les isothermes sont de type IV (Figure IV-6.A). Les sauts de condensation capillaire sont plus marqués avec R' = 0,048, 0,032 et 0,024, et l'hystérésis est de type 2, indiquant l'existence d'un réseau poreux plus homogène. Ceci est confirmé par les distributions de taille des pores (Figure IV-6.B). Par contre, l'hystérésis est de type 3 pour le matériau obtenu avec R' = 0,097, signifiant que les échantillons présentent une porosité interparticulaire. Le Tableau IV-3 regroupe la surface spécifique, le volume et le diamètre des pores des matériaux préparés avec différents rapports molaire tensioactif/précurseur de zirconium (R').

Tableau IV-3 Paramètres physico-chimiques texturaux des matériaux préparés en fonction des rapports molaires tensioactif/précurseur de zircone (R') pour un pourcentage massique de P123 dans l'acide de 50 %.

Rapport molaire tensioactif/précurseur de zircone (R')	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
0,024	345	0,30	4,0
0,032	385	0,45	6,5
0,048	375	0,35	5,3
0,097	320	0,30	-

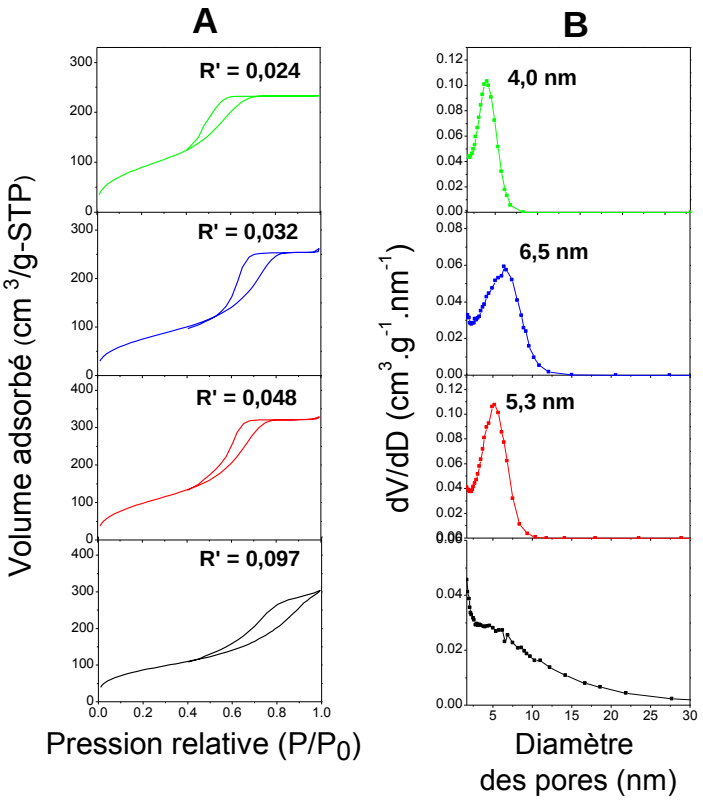


Figure IV-6 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distributions des diamètres des pores (B) des matériaux préparés en fonction des rapports molaires tensioactif/précurseur de zircone (R') pour un pourcentage massique de P123 dans l'acide de 50 %.

Finalement, nous avons fixé le pourcentage massique du tensioactif dans l'acide à 60% (3 g de P123). La masse du précurseur ajoutée a été variée entre 2,50 et 4,65 g, ce qui correspond respectivement, à un rapport molaire R' compris entre 0,072 et 0,036. Les spectres SAXS montrent que la raie devient de plus en plus intense et plus étroite lorsque R' diminue, traduisant une augmentation du degré d'arrangement des canaux (Figure IV-7).

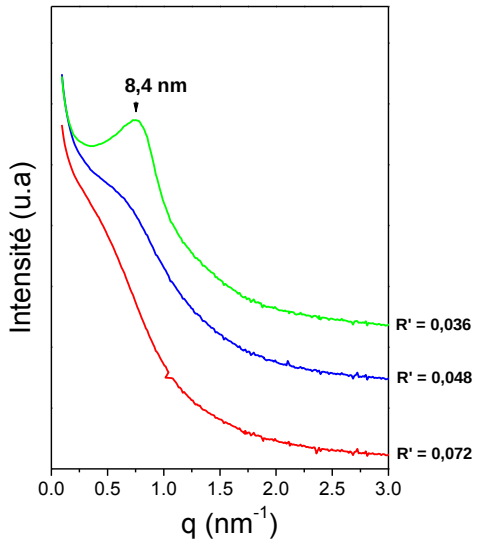


Figure IV-7 Diffractogrammes SAXS des matériaux préparés en fonction des rapports molaires tensioactif/précurseur de zircone (R') pour un pourcentage massique de P123 dans l'acide de 60%.

L'examen de la distribution de la taille des pores confirme les résultats SAXS. En diminuant R', dV/dD augmente progressivement et la distribution devient plus étroite (Figure IV-8.B), ce qui indique un meilleur arrangement et uniformité du diamètre des pores.

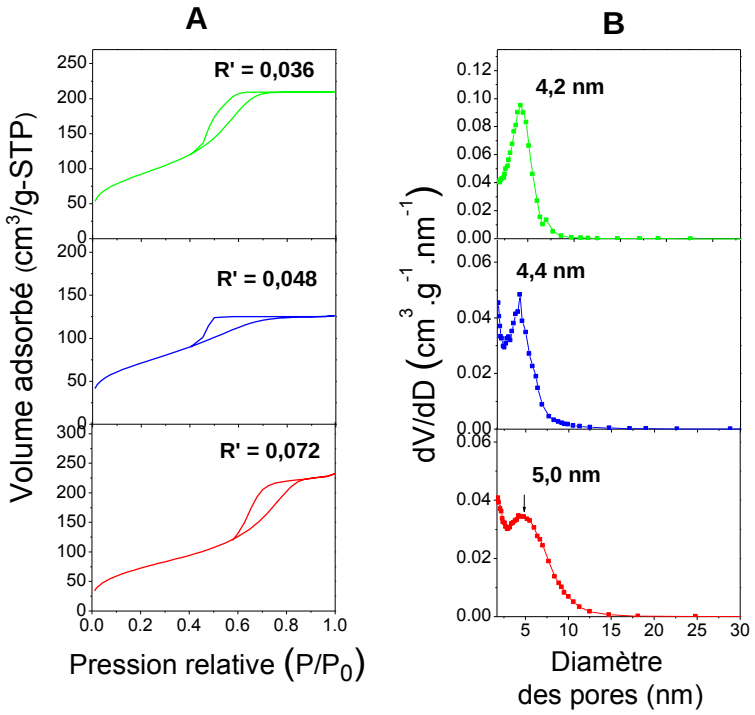


Figure IV-8 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distributions des diamètres des pores (B) des matériaux préparés en fonction des rapports molaires tensioactif/précurseur de zircone (R') pour un pourcentage massique de P123 dans l'acide de 60%.

Les valeurs de surface spécifique et du volume poreux augmentent également lorsque R' diminue (Tableau IV-4).

Tableau IV-4 Propriétés texturales des matériaux préparés en fonction des rapports molaires tensioactif/précurseur de zircone (R') pour un pourcentage massique de P123 dans l'acide de 60 %.

Rapport molaire tensioactif/précurseur de zircone (R')	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
0,036	330	0,30	4,2
0,048	293	0,17	4,4
0,072	230	0,17	5,0

1.2 Discussion

Le diagramme de phase du système P123/eau/éthanol est présenté sur la Figure IV-9. Pour de faibles concentrations en P123 dans l'eau (<27%), un domaine micellaire direct s'étend lorsque l'ajout d'éthanol atteint 20%, vers les plus forte concentrations en P123 (80%). Pour des concentrations en P123 dans l'eau supérieures à 27%, des phases cristal liquide cubique, hexagonale et lamellaire sont présents si la quantité d'éthanol est inférieure à 85%.

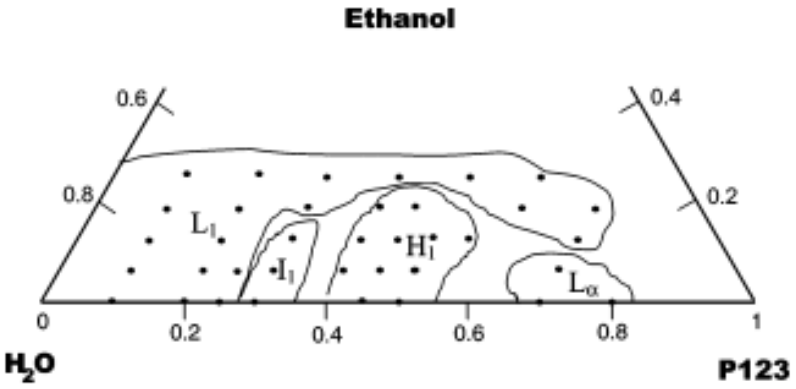


Figure V-9 Diagramme de phase partiel du système P123/eau/éthanol à 23°C d'après Gibaud *et al.* [16].

Lorsque la synthèse de ZrO_2 mésoporeux a été effectuée pour des concentrations en tensioactif dans une solution acide de 50 et 60% ce qui correspond au domaine de cristaux liquides hexagonal, des matériaux organisés sont attendus, comme dans le cas de SiO_2 et TiO_2 [14,18]. Toutefois, quelle que soit la concentration en tensioactif dans l'acide et le rapport R' aucune organisation n'a été observée. Les canaux poreux des matériaux synthétisés adoptent au mieux

un arrangement vermiforme. On peut supposer que l'absence de l'organisation peut être reliée à la présence de propanol provenant du précurseur de zirconium utilisé, (le propoxyde de zirconium à 70% dans le 1-propanol). En effet, le propanol peut interagir avec les groupements oxyéthylèniques du tensioactif via des liaisons hydrogène et par conséquent rentre en compétition avec la zircone, ce qui entraine une mauvaise organisation des matériaux, seul un arrangement vermiforme est possible. Ce phénomène a déjà été observé pour les matériaux silicatés, où l'ajout d'isopropanol perturbe le mécanisme d'auto-assemblage coopératif en interférant avec l'eau qui hydrate les têtes polaires et en perturbant ainsi la formation des liaisons hydrogène entre la silice et les motifs oxyéthylèniques. Par conséquent, les matériaux adoptent alors progressivement une structure vermiforme si la quantité d'isopropanol est augmentée [19].

Aux vues des résultats obtenus, les conditions optimales pour la synthèse des oxydes de zirconium mésoporeux sont choisies. Le pourcentage massique de P123 dans l'acide est de 50% avec un rapport molaire R' de 0,024 correspondant à 4,65 g de précurseur de zirconium.

1.3 Efficacité de l'élimination du tensioactif par l'éthanol

Afin de mener cette étude, le copolymère à bloc P123 qui est emprisonné dans la mésophase hybride a été éliminé par lavage à l'éthanol, à l'aide d'un dispositif Soxhlet, pendant 16 heures.
La mésophase hybride et les matériaux ZrO_2 mésoporeux après extraction par l'éthanol ont été caractérisés. Les diffractogrammes SAXS (Figure IV-10) présentent tous une seule raie, caractéristique d'un arrangement vermiforme. On constate une diminution de la distance de Bragg qui passe de 9,8 nm à 8,3 nm lorsque le matériau ZrO_2 devient poreux par extraction à l'éthanol. Cette diminution correspond à une contraction des canaux d'environ 15%.

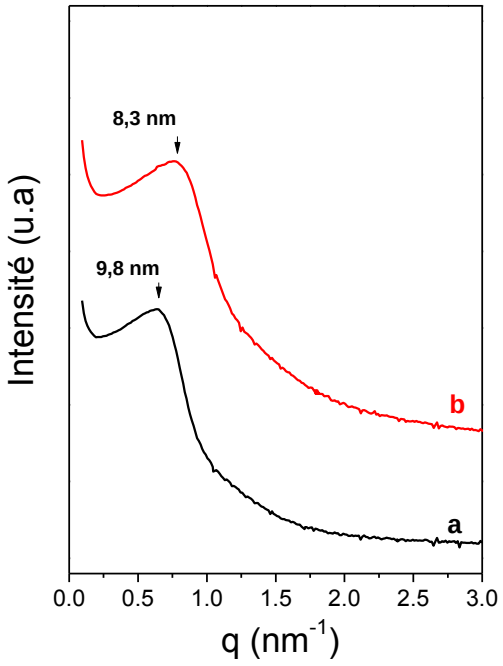


Figure IV-10 Diffractogrammes SAXS de la mésophase hybride (a), du matériau ZrO_2 mésoporeux obtenu après extraction à l'éthanol (b).

L'analyse d'adsorption-désorption d'azote a été effectuée sur le matériau poreux ZrO_2. L'isotherme d'adsorption, présentée sur la Figure IV-11.A est de type IV. Le diamètre des pores est centré sur 4,5 nm (Figure IV-11.B), la surface spécifique est de 305 m^2/g et le volume poreux est de 0,35 cm^3/g.

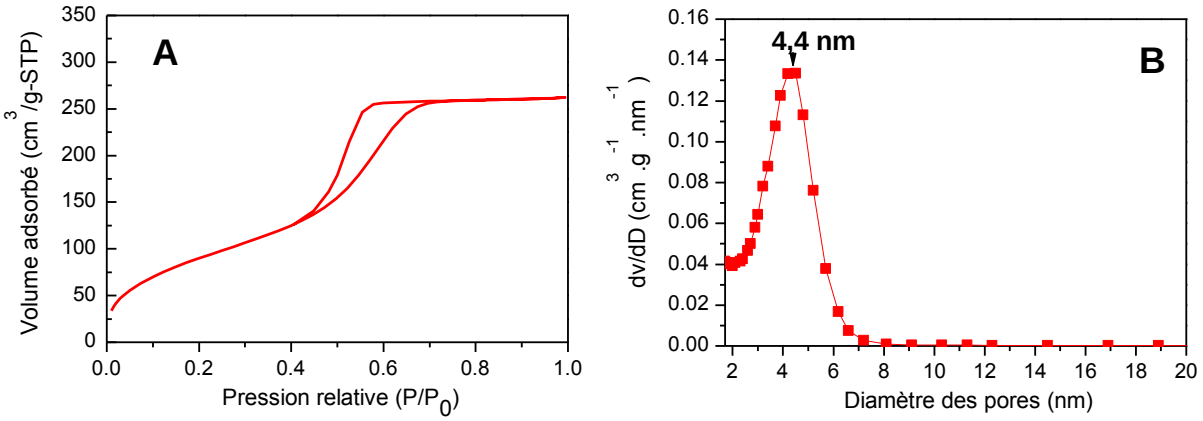


Figure IV-11 Isotherme d'adsorption-désorption d'azote (A) et distribution du diamètre des pores (B) du matériau ZrO_2 mésoporeux obtenu après extraction à l'éthanol.

Des spectres Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF) et Raman ont été réalisés afin de s'assurer de l'élimination du tensioactif. Les spectres IRTF et Raman des matériaux ZrO_2

(mésophase er poreux) ont été enregistrés respectivement entre, 2000 - 4000 cm^{-1} et 2700 - 3400 cm^{-1} (Figure IV-12.A et B). Le spectre IRTF de la mésophase hybride présente des bandes intenses situées à 2875, 2915 et 2971 cm^{-1} attribuées à la présence des molécules de P123 dans l'échantillon. La bande intense située vers 3190 cm^{-1} est caractéristique des OH liés. Après élimination du P123 à l'aide de l'éthanol, les bandes attribuées au mode d'élongation de la liaison C-H du tensioactif P123 ne sont pas observées, ce qui signifie que le tensioactif n'est pas présent dans les pores. En plus, une bande large et intense située vers 3200 cm^{-1} caractéristique des OH liés est mise en évidence.

Les spectres Raman présents sur la Figure IV-12.B confirment les résultats obtenus par spectroscopie IRTF. Les bandes situées à 2877, 2936 et 2990 cm^{-1} attribuées aux chaînes alkyles du P123 sont fortement diminuées et presque négligeables après l'extraction à l'éthanol. Ces résultats indiquent que l'extraction à l'éthanol pendant 16 heures est une méthode efficace pour éliminer quasi-totalement le tensioactif localisé dans les pores. Dans le cas de TiO_2 mésoporeux étudié auparavant au laboratoire, certaines bandes de tensioactif sont encore observées après extraction à l'éthanol [20]. On peut supposer que les interactions sont plus faibles entre le P123 et le propoxyde de zirconium hydrolysé qu'entre le P123 et l'isopropoxyde de titane hydrolysé.

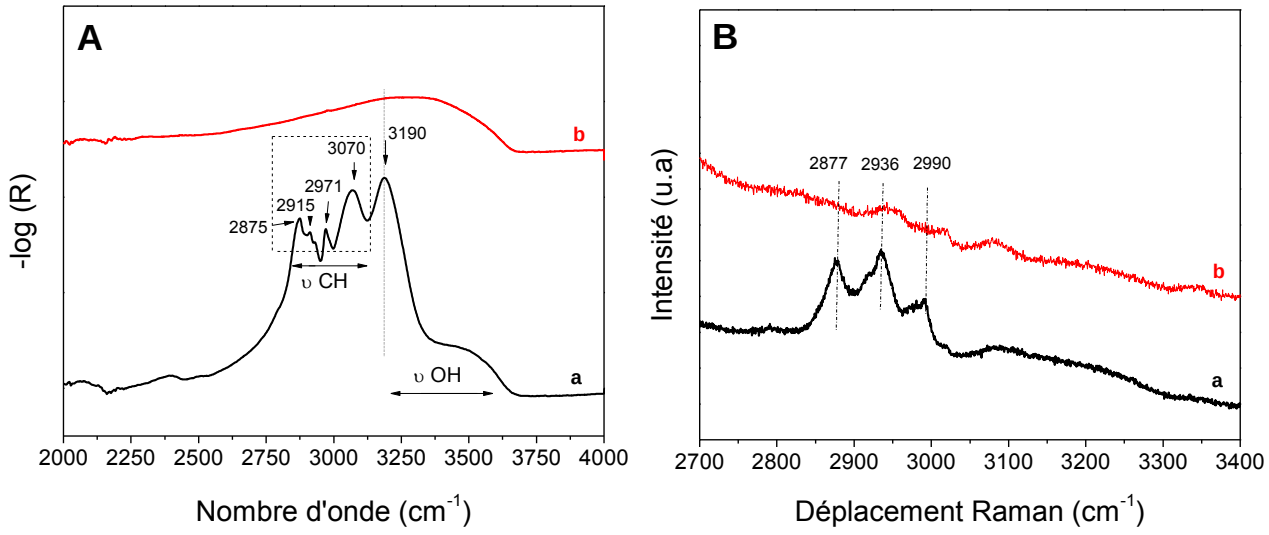


Figure IV-12 Spectres infrarouge IRTF (A) et Spectres Raman (B) de la mésophase hybride (a) et du matériau ZrO_2 mésoporeux après extraction.

Toutefois, Le spectres Raman des matériaux ZrO_2 mésoporeux après extraction à l'éthanol présente une large bande de vibration située vers 550 cm^{-1}, ce qui confirme que le ZrO_2 est amorphe [21] (Figure IV-13).

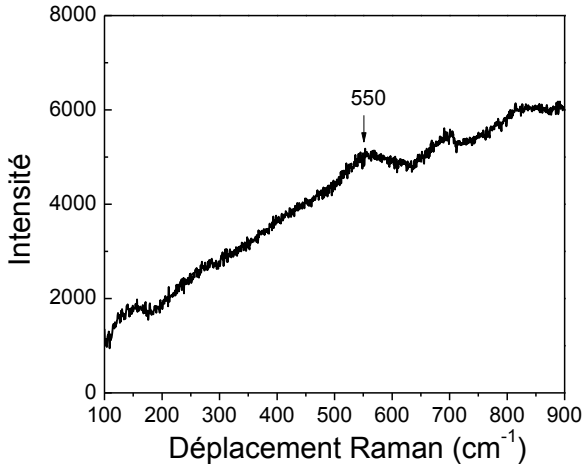


Figure IV-13 Spectres Raman de matériau ZrO_2 mésoporeux après extraction.

2 Effet de la calcination sur la mésostructuration

2.1 Etude par diffraction des rayons X *in situ*

Une étude par DRX en fonction de la température a été effectuée afin d'examiner les caractéristiques cristallographiques des matériaux ZrO_2 mésoporeux obtenus après extraction à l'éthanol. La Figure IV-14 montre que le ZrO_2 mésoporeux commence à cristalliser sous air à partir de 420 °C et la mésostructue reste maintenue lors de la cristallisation.

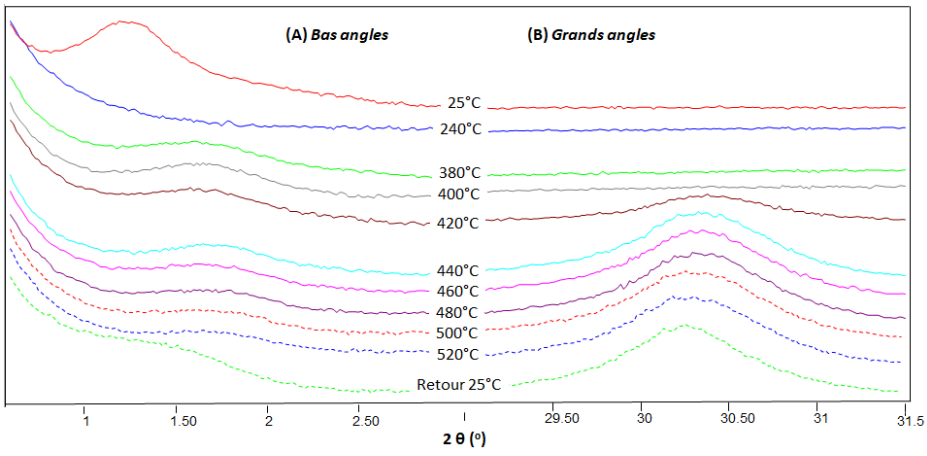


Figure IV-14 les diffractogrammes de rayons X en fonction de la température aux bas angles(A) et grands angles (B).

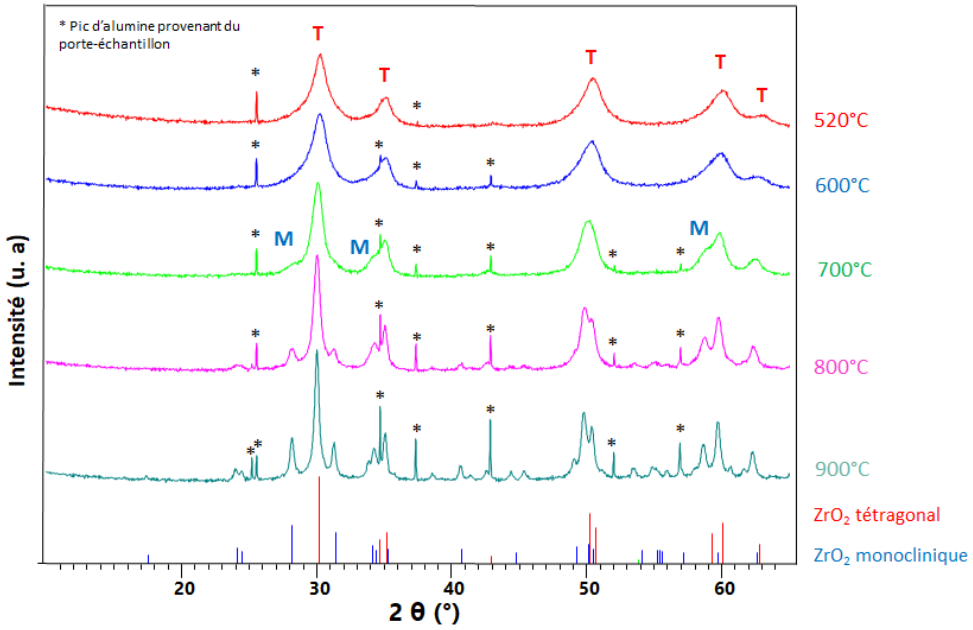


Figure IV-15 Diffractogrammes de rayons X de ZrO_2 mésoporeux en fonction de la température.

La figure IV-15 représente les diffractogrammes de rayons X aux grands angles entre 10 et 65 en 2θ. On relève que le ZrO_2 tétragonal cristallise sous air à 520 °C. A partir de 700 °C apparait la phase monoclinique de ZrO_2 et à 900 °C, il y a coexistence des phases tétragonale et monoclinique. La taille des particules est estimée entre 5 et 10 nm en appliquant l'équation de Scherrer ($D = 0{,}9\lambda/w\cos\theta$), avec w la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

2.2 Calcination dans un four tubulaire

La calcination a été réalisée pour le ZrO_2 mésoporeux obtenu après extraction à l'éthanol. Le protocole de calcination est décrit dans le chapitre II, paragraphe 2.3, page 64. La figure IV-16 montre que le ZrO_2 mésoporeux calciné à 440 °C dans un four tubulaire adopte un arrangement vermiforme et la distance de Bragg est de 6,3 nm (Figure IV-16.A). L'isotherme est de type IV et le diamètre de pores est centré sur 3 nm (Figure IV-16.B et C). La surface spécifique est de 205 m^2/g et le volume poreux est de 0,15 cm^3/g. L'analyse Raman effectuée sur le matériau mésoporeux montre une large bande de vibration située vers 570 cm^{-1}, ce qui confirme que le ZrO_2 est amorphe [21] (Figure IV-17). Donc on peut conclure que la calcination sous cette condition ne permet pas la cristallisation du ZrO_2.

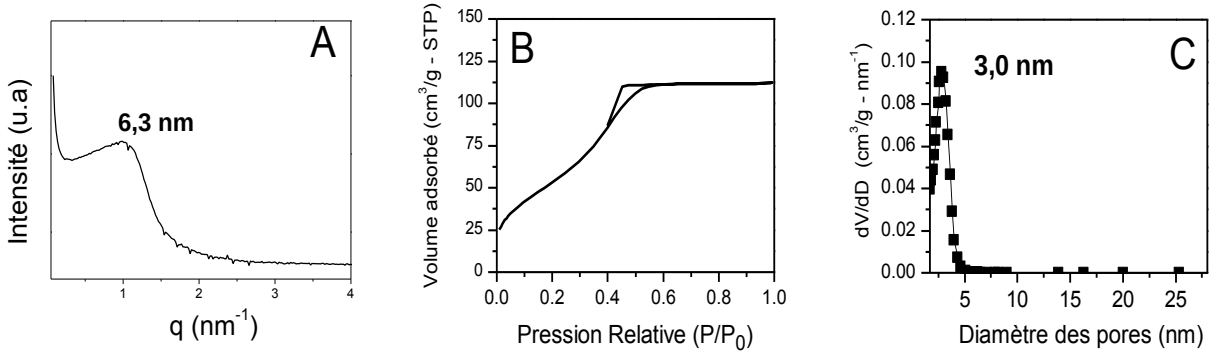


Figure IV-16 (A) Diffractograme SAXS, (B) adsorption-désorption d'azote et (C) distribution de la taille de pores de ZrO_2 extrait à l'éthanol, suivi par une calcination à 440 °C dans un four tubulaire.

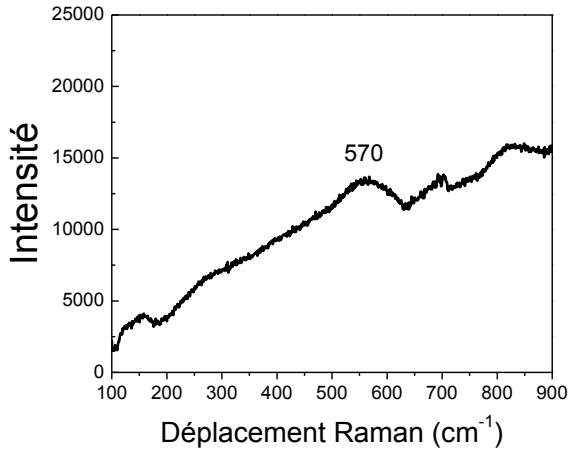


Figure IV-17 Spectres Raman du matériau ZrO_2 extrait à l'éthanol suivi par une calcination à 440 °C dans un four tubulaire.

3 Extraction du P123 par l'eau à température ambiante

Une étude antérieure réalisée au laboratoire [22] avec le TiO_2 mésoporeux a montré que le P123 pouvait être éliminé par simple lavage à l'eau. Ce procédé est plus éco-compatible que l'utilisation de solvant. Nous avons transposé ce procédé à la synthèse des zircones mésoporeuses. Le protocole décrit au chapitre II, paragraphe 2.2.1, Page 65, a été appliqué pour réaliser l'extraction du P123.

3.1 Effet du traitement dans l'eau sur les propriétés structurales et texturales de ZrO_2

Les diffractogrammes SAXS pour tous les matériaux traités dans l'eau à températures ambiante en fonction du temps présentent une seule raie de réflexion, caractéristique d'une structure vermiforme (Figure IV-18). Après 64 heures de traitement, la distance de Bragg est de 8,2 nm.

Par comparaison avec la mésophase hybride (d_{Bragg} = 9,8 nm), une contraction d'environ 16% du réseau est observée, ce qui correspond au même ordre de grandeur que celle obtenue lors d'une extraction à l'éthanol pendant 16 heures (Paragraphe 1.3). La réflexion devient moins intense lorsque le temps du traitement dans l'eau dépasse 48 heures, ce qui nous permet de déduire qu'un long temps de traitement altère l'arrangement vermiforme des canaux.

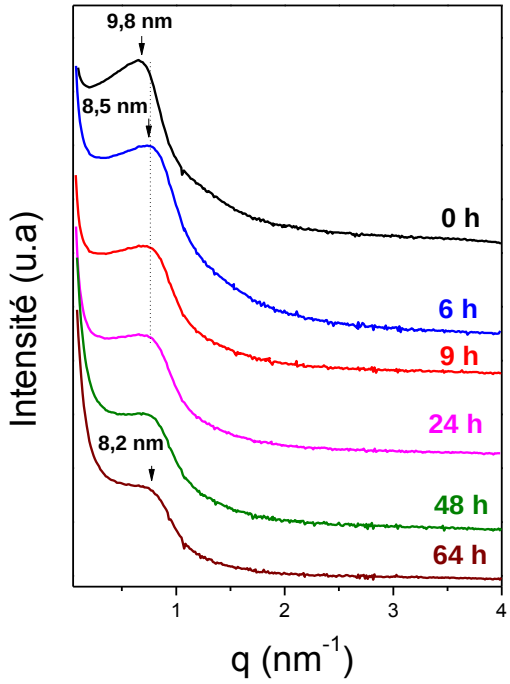


Figure IV-18 Diffractogrammes SAXS des matériaux traités dans l'eau à température ambiante pour différents temps de traitement.

Les isothermes obtenues par analyse d'adoption-désorption d'azote sont toutes de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux (Figure IV-19A). On note de plus que pour les matériaux traités pendant 48 et 64 heures, aux pressions relatives élevées, le volume adsorbé augmente légèrement au lieu d'atteindre un palier de saturation. Ce phénomène correspond à une porosité interparticulaire des matériaux et peut être relié à l'agglomération des particules due au temps de traitement long. La Figure IV-19.B montre que la distribution de la taille des pores dans tous les cas est relativement étroite et après 24 heures de traitement, le diamètre des pores augmente légèrement de 4,5 à 5,0 nm, et s'accompagnent d'une diminution progressive des valeurs dV/dD, traduisant une altération de l'arrangement vermiforme des canaux.

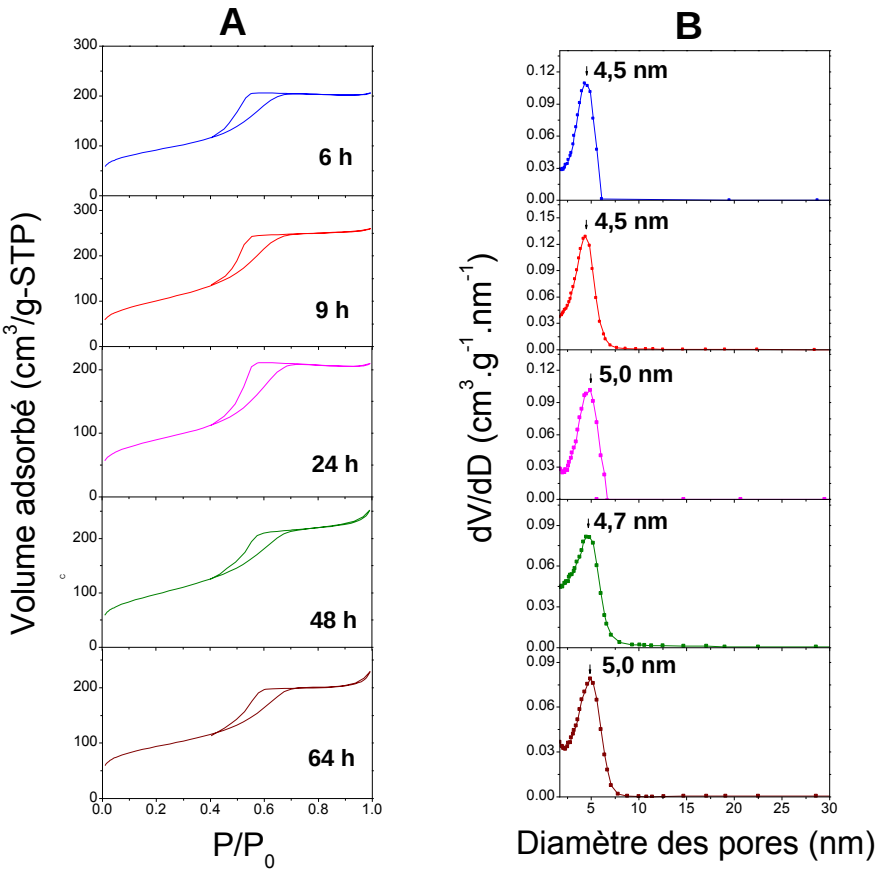


Figure IV-19 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distributions des diamètres des pores (B) des matériaux obtenus après traitement dans l'eau en fonction du temps.

Tous les matériaux présentent des valeurs de surface spécifique élevées et des volumes poreux du même ordre de grandeur, quel que soit le temps de traitement effectué (Tableau IV-5).

Tableau IV-5 Propriétés texturales des matériaux ZrO_2 obtenus après traitement dans l'eau à température ambiante.

Temps (h)	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
6	320	0,3	4,5
9	360	0,4	4,5
24	312	0,3	5,0
48	345	0,3	4,7
64	326	0,3	5,0

3.2 Efficacité de l'élimination du P123 dans l'eau

La Figure IV-20.A présente les spectres IRTF du matériau immergé dans l'eau à température ambiante en fonction du temps. Le spectre IRTF du matériau obtenu après immersion durant 6

heures ne présente pas les bandes attribuées au mode d'élongation de la liaison C-H du tensioactif P123, ce qui signifie que le tensioactif n'est pas présent dans les pores. Une bande large et intense située vers 3200 cm^{-1} est observée, caractéristique des OH liés. Le même comportement est obtenu pour les différents temps de traitement. De plus, l'analyse Raman (Figure IV-20.B) montre une forte diminution de l'intensité des bandes attribuées aux chaînes alkyles de P123 entre 2800-3000 cm^{-1} après 6 heures de traitement. Ces résultats montrent qu'un temps de traitement de 6 heures est suffisant pour éliminer la quasi-totalité du tensioactif.

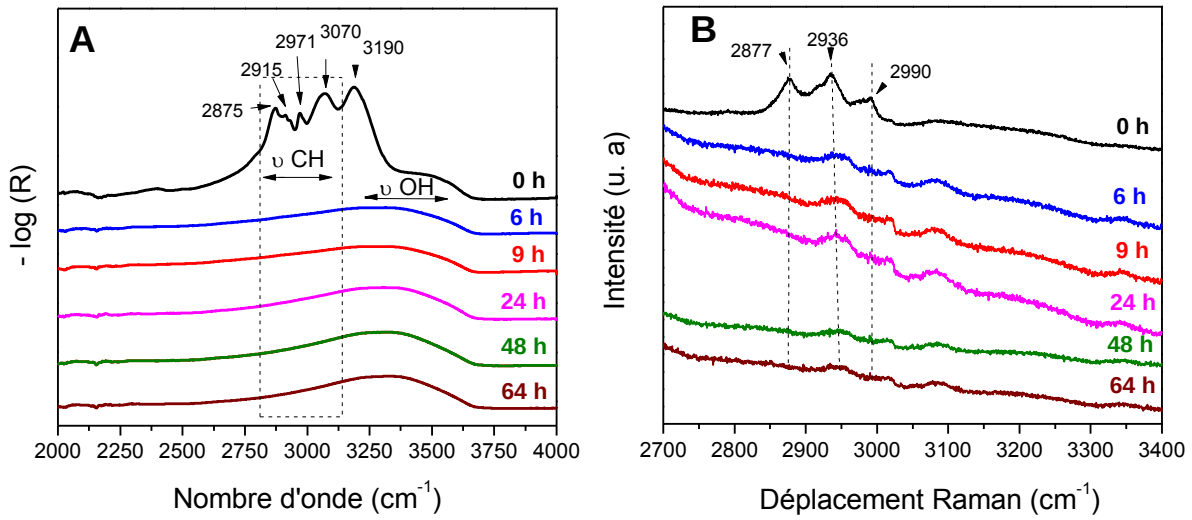


Figure IV-20 Spectres infrarouge à IRTF (A) et spectres Raman (B) des matériaux obtenus après traitement dans l'eau en fonction du temps.

4 Stabilité hydrothermale des ZrO_2 mésoporeux

Comme indiqué dans le chapitre 1, les oxydes de zirconium sont utilisés dans divers domaines, tels que la catalyse hétérogène, les capteurs de gaz, et les supports de catalyseur. La stabilité des ZrO_2 mésoporeux à des températures supérieures à 100 °C est un facteur important pour le développement de ces applications. Pour cela, la stabilité hydrothermale des oxydes de zirconium mésoporeux a été étudiée en les immergeant dans l'eau bouillante. Ces expériences ont été effectuées sur les matériaux obtenus après extraction et sur les matériaux extraits à l'éthanol, puis calcinés à 440 °C. Le protocole décrit dans le chapitre II, paragraphe 2.2.2, Page 65, a été appliqué pour étudier l'évolution de la stabilité hydrothermale de ZrO_2 mésoporeux.

4.1 Organisation et texture des ZrO_2 immergés dans l'eau bouillante

Les diffractogrammes SAXS du ZrO_2 extrait et immergé dans l'eau bouillante (Figure IV-21.A) montrent que le ZrO_2 mésoporeux maintient sa structure vermiforme pendant 7 jours d'immersion dans l'eau. Quand la durée d'immersion passe à 24 heures, on constate une faible diminution de la distance de Bragg qui passe de 8,2 nm à 7,8 nm. Cette diminution correspond à une contraction des canaux de 5%. A 7 jours d'immersion, la distance de Bragg est environ de 7,7 nm et l'intensité de la réflexion devient moins importante, ce qui permet de déduire qu'un long temps d'immersion dans l'eau bouillante du ZrO_2 extrait à l'éthanol perturbe la structure vermiforme des canaux. En ce qui concerne le ZrO_2 mésoporeux calciné, les diffractogrammes SAXS montrent que ce matériau résiste au traitement dans l'eau bouillante pendant 7 jours (Figure IV-21.B). Une légère diminution de la distance de Bragg, qui passe de 6,0 à 5,8 nm est constatée, ce qui correspond à une contraction des canaux de 3% après 7 jours d'immersion. On remarque que la réflexion reste toujours intense indiquant que l'arrangement vermiforme des canaux est conservé.

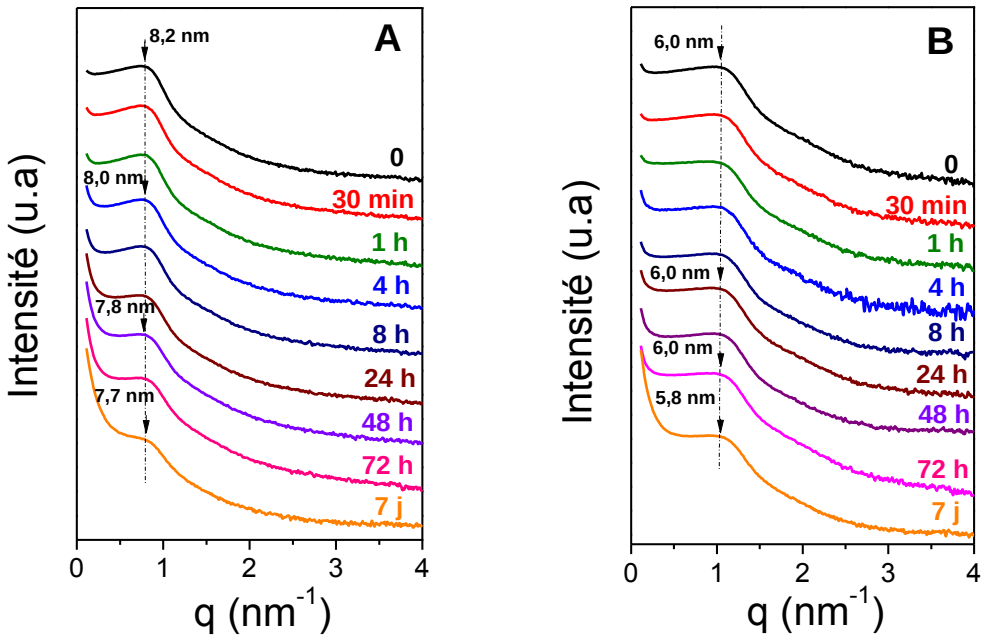


Figure IV-21 Evolution des diffractogrammes SAXS des matériaux ZrO_2 extraits à l'éthanol (A) et calcinés (B) en fonction du temps d'immersion dans l'eau bouillante.

Les isothermes obtenues par analyse d'adoption-désorption d'azote du matériau ZrO_2 extrait à l'éthanol et immergé dans l'eau bouillante sont toutes caractéristiques des matériaux

mésoporeux (Figure IV-22.A). A partir de 48 heures, le volume adsorbé aux pressions relatives élevées augmente légèrement au lieu d'atteindre un palier de saturation. Ce phénomène correspond à une porosité interparticulaire dans les matériaux. La distribution de la taille des pores dans tous les cas est relativement étroite et centrée autour de 5,0 nm (Figure IV-22.B). Au-delà, les valeurs dV/dD diminue progressivement, traduisant une altération de la mésostructure.

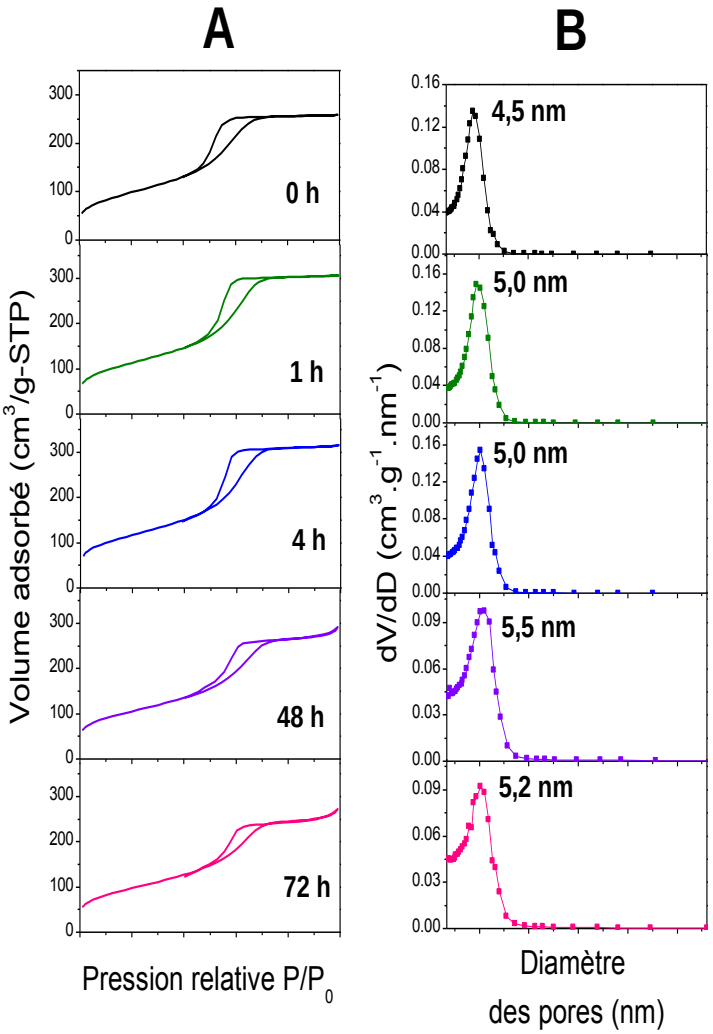


Figure IV-22 Evolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et des distributions de diamètre de pores (B) pour le matériau ZrO_2 extrait à l'éthanol en fonction du temps d'immersion dans l'eau bouillante.

En ce qui concerne le ZrO_2 mésoporeux calciné et immergé dans l'eau bouillante, les isothermes sont tous de type IV (Figure IV-23.A). La distribution de la taille des pores dans tous les cas est relativement étroite et centrée autour de 3,0 nm.

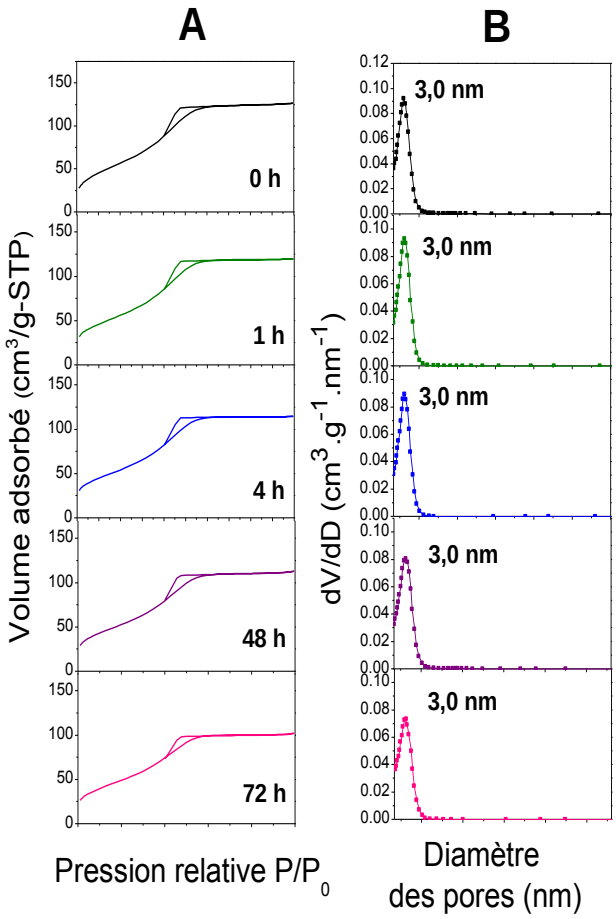


Figure V-23 Evolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et des distributions de diamètres de pores (B) pour le matériau ZrO_2 calciné en fonction du temps d'immersion dans l'eau bouillante.

L'évolution des valeurs de la surface spécifique, du volume et du diamètre des pores des matériaux ZrO_2 immergés dans l'eau bouillante en fonction du temps, avant et après calcination, est donnée dans le Tableau IV-6. On note une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux du ZrO_2 extrait à l'éthanol de 360 à 405 m^2/g et de 0,37 à 0,45 cm^3/g, respectivement, dans les 60 premières minutes après immersion dans l'eau. Puis la surface spécifique et le volume poreux diminuent progressivement, pour atteindre respectivement après 7 jours d'immersion, des valeurs de 290 m^2/g et 0,28 cm^3/g. La valeur de la surface spécifique correspond à une diminution de 28% par rapport à celle obtenue après 1 heure. Il est nécessaire de rappeler que la surface spécifique du ZrO_2 extrait et calciné (215 m^2/g) est plus faible que celle du ZrO_2 extrait à l'éthanol, car le réseau se contracte durant le processus de calcination. Dans ce cas, aucune variation significative de la surface spécifique et du volume poreux n'est mise en évidence durant 72 heures d'immersion. Toutefois, après 7

jours d'immersion, une diminution de 50% de la surface spécifique et du volume poreux est constatée, traduisant un effondrement probable de la mésostructure.

Tableau IV-6 Paramètres physico-chimiques texturaux des matériaux ZrO_2 extraits à l'éthanol (A) et calcinés (B) en fonction du temps d'immersion dans l'eau bouillante.

Temps (h)	ZrO_2 extrait à l'éthanol			ZrO_2 calciné		
	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
0 min	360	0,37	4,5	215	0,17	3,0
30 min	392	0,38	5,0	210	0,18	3,0
1 h	405	0,44	5,0	210	0,18	3,0
4 h	418	0,45	5,0	200	0,17	3,0
8 h	412	0,45	5,0	205	0,17	3,0
24 h	397	0,43	5,0	200	0,17	3,0
48 h	375	0,4	5,5	200	0,16	3,0
72 h	352	0,36	5,2	185	0,14	3,0
7 j	290	0,28	5,2	110	0,09	3,0

Une étude similaire a été effectuée au laboratoire avec le TiO_2 mésoporeux organisé avant et après calcination. Les résultats ont montré qu'en fonction du temps de traitement, la valeur de la surface spécifique diminue significativement de 287 à 149 cm^3/g et la structure hexagonale des matériaux s'effondre conjointement à la cristallisation de l'oxyde de titane et à la croissance de la phase anatase. En effet, la mésostructure s'effondre au-delà d'une heure de traitement à bouillante [23].

5 Incorporation d'Etain dans la matrice ZrO_2 mésoporeuse

La croissance de la consommation mondiale d'énergie, essentiellement dans les pays développés, conduit à developper des recherches pour la conversion de la biomasse, comme matière première renouvelable, en produits chimiques et combustibles afin de remplacer les produits issus du pétrole [24]. En effet, la cellulose est le composant majeur de la biomasse lignocellulosique, qui représente la seule source renouvelable de carbone disponible en large quantité dans la nature. Les catalyseurs acides de Lewis jouent un rôle important pour l'activation sélective des groupes fonctionnels des molécules organiques impliquées dans la conversion de la cellulose. En particulier, les atomes d'étain incorporés dans les zéolites ont

récemment fait l'objet d'une grande attention pour leur utilisation en tant que catalyseur acide de Lewis hautement actif et sélectif dans un certain nombre de réactions portant sur la conversion de la cellulose [25–27]. De nombreuses études ont été réalisées sur la silice mésoporeuse contenant de l'étain, tels que Sn-MCM-41 et Sn-SBA-15, mais ces catalyseurs présentent une faible activité pour la conversion de la cellulose, probablement à cause de l'environnement local du Sn dans la matrice silicique qui peut être diffèrent [28,29]. Pour incorporer l'étain dans la matrice silicique et dans des zéolites, plusieurs méthodes de synthèse sont rapportées dans la littérature, telles que le broyage mécanique et la co-condensation. Selon ces deux méthodes, l'étain est sous forme tétravalent isolé en coordination tétraédrique [25,30]. A notre connaissance, aucune étude détaillée n'a été effectuée sur l'incorporation d'étain dans de la zircone mésoporeuse. Dans ce travail, nous avons tenté d'incorporer l'étain au sein d'une matrice d'oxyde de zirconium mésoporeux selon trois méthodes différentes : la co-condensation, le broyage mécanique et l'imprégnation en voie humide. L'incorporation d'étain dans la matrice de ZrO_2 mésoporeux peut conduire à la modification des propriétés acides en augmentant le nombre de sites acides de Lewis, ce qui serait bénéfique pour des applications en catalyse.

5.1 Synthèse des Sn-ZrO_2 par co-condensation

Les matériaux ZrO_2 contenant l'étain ont été préparés en se basant sur le protocole décrit dans le Chapitre II, page 64. La source inorganique d'étain est introduite après l'ajout de 4,65 g de le propoxyde de zirconium ($Zr(Opr)_4$) dans la solution alcoolique acide contenant le P123. La quantité d'étain ajoutée au mélange est exprimée en pourcentage molaire x pour des valeurs de 1, 2, 5 et 10 % mol, calculée selon la relation :

$$X = \frac{nSnO_2}{nSnO_2 + nZrO_2} * 100$$

où $nSnO_2$ est le nombre de moles de $nSnO_2$ et $nZrO_2$ est le nombre de moles de zircone.

Dans cette étude la source d'étain utilisée est le tétrachlorure d'étain pentahydraté ($SnCl_4.5H_2O$). L'élimination du P123 a été effectuée par extraction avec l'éthanol à l'aide d'un dispositif Soxhlet pendant 16 heures. Finalement une étape de calcination est effectuée dans

un four tubulaire, sous flux d'air, avec une vitesse de chauffage de 1 °C.min^{-1} jusqu'à une température de 150 °C, laquelle a été maintenue pendant une heure. Puis, le chauffage a été augmenté avec la même vitesse pour atteindre 440 °C et un pallier d'une heure est à nouveau imposé. Il est nécessaire de mentionner que l'échantillon ZrO_2 préparé avec 0% mol de Sn est calciné dans les mêmes conditions.

5.1.1 Propriétés structurales et texturales des Sn-ZrO_2 obtenus par co-condensation

L'évolution des diffractogrammes SAXS en fonction de la quantité d'étain ciblée (x) est représentée sur la Figure IV-24. Quel que soit x, les matériaux adoptent un arrangement vermiforme. Une augmentation de la distance de Bragg est observée lorsque x croît. Cette augmentation peut être attribuée à une extension du réseau poreux, due à l'incorporation de Sn dans la matrice de ZrO_2. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres travaux décrits dans la littérature relatifs notamment à l'incorporation d'étain dans la matrice silicique par co-condenstion [29,31].

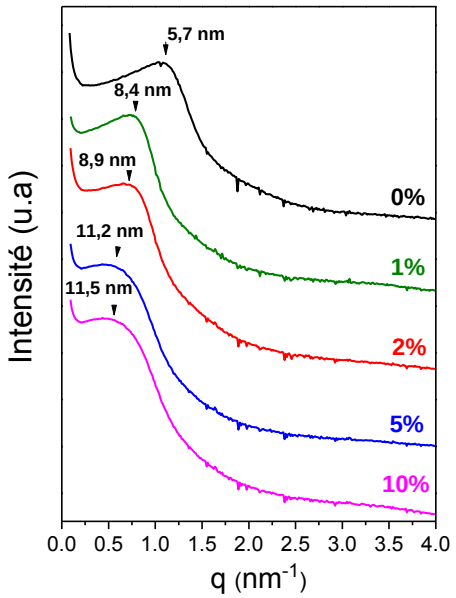


Figure IV-24 Diffractogrammes SAXS des matériaux Sn-ZrO_2 préparés en utilisant le $SnCl_4.5H_2O$ en fonction du pourcentage d'étain introduit (x).

Les analyses d'adsorption-désorption d'azote ont été effectuées sur les Sn-ZrO_2 et les résultats sont représentés sur la Figure IV-25.A. Toutes les isothermes sont de type IV et de façon étonnante le diamètre des pores passe de 3,0 à 6,0 nm, dès que 1% de Sn est ajouté.

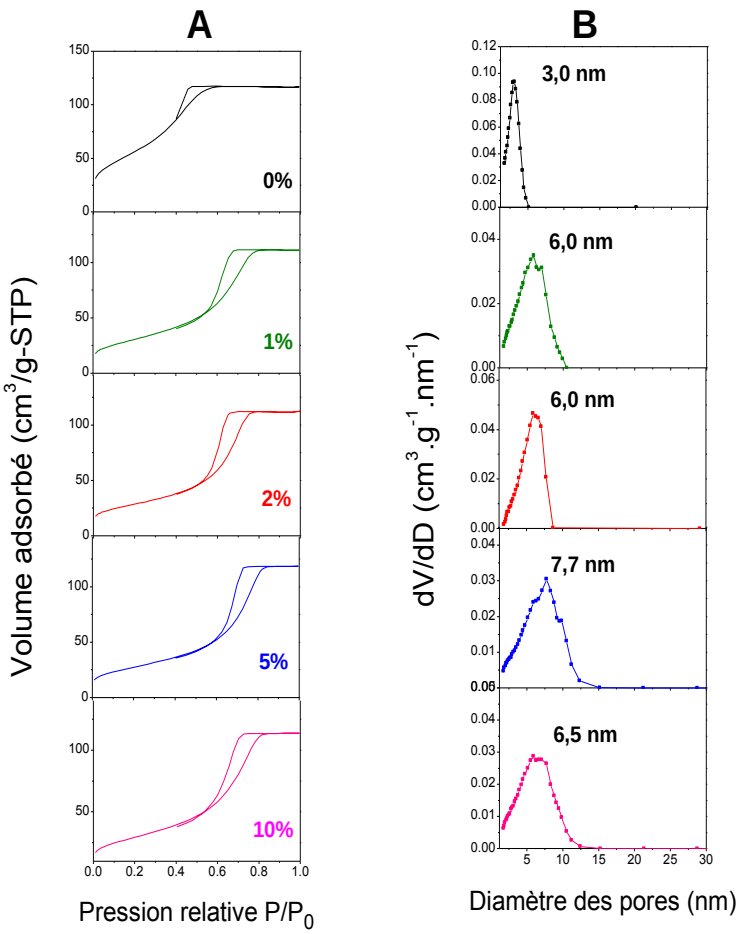


Figure IV-25 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distributions des diamètres des pores (B) des matériaux Sn-ZrO_2 préparés en utilisant le $SnCl_4.5H_2O$ en fonction du pourcentage d'étain visé (x).

Les valeurs de surface spécifique, de volume poreux et du diamètre des pores sont rassemblées dans le Tableau IV-7. La surface spécifique des Sn-ZrO_2 préparés avec des valeurs de x comprises entre 1 et 10% mol diminue de 105 m^2/g par rapport au ZrO_2 seul (210 m^2/g) et le volume poreux reste du même ordre de grandeur, environ 0,17 cm^3/g.

Tableau V-7 Valeurs de surface spécifique (S_{BET}), de volume (Vp) et de diamètre des pores (Dp).

Sn x visé (%mol)	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
0	210	0,17	3,0
1	110	0,17	6,0
2	100	0,17	6,0
5	100	0,18	7,7
10	105	0,17	6,5

5.1.2 Identification des phases cristallographiques du ZrO_2

Des analyses Raman ont été réalisées dans le but d'examiner les caractéristiques cristallographiques des matériaux Sn-ZrO_2 en fonction du pourcentage d'étain visé (x) (Figure IV-26).

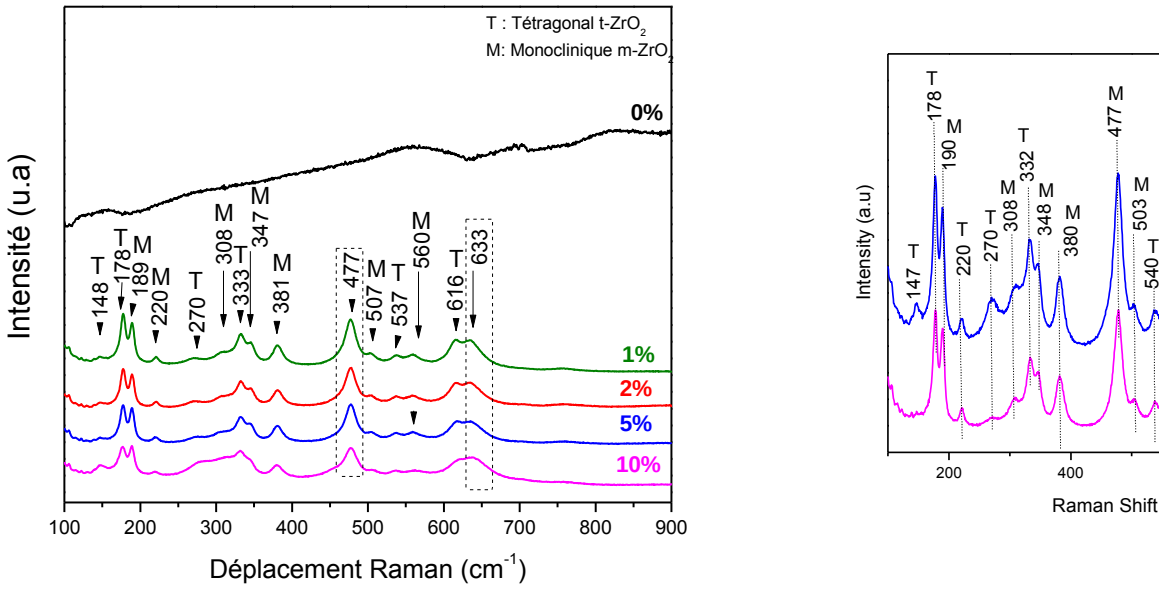


Figure IV-26 Spectres Raman des matériaux Sn-ZrO_2 en fonction du pourcentage d'étain visé (x) préparés par Co-condensation, en utilisant le $SnCl_4.5H_2O$ comme source d'étain.

La zircone de structure tétragonale appartient au groupe d'espace $P4_2/nmc$ (D_{4h}^{15}) avec 2 atomes de Zr dans la maille et présente six modes de vibration en spectroscopie Raman (A_{1g} + $2B_{1g}$ + 3Eg) [32,33]. En revanche, la structure monoclinique appartient au groupe d'espace $P2_1/c$ (C_{2h}^{5}) avec 4 atomes de Zr par maille et présente 18 modes de vibration en spectroscopie Raman ($9A_g$ + $9B_g$) [32,33]. En ce qui concerne l'oxyde d'étain SnO_2, il cristallise en structure tétragonale et appartient au groupe d'espace $P4_2/mnm$ (D_{4h}^{14}) avec 2 atomes de Sn dans la maille et présente quatre modes de vibration en spectroscopie Raman (B_{1g} + E_g + A_{1g} +B_{2g}) [34] (Tableau IV-8). Le spectre Raman obtenu en l'absence d'étain montre une large bande située vers 550 cm^{-1}, ce qui montre que l'oxyde de zirconium est amorphe même après calcination à 440 °C, comme déjà constaté. Quant au matériau Sn-ZrO_2 préparé avec 1% mol de Sn, les bandes Raman à 148, 178, 270, 333, 537 et 616 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux modes B_{1g}, E_g, B_{1g}, E_g, A_{1g} et E_g de la phase tétragonale (T-ZrO_2) du ZrO_2 [32,33]. De plus, les modes de

vibration de la phase monoclinique (M-ZrO_2) situés à 189, 220, 308, 347, 381, 507, 560 cm^{-1} sont observés et ces bandes sont attribuées respectivement aux modes A_g, B_g, A_g, A_g, B_g, B_g et A_g [32,33]. Avec l'augmentation de la teneur en étain, nous remarquons que les modes de vibration caractéristiques des phases tétragonale et monoclinique sont toujours observés. En plus, les vibrations situées vers 477 et 633 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement aux modes de vibration E_g et A_{1g} de la phase tétragonale SnO_2 ou bien aux modes de vibration B_g et $2B_g$ de la phase monoclinique ZrO_2 selon le tableau IV-8.

Tableau IV-8 Déplacement Raman des modes de vibration de ZrO_2 amorphe, ZrO_2 tétragonale, ZrO_2 monoclinique, SnO_2 amorphe et SnO_2 tétragonale.

Déplacement Raman (cm^{-1}) ; mode de vibration						
ZrO_2 amoprhe [13]	**T-ZrO_2** [32,33]	**M-ZrO_2** [32,33]			**SnO_2 amorphe** [35]	**SnO_2 tétragonale** [34]
550 -600	148 ; B_{1g}	92 ; B_g	334 ; B_g	615 ; $2A_g$	566	125 ; B_{1g}
	179 ; E_g	102 ; A_g	348 ; A_g	637 ; $2B_g$		475 ; E_g
	263 ; B_{1g}	176 ; A_g	381 ; B_g			631 ; A_{1g}
	332 ; E_g	187 ; A_g	476 ; B_g			773 ; B_{2g}
	536 ; A_{1g}	190 ; A_g	500 ; B_g			
	615 ; E_g	222 ; B_g	534 ; B_g			
		305 ; A_g	556 ; A_g			

5.2 Introduction de l'Etain mélangé par broyage mécanique

La source d'étain est mélangée au support ZrO_2 par simple broyage mécanique. Trois supports différents sont utilisés, soit avec la mésophase hybride (ZrO_2-P123) qu'on appellera «MH», le ZrO_2 mésoporeux obtenu après extraction à l'éthanol pendant 16 heures qui sera nommé «poreux extrait», et enfin, soit avec le ZrO_2 mésoporeux obtenu après calcination à 440 °C, nommé «poreux calciné». La préparation consiste à mélanger la source de ZrO_2 avec une quantité donnée de source d'étain, le tétrachlorure d'étain pentahydraté ($SnCl_4.5H_2O$) ou l'acétate d'étain ($Sn(C_2H_3O_2)_2$)) de façon à obtenir 500 mg de composite SnO_2-ZrO_2. Les pourcentages molaires x (quantité d'étain ajoutée) sont 5 et 10 % mol lorsque le tétrachlorure

d'étain pentahydraté ($SnCl_4.5H_2O$) est utilisé comme source d'étain et 10% mol dans le cas de l'acétate d'étain ($Sn(C_2H_3O_2)_2$). La masse de la source d'étain ajoutée au mélange est calculée selon la relation décrite au paragraphe 5.1. Il a été montré que Sn-zéolite-β avec un teneur de 10% d'étain, présente une forte acidité de Lewis et la conversion pour la réaction d'isomérisation du glycéraldéhyde en dihydroxyacétone est de plus de 95% [30].

Le mélange est homogénéisé dans un mortier en agate, puis broyé à l'aide d'un broyeur mécanique (Mini Mill de PHILIPS). Le broyeur est constitué de deux mortiers en zircone dans lesquels sont placés les échantillons et de deux billes qui tournent en sens opposé à celui de la roue tournante du broyeur (Figure IV-27). La vitesse de rotation est mise en position 7, correspondant à une vitesse de 2600 trs.min^{-1} et la durée du broyage est fixée à 15 minutes. Après broyage, une calcination est réalisée pour éliminer le tensioactif et décomposer les précurseurs de Sn. La calcination a été effectuée dans un four à moufle. Une rampe de 1°C/min, sous air, est appliquée pour atteindre une température de 440 °C, qui est maintenue pendant 1 heure puis un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante a été réalisé.

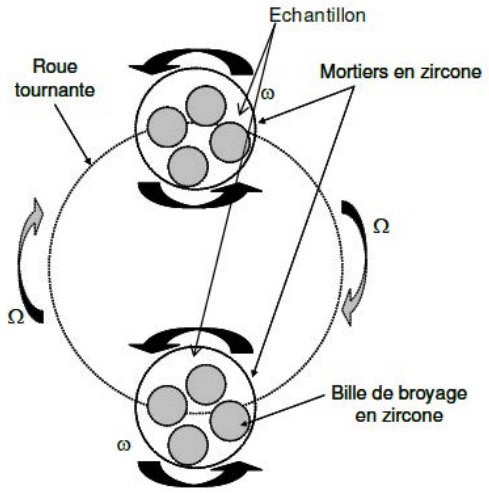


Figure IV-27 Représentation schématique du broyeur Mini Mill de PHILIPS (vue du dessus).

Pour rendre le texte plus facile à lire, on notera les matériaux Sn-ZrO_2 préparés par broyage de la source d'étain avec la mésophase hybride ${}_{MH}[Zr-Sn]$. Quand ce matériau est préparé avec le tétrachlorure d'étain pentahydraté ($SnCl_4.5H_2O$) avec 5% mol de Sn, il sera noté ${}^{SnCl_4}_{MH}[Zr-5\%\,Sn]$ et quand il est préparé avec l'acétate d'étain ($Sn(C_2H_3O_2)_2$)) pour la même valeur de x, il sera noté ${}^{Sn(OAc)_2}_{MH}[Zr-5\%\,Sn]$. De la même façon, pour les matériaux préparés

à partir du ZrO_2 mésoporeux extrait à l'éthanol et calciné à 440 °C, ils seront notés respectivement, ${}_{poreux-ext}[Zr-Sn]$ et ${}_{poreux-cal}[Zr-Sn]$.

Les nomenclatures des matériaux sont rassemblées dans le Tableau IV-9.

Tableau IV-9 Nomenclature des matériaux Sn-Z- préparés par broyage mécanique.

	Tétrachlorure d'étain pentahydraté ($SnCl_4.5H_2O$)	**Acétate d'étain ($Sn(C_2H_3O_2)_2$))**
Mésophase hybride	${}^{SnCl_4}_{MH}[Zr-5\%\ Sn]$ ${}^{SnCl_4}_{MH}[Zr-10\%\ Sn]$	${}^{Sn(OAc)_2}_{MH}[Zr-10\%\ Sn]$
Poreux-extrait	${}^{SnCl_4}_{poreux-ext}[Zr-5\%\ Sn]$ ${}^{SnCl_4}_{poreux-ext}[Zr-10\%\ Sn]$	${}^{Sn(OAc)_2}_{poreux-ext}[Zr-10\%\ Sn]$
Poreux-calciné	${}^{SnCl_4}_{poreux-cal}[Zr-5\%\ Sn]$ ${}^{SnCl_4}_{poreux-cal}[Zr-10\%\ Sn]$	${}^{Sn(OAc)_2}_{poreux-cal}[Zr-10\%\ Sn]$

5.2.1 Propriétés structurales et texturales des Sn-ZrO_2 obtenus par broyage mécanique

Les diffractogrammes SAXS des matériaux Sn-ZrO_2 préparés par broyage mécanique de la source d'étain avec la mésophase hybride ZrO_2 (avant calcination), avec le ZrO_2 poreux extrait et avec le ZrO_2 poreux calciné sont présentés sur la Figure IV-28 et sont comparés avec les supports utilisés, sans étain. Les matériaux Sn-ZrO_2 préparés avec la mésophase hybride ZrO_2 (avant calcination) comme support montrent la présence d'une seule raie de réflexion, indiquant que ces matériaux adoptent un arrangement vermiforme (Figure IV-28.A). On remarque une augmentation de la distance de Bragg, qui passe de 9,6 pour la mésophase hybride ZrO_2 sans étain à 12,3 et 11,0 nm respectivement, pour les matériaux avec d'étain ayant des valeurs x égales à 5 et 10% mol en utilisant le tétrachlorure d'étain pentahydraté $SnCl_4.5H_2O$, comme source d'étain. Avec l'acétate d'étain $Sn(OAc)_2$, la distance de Bragg augmente également à 10,6 nm. Le comportement est similaire si le ZrO_2 poreux extrait (Figure IV-28.B) et le ZrO_2 poreux calciné (Figure IV-28.C) sont pris comme support. Cette augmentation de la distance de Bragg a déjà été observée avec la méthode de co-condensation et doit être due à l'incorporation de Sn dans la matrice de ZrO_2.

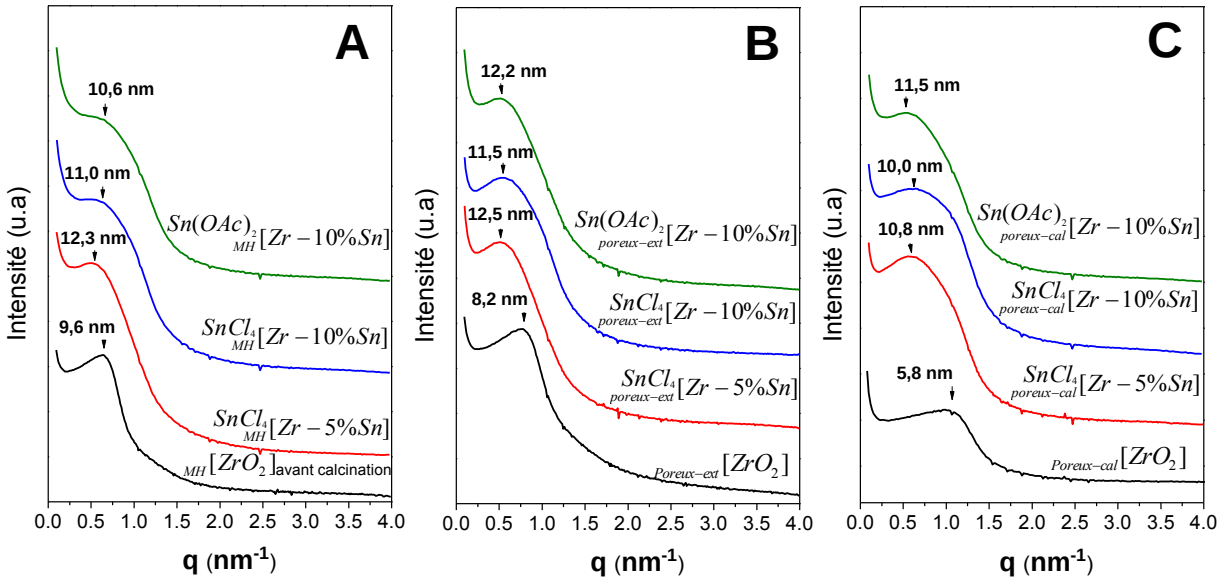


Figure IV-28 Diffractogrammes SAXS des matériaux Sn-ZrO_2 préparés par broyage mécanique de la source d'étain avec la mésophase hybride (A), ZrO_2 poreux extrait (B) et ZrO_2 poreux calciné (C) en fonction du pourcentage de Sn visé (x).

Les analyses d'adsorption-désorption d'azote des matériaux Sn-ZrO_2 préparés par broyage mécanique de la source d'étain avec la mésophase hybride ZrO_2 (avant calcination) sont présentées sur la Figure IV-29. Les isothermes sont de type IV (Figure IV-29.A). La distribution du diamètre des pores est étroite et centrée sur 5,5 nm pour l'échantillon préparé avec 5% mol de Sn avec $SnCl_4.5H_2O$. Une diminution de la distribution de la taille des pores à 4,8 nm est observée lorsque le pourcentage de Sn augmente à 10% mol. Lorsque le $Sn(OAc)_2$ est utilisé, le diamètre des pores est centrée sur 4,0 nm avec une valeur de 10% mol de Sn. On relève que le diamètre des pores des matériaux Sn-ZrO_2 diminue lorsque la teneur en Sn augmente. Cela pourrait être dû au processus de cristallisation de ZrO_2.

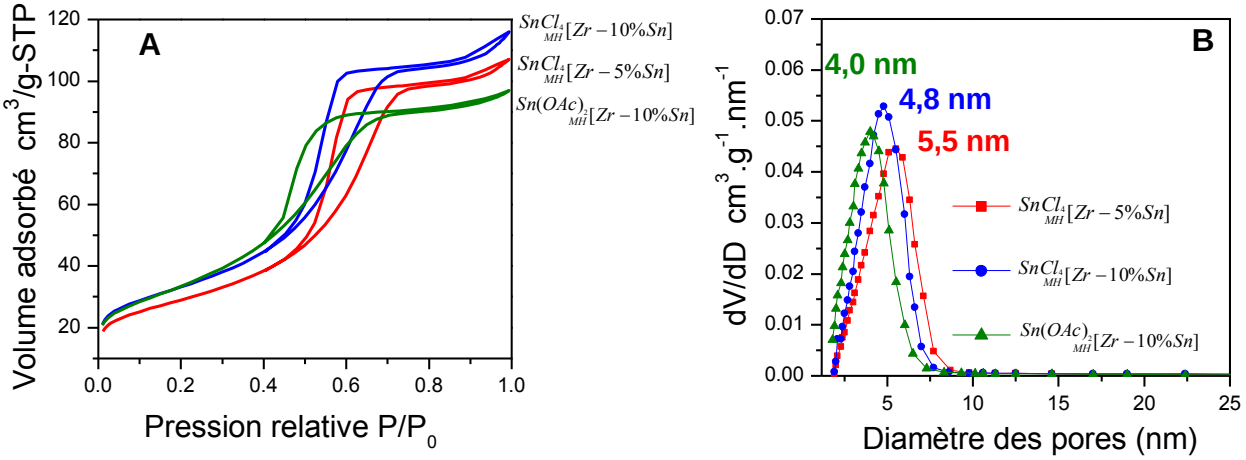


Figure IV-29 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distributions des diamètres des pores (B) de $^{SnCl_4}_{MH}[Zr-5\%\,Sn]$, $^{SnCl_4}_{MH}[Zr-10\%\,Sn]$ et $^{Sn(OAc)_2}_{MH}[Zr-10\%\,Sn]$.

Le Tableau IV-10 rassemble les valeurs de surface spécifique, de volume poreux et de diamètre des pores obtenus des échantillons $^{SnCl_4}_{MH}[Zr-5\%\,Sn]$, $^{SnCl_4}_{MH}[Zr-10\%\,Sn]$ et $^{Sn(OAc)_2}_{MH}[Zr-10\%\,Sn]$. Quel que soit le pourcentage en Sn et la source d'étain utilisée, la surface spécifique est relativement constante, autour de 115 m^2/g et le volume poreux est du même ordre de grandeur et centré autour de 0,17 cm^3/g.

Tableau IV-10 Propriétés texturales des matériaux $^{SnCl_4}_{MH}[Zr-5\%\,Sn]$, $^{SnCl_4}_{MH}[Zr-10\%\,Sn]$ et $^{Sn(OAc)_2}_{MH}[Zr-10\%\,Sn]$.

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
$^{SnCl_4}_{MH}[Zr-5\%\,Sn]$	102	0,17	5,5
$^{SnCl_4}_{MH}[Zr-10\%\,Sn]$	117	0,17	4,8
$^{Sn(OAc)_2}_{MH}[Zr-10\%\,Sn]$	120	0,16	4,0

Les isothermes obtenues pour tous les matériaux Sn-ZrO_2 préparés par broyage mécanique de la source d'étain avec le ZrO_2 poreux extrait sont aussi de type IV (Figure IV-30.A).

Pour l'échantillon ZrO_2 «poreux extrait » sans étain, la distribution du diamètre des pores est étroite et centrée sur 4,5 nm. Lorsque la teneur en Sn augmente le diamètre des pores augmente à 6,0 et 5,2 nm respectivement, avec 5 et 10% mol de Sn si le $SnCl_4.5H_2O$ est utilisé (Figure IV-30.B). Un comportement similaire est obtenu lorsque le $Sn(OAc)_2$ est pris en tant que source de Sn.

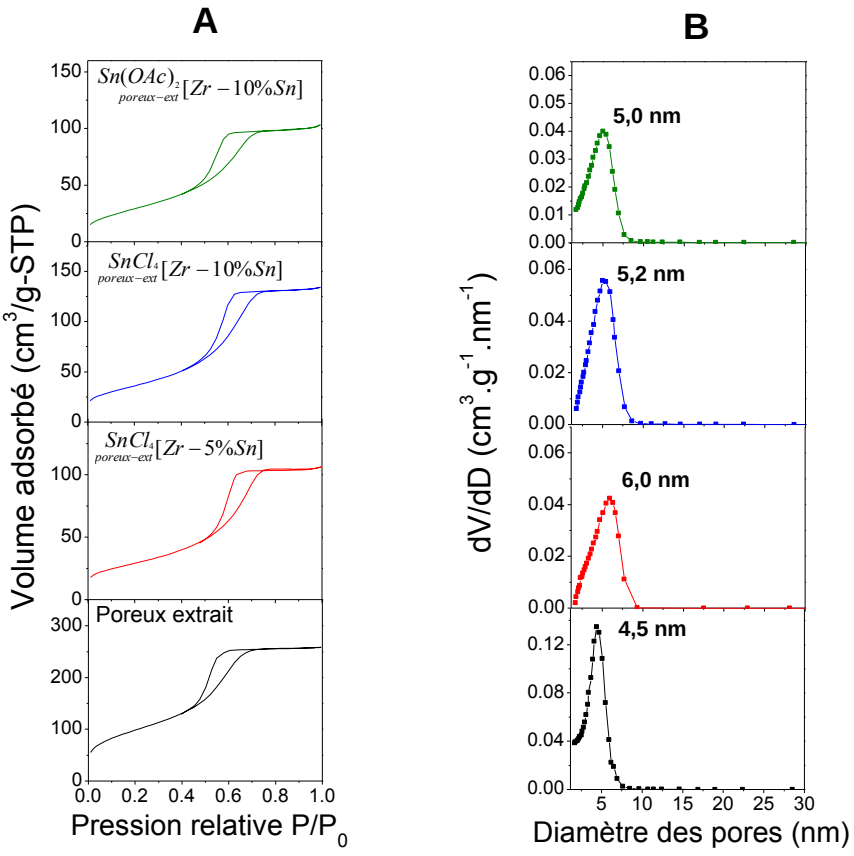


Figure IV-30 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distributions des diamètres des pores (B) des matériaux Sn-ZrO_2 préparés par broyage mécanique de la source d'étain avec le ZrO_2 poreux extrait.

Les propriétés texturales des matériaux $_{poreux-ext}^{SnCl_4}[Zr-5\%\ Sn]$, $_{poreux-ext}^{SnCl_4}[Zr-10\%\ Sn]$ et $_{poreux-ext}^{Sn(OAc)_2}[Zr-10\%\ Sn]$ sont rapportées dans le Tableau IV-11. Nous remarquons que les valeurs de surface spécifique et de volume poreux passent de 360 à 104 et 131 m^2/g et de 0,37 à 0,16 et 0,20 cm^3/g respectivement, lorsque la teneur en Sn est de 0, 5 et 10% mol. Le comportement est similaire lorsque le $Sn(OAc)_2$ est utilisé .

Tableau IV-11 Propriétés texturales des materiaux ZrO_2-extrait, $_{poreux-ext}^{SnCl_4}[Zr-5\%\ Sn]$, $_{poreux-ext}^{SnCl_4}[Zr-10\%\ Sn]$ et $_{poreux-ext}^{Sn(OAc)_2}[Zr-10\%\ Sn]$.

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
ZrO_2 poreux extrait	360	0,37	4,5
$_{poreux-ext}^{SnCl_4}[Zr-5\%\ Sn]$	104	0,16	6,0
$_{poreux-ext}^{SnCl_4}[Zr-10\%\ Sn]$	131	0,20	5,2
$_{poreux-ext}^{Sn(OAc)_2}[Zr-10\%\ Sn]$	110	0,15	5,0

Un comportement similaire est obtenu lorsque l'étain est introduit dans le ZrO_2 poreux calciné (Figure IV-31).

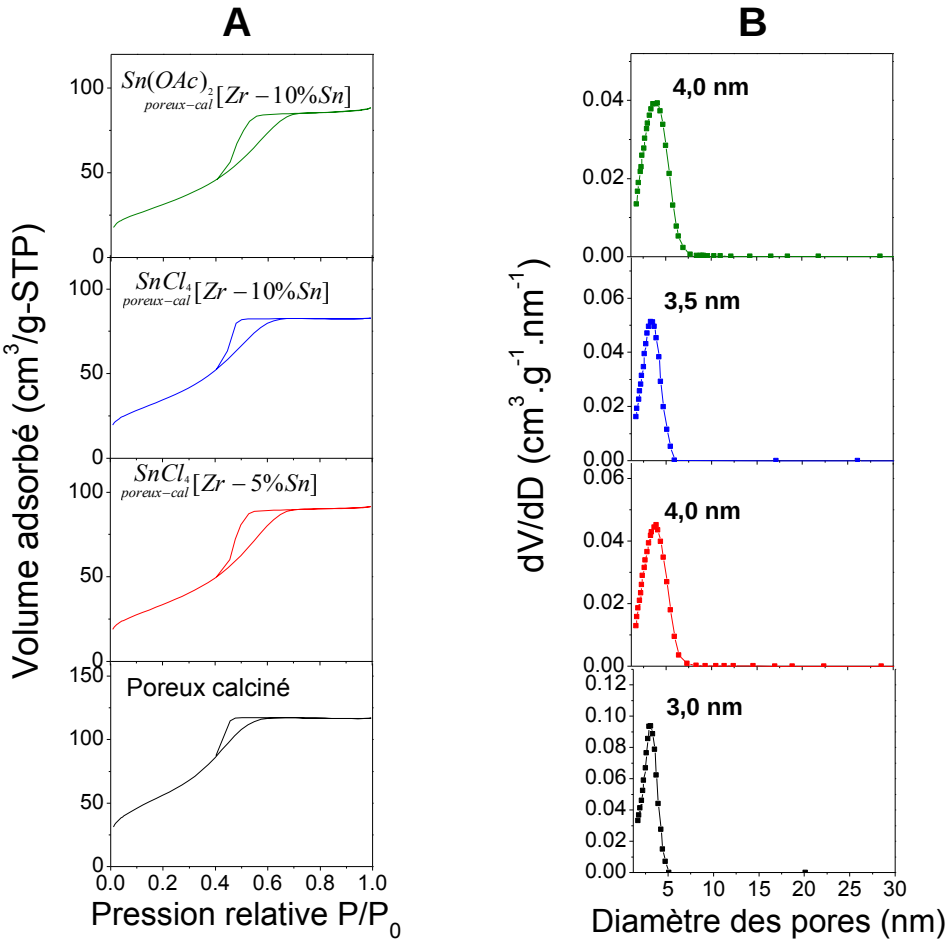


Figure IV-31 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distributions des diamètres des pores (B) des matériaux Sn-ZrO_2 préparés par broyage mécanique de la source d'étain avec le ZrO_2 poreux calciné.

Le tableau IV-31 rassemble les propriétés texturales des matériaux ZrO_2-calciné, $_{\text{poreux-cal}}^{\text{SnCl}_4}[\text{Zr}-5\%\ \text{Sn}]$, $_{\text{poreux-cal}}^{\text{SnCl}_4}[\text{Zr}-10\%\ \text{Sn}]$ et $_{\text{poreux-cal}}^{\text{Sn(OAc)}_2}[\text{Zr}-10\%\ \text{Sn}]$. Les valeurs de surface spécifique passent de 210 à 125 et 130 m^2/g respectivement, lorsque la teneur en Sn est de 0, 5 et 10% mol. Le volume poreux reste du même ordre de grandeur, autour de 0,13 cm^3/g. Le comportement est similaire lorsque le $Sn(OAc)_2$ est pris comme source de Sn.

Tableau IV-12 Propriétés texturales des materiaux ZrO_2-calciné, $_{poreux-cal}^{SnCl_4}[Zr-5\%\ Sn]$, $_{poreux-cal}^{SnCl_4}[Zr-10\%\ Sn]$ et $_{poreux-cal}^{Sn(OAc)_2}[Zr-10\%\ Sn]$.

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
ZrO_2 poreux calciné	210	0,17	3,0
$_{poreux-cal}^{SnCl_4}[Zr-5\%\ Sn]$	125	0,14	4,0
$_{poreux-cal}^{SnCl_4}[Zr-10\%\ Sn]$	130	0,13	3,5
$_{poreux-cal}^{Sn(OAc)_2}[Zr-10\%\ Sn]$	115	0,13	4,0

5.2.2 Identifiaction des phases cristallographiques

Afin d'examiner la forme cristallographique des matériaux Sn-ZrO_2 préparés par broyage mécanique de la source d'étain avec la mésophase hybride, avec le ZrO_2 poreux extrait et avec le ZrO_2 poreux calciné, en fonction du pourcentage de Sn visé (x), des analyses par DRX et spectroscopie Raman ont été réalisées.

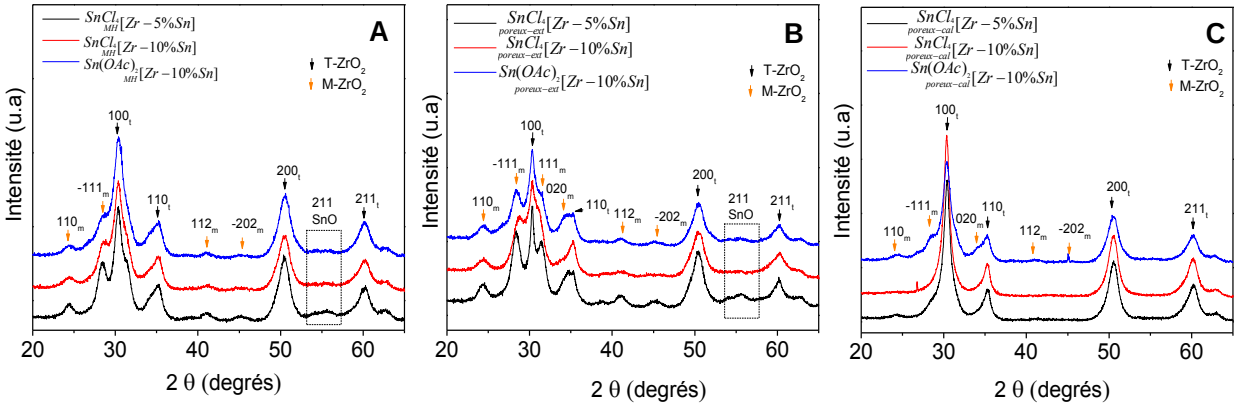


Figure IV-32 Difractogrammes rayons X des matériaux Sn-ZrO_2 préparés par broyage mécanique de la source d'étain avec la mésophase hybride (A), ZrO_2 poreux extrait (B) et ZrO_2 poreux calciné (C) en fonction de pourcentage de Sn visé (x).

Quelle que soit la teneur en Sn, les diffractogrammes DRX des matériaux Sn-ZrO_2 préparés par broyage mécanique de la mésophase hybride avec $SnCl_4.5H_2O$ (Figure IV-32.A) montrent des raies à 24,3 ; 28,3 ; 41,0 et 45,0° en 2θ, caractéristiques des plans (110), (-111), (112) et (-202) de la phase monoclinique de l'oxyde de zirconium [36,37]. En plus, des raies situées à 30,3 ; 35,0 ; 50,6 et 60,1 en 2θ sont présentent et sont caractéristiques des plans (100), (110), (200) et (211) de la phase tétragonale de l'oxyde de zirconium [36,37]. En utilisant le $Sn(OAc)_2$ comme source d'étain, les diffractogrammes DRX du matériau $_{MH}^{Sn(OAc)_2}[Zr-10\%\ Sn]$ montrent aussi les

raies caractéristiques des plans des phases monoclinique et tétragonale. En ce qui concerne les matériaux Sn-ZrO_2 préparés par broyage mécanique de la source d'étain avec le ZrO_2 poreux extrait (Figure IV-32.B) et le ZrO_2 poreux calciné (Figure IV-32.C), les diffractogrammes DRX de ces matériaux montrent la présence des deux phases cristallographiques de l'oxyde de zirconium (tétragonale et monoclinique), quelles que soient la teneur en Sn et la source d'étain utilisées. Pour les trois différents supports utilisés, aucun pic n'a été obtenu sur les diffractogrammes DRX, révèlant la présence d'oxyde d'étain, SnO_2. Ce qui signifie que ce dernier est probablement dispersé sous forme amorphe ou alors la taille des cristallites est trop petite pour être visible par DRX. Par contre, des raies sont observées à 55,5 et 62,5 en 2θ caractéristique des plans (211) et (202) de la phase tétragonale du monoxyde d'étain (t-SnO) [38] (Figure V-I32.A et B).

La présence des phases cristallographiques de l'oxyde zirconium (tétragonale et monoclinique) a également été mise en évidence par spectroscopie Raman (Figure IV-33).

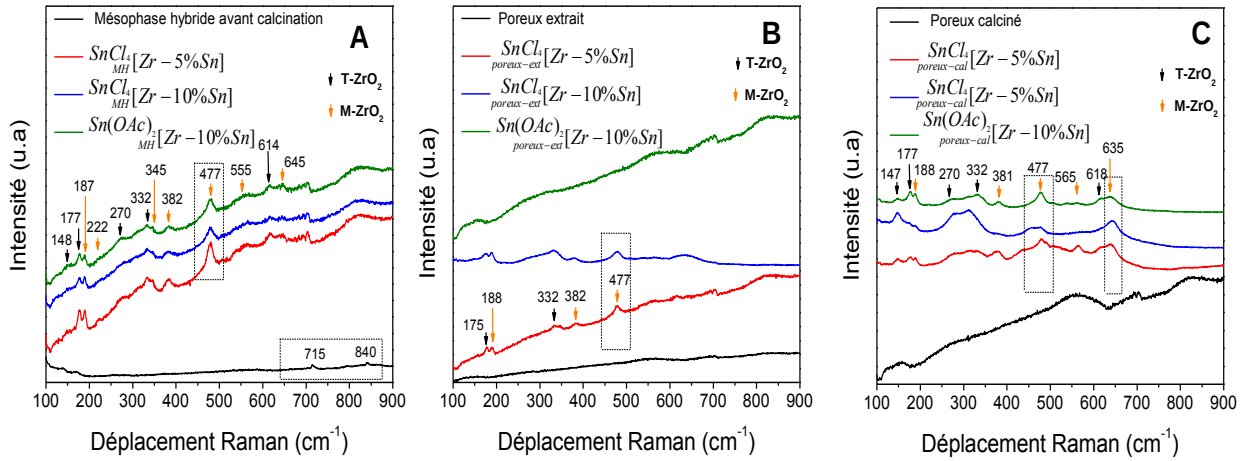


Figure IV-33 Spectres Raman des matériaux ZrO_2-Sn préparés par broyage mécanique de la source d'étain avec la mésophase hybride (A), ZrO_2 poreux extrait (B) et ZrO_2 poreux calciné (C) en fonction de pourcentage de Sn introduit (x).

Les spectres Raman de la mésophase hybride sans étain ne présentent aucune bande caractéristique des phases cristallographiques de l'oxyde de zirconium, confirmant que ce dernier est amorphe. Par contre, des bandes situées vers 715 et 840 cm^{-1} sont attribuées aux chaines alkyles du P123. Les spectres Raman des matériaux Sn-ZrO_2 préparés avec 5% et 10% mol de Sn par broyage mécanique de la source d'étain ($SnCl_4.5H_2O$ ou $Sn(OAc)_2$) avec la mésophase hybride (Figure IV-33) montrent la présence des modes de vibration

caractéristiques de la phase tétragonale de l'oxyde de zirconium à 148, 177, 270, 332 et 614 cm^{-1} ainsi que les modes de vibration caractéristiques de la phase monoclinique à 187, 222, 345, 382, 555 et 645 cm^{-1}. En ce qui concerne les matériaux Sn-ZrO_2 préparés avec $SnCl_4.5H_2O$ et le ZrO_2 extrait, les spectres Raman présentent les deux modes E_g à 175 et 332 cm^{-1} caractéristiques de la phase tétragonale, ainsi que les deux modes de vibration caractéristiques de la phase monoclinique A_g, et B_g qui sont situés respectivement, à 188, et 381 cm^{-1}. De la même façon que par co-condensation, les vibrations situées vers 477 et 632 cm^{-1} peuvent être attribuées à la présence de SnO_2. Les spectres Raman du Sn-ZrO_2 préparé en avec $Sn(OAc)_2$ fluorescent, mais révèlent la présence des deux phases cristallographiques de l'oxyde de zirconium (Figure IV-33.B). De plus, les spectres Raman des matériaux Sn-ZrO_2 préparés par broyage mécanique de la source d'étain avec le ZrO_2 calciné montrent la présence des modes de vibration caractéristiques des phases monoclinique et tétragonale.

5.3 Préparation de Sn-ZrO_2 par imprégnation en voie humide

La source d'étain est mélangée au support ZrO_2 poreux extrait ou ZrO_2 poreux calciné par imprégnation en voie humide dans un excès d'éthanol, afin de bien dissoudre le précurseur et de recouvrir totalement le support en solution.

Dans un premier temps, le tétrachlorure d'étain pentahydraté ($SnCl_4.5H_2O$) est dissous dans 10 ml d'éthanol absolu. Après dissolution totale, on ajoute à cette solution le support ZrO_2 et on le laisse sous agitation jusqu'à évaporation totale de l'éthanol à température ambiante. Le mélange est ensuite séché pendant 18 heures dans une étuve à 70 °C. Ensuite, une étape de calcination est réalisée dans les mêmes conditions que les matériaux préparés par broyage mécanique.

On notera les matériaux Sn-ZrO_2 préparés par imprégnation en voie humide de la source d'étain avec le ZrO_2 poreux extrait selon cette nomenclature ${}^{SnCl_4}_{poreux-ext}[Zr-Sn]_{Evap}$. Quand ce matériau est préparé pour une valeur de x de 5% mol de Sn, il sera noté ${}^{SnCl_4}_{poreux-ext}[Zr-5\%Sn]_{Evap}$. De la même façon, pour les matériaux préparés à partir du « ZrO_2

poreux calciné», il sera noté $_{poreux-cal}^{SnCl_4}[Zr-Sn]_{Evap}$. Les nomenclatures des matériaux sont rassemblées dans le Tableau IV-13.

Tableau IV-13 Nomenclature des matériaux Zr-Sn préparés par imprégnation en voie humide.

	Tétrachlorure d'étain pentahydraté ($SnCl_4.5H_2O$)
Poreux-extrait	$_{poreux-ext}^{SnCl_4}[Zr-5\%\ Sn]_{Evap}$ $_{poreux-ext}^{SnCl_4}[Zr-10\%\ Sn]_{Evap}$
Poreux-calciné	$_{poreux-cal}^{SnCl_4}[Zr-5\%\ Sn]_{Evap}$ $_{poreux-cal}^{SnCl_4}[Zr-10\%\ Sn]_{Evap}$

5.3.1 Propriétés structurales et texturales des Sn- ZrO_2 préparés par imprégnation en voie humide

Les diffractogrammes SASX des matériaux Sn-ZrO_2 préparés par imprégnation en voie humide de la source d'étain avec le ZrO_2 poreux extrait et ZrO_2 poreux calciné sont présentés sur la Figure IV-34 et sont comparés avec les supports utilisés sans étain.

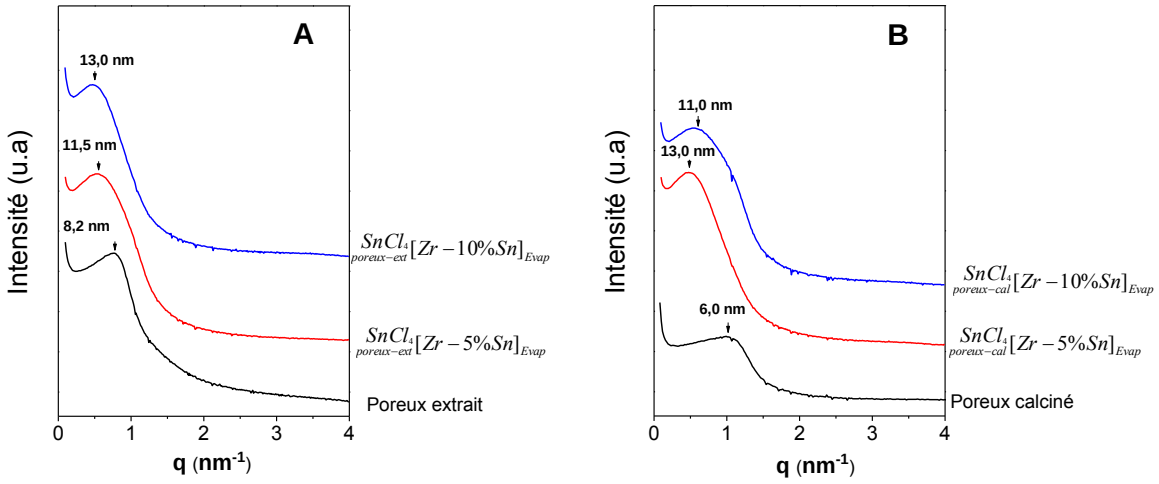


Figure IV-34 Diffractogrammes SAXS des matériaux Sn-ZrO_2 préparés par imprégnation en voie humide de la source d'étain avec le ZrO_2 poreux extrait (A) et le ZrO_2 poreux calciné (B) en fonction de pourcentage de Sn visé (x).

Les diffractogrammes SAXS révèlent que tous les matériaux obtenus adoptent une structure vermiforme (Figure IV-34). On constate de nouveau que la distance de Bragg augmente de 8,2

à 11,5 et 13,0 nm respectivement lorsque la teneur en Sn est de 0, 5 et 10%. Le comportement est similaire, si le ZrO_2 poreux calciné est utilisé en tant que support.

Les analyses d'adsorption-désorption d'azote des matériaux ZrO_2 poreux extraits, $_{\text{poreux-ext}}^{\text{SnCl}_4}[\text{Zr} - 5\%\ \text{Sn}]_{\text{Evap}}$ et $_{\text{poreux-ext}}^{\text{SnCl}_4}[\text{Zr} - 10\%\ \text{Sn}]_{Evap}$ sont présentés sur la Figure IV-35. Lorsque le teneur en Sn est de 0, 5 et 10%mol, le diamètre des pores augmente de 4,5 à 5,5 et 7,0 nm, respectivement. On remarque encore que la distribution de taille des pores s'élargit et le dV/dD devient plus faible, traduisant un probable début d'effondrement de la mésostructure après l'étape de calcination, lié au processus de cristallisation.

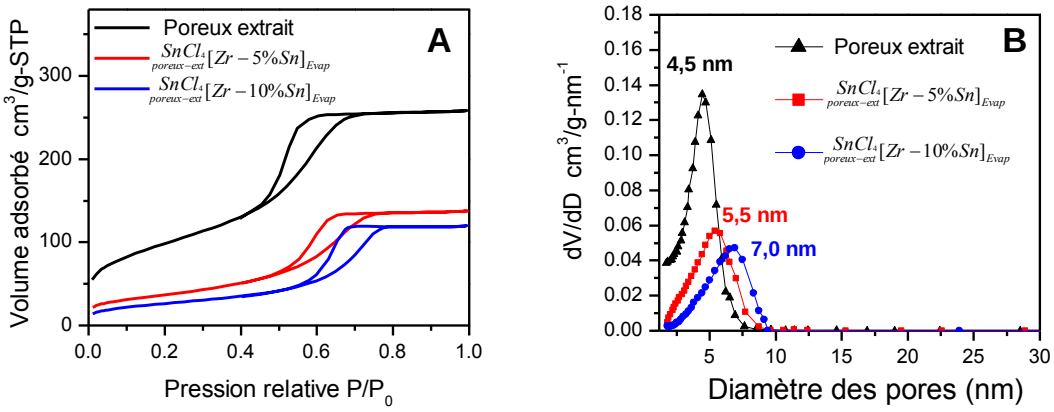


Figure IV-35 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distributions des diamètres des pores (B) des matériaux ZrO_2 poreux extrait, $_{\text{poreux-ext}}^{\text{SnCl}_4}[\text{Zr} - 5\%\ \text{Sn}]_{Evap}$ et $_{\text{poreux-ext}}^{\text{SnCl}_4}[\text{Zr} - 10\%\ \text{Sn}]_{Evap}$.

Les valeurs de surface spécifique, de volume poreux et du diamètre des pores sont rassemblées dans le Tableau IV-14. Les valeurs de surface spécifique diminuent de 360 à 133 et 97 m^2/g respectivement, lorsque la teneur en Sn est de 0, 5 et 10% mol. Le volume poreux diminue également et est centré autour de 0,2 cm^3/g.

Tableau IV-14 Propriétés texturales des materiaux ZrO_2 poreux extrait, $_{\text{poreux-ext}}^{\text{SnCl}_4}[\text{Zr} - 5\%\ \text{Sn}]_{Evap}$, $_{\text{poreux-ext}}^{\text{SnCl}_4}[\text{Zr} - 10\%\ \text{Sn}]_{Evap}$.

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
ZrO_2 poreux extrait	360	0,37	4,5
$_{\text{poreux-ext}}^{\text{SnCl}_4}[\text{Zr} - 5\%\ \text{Sn}]_{Evap}$	133	0,20	5,5
$_{\text{poreux-ext}}^{\text{SnCl}_4}[\text{Zr} - 10\%\ \text{Sn}]_{Evap}$	97	0,18	7,0

La Figure IV-36 représente les analyses d'adsorption-désorption d'azote des matériaux ZrO_2 poreux calciné, $_{\text{poreux-cal}}^{SnCl_4}[Zr-5\%\ Sn]_{Evap}$ et $_{\text{poreux-cal}}^{SnCl_4}[Zr-10\%\ Sn]_{Evap}$. Lorsque le teneur en Sn est de 0, 5 et 10% mol, le diamètre des pores passe de 3,0 à 5,5 et 3,8 nm respectivement. On remarque encore que la distribution de la taille des pores s'élargit et que le dV/dD devient plus faible (Figure IV-36.B).

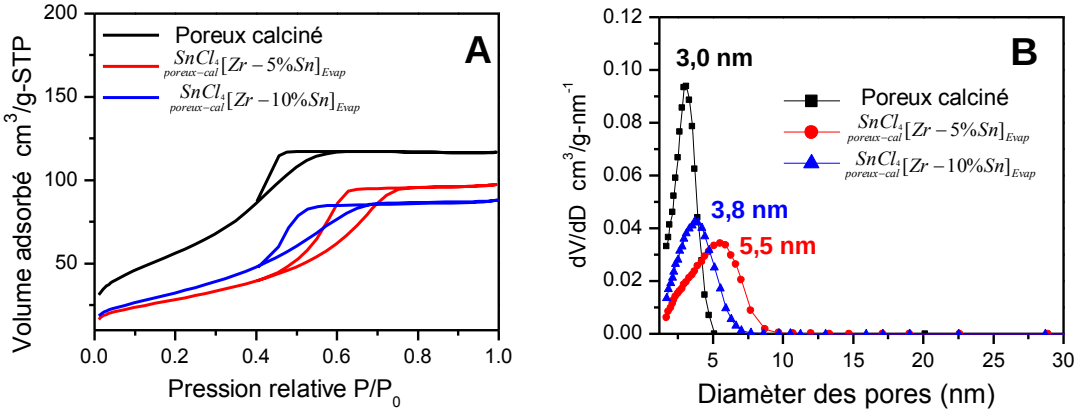


Figure IV-36 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (A) et distributions des diamètres des pores (B) des matériaux ZrO_2 poreux calciné, $_{\text{poreux-cal}}^{SnCl_4}[Zr-5\%\ Sn]_{Evap}$ et $_{\text{poreux-cal}}^{SnCl_4}[Zr-10\%\ Sn]_{Evap}$.

Les valeurs de surface spécifique et du volume poreux passent de 210 à 103 et 120 m^2/g et de 0,17 à 0,15 et 0,14 cm^3/g respectivement, avec des valeurs de x égales à 0, 5 et 10% mol de Sn (Tableau IV-15).

Tableau IV-15 Propriétés texturales des materiaux ZrO_2 poreux calciné, $_{\text{poreux-cal}}^{SnCl_4}[Zr-5\%\ Sn]_{evap}$, $_{\text{poreux-cal}}^{SnCl_4}[Zr-10\%\ Sn]_{Evap}$.

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
ZrO_2 poreux calciné	210	0,17	3,0
$_{\text{poreux-cal}}^{SnCl_4}[Zr-5\%\ Sn]_{Evap}$	103	0,15	5,5
$_{\text{poreux-cal}}^{SnCl_4}[Zr-10\%\ Sn]_{evap}$	120	0,14	3,8

5.3.2 Identification des phases cristallographiques

La Figure IV-37 porte les spectres Raman des matériaux Sn-ZrO_2 préparés par imprégnation en voie humide de la source d'étain avec le ZrO_2 poreux extrait et le ZrO_2 poreux calciné en fonction du pourcentage de Sn visé (x).

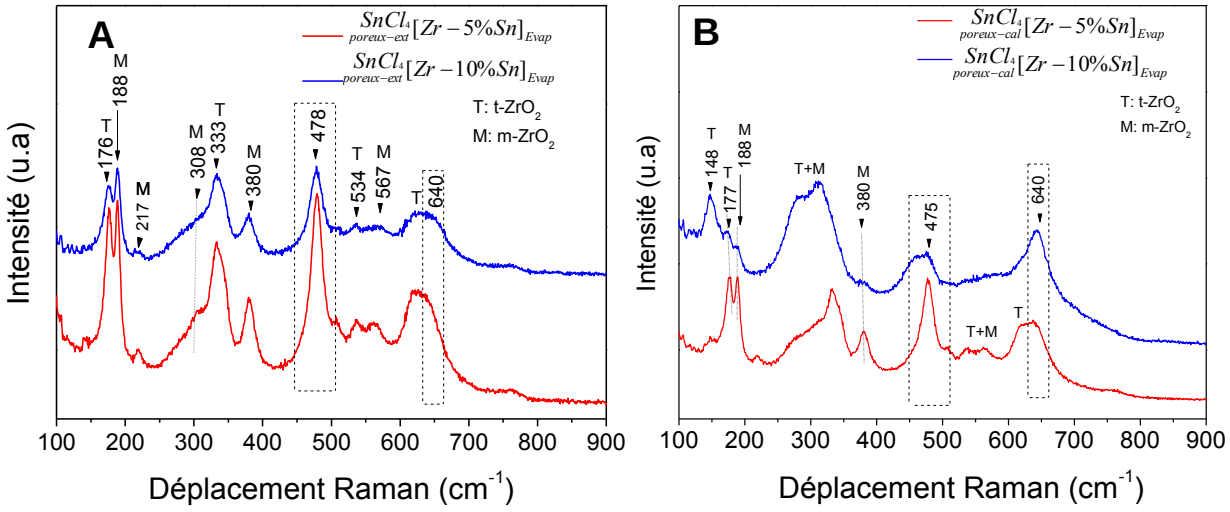


Figure IV-38 Spectres Raman des matériaux Sn-ZrO_2 préparés par imprégnation en voie humide de la source d'étain avec le ZrO_2 poreux extrait (A) et le ZrO_2 poreux calciné (B) en fonction du pourcentage de Sn visé (x).

Pour les matériaux Sn-ZrO préparés en utilisant le ZrO_2 extrait, les spectres Raman (Figure V38.A) montrent la présence des bandes qui sont attribuées aux modes de vibration caractéristiques des phases tétragonale et monoclinique. Lorsque la teneur de Sn passe de 5 à 10% mol, l'intensité des bandes correspondant à la phase monoclinique diminue, signifiant qu'une faible teneur en Sn favorise la phase tétragonale. Le même comportement est obtenu lorsque les matériaux Sn-ZrO_2 sont préparés en utilisant le ZrO_2 poreux calciné (Figure IV 38.A). Les vibrations situées vers 477 et 632 cm^{-1} peuvent être attribuées à la présence de SnO_2.

6 Environnement chimique des différents éléments présents dans les matériaux Sn-ZrO_2

Afin de mieux déterminer la répartition d'étain et l'environnement chimique des différents éléments présents dans les matériaux Sn-ZrO_2, des analyses par spectroscopie de photoélectron X (XPS) ont été réalisées. Un exemple de spectre XPS obtenu pour le matériau $^{SnCl_4}_{MH}[Zr-5\%\ Sn]$ est reporté sur la Figure IV-39.

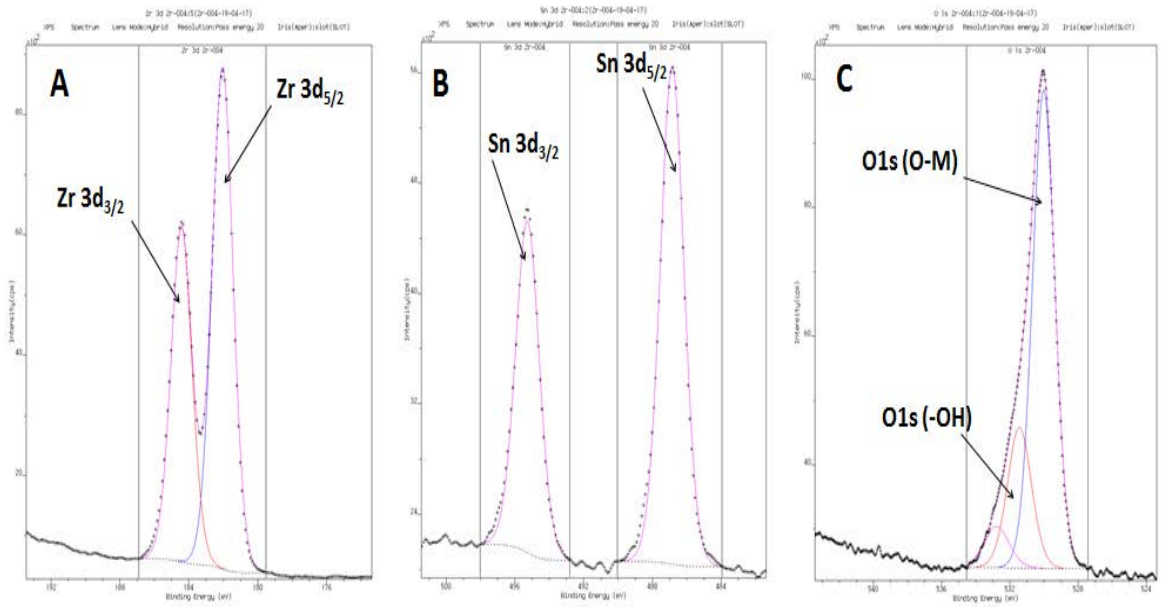


Figure IV-39 Spectre XPS du matériau $^{SnCl_4}_{MH}[Zr-5\%\ Sn]$. Formes chimiques du Zr 3d (A), Sn 3d (B) et O 1s (C).

Les différents éléments présents dans les matériaux Sn-ZrO_2 apparaissent sous forme de pics. Chaque pic peut correspondre à un élément qui est sous plusieurs formes chimiques. Si les pics des différentes formes sont séparés, des informations supplémentaires peuvent être obtenus.

Les énergies de liaison de ces différentes formes chimiques des matériaux Sn-ZrO_2 préparés selon les trois méthodes avec le tétrachlorure d'étain pentahydraté ($SnCl_4.5H_2O$), sont reportées dans le Tableau IV-16. Pour le ZrO_2 poreux extrait, sans étain, deux contributions du Zr 3d présentent des énergies de liaison de 182,05 et 184,50 eV, correspondant respectivement à Zr $3d_{5/2}$ et Zr $3d_{3/2}$, indiquant que le zirconium est sous forme de Zr^{4+} lié aux atomes d'oxygène [39–41]. Au niveau de la bande de l'élément O1s qui donne deux pics, l'une possédant une énergie de liaison à 530,157 et qui doit correspondre aux liaisons O-Zr [39,42] et l'autre bande à 531,691 est caractéristique, selon *P. C. Wong* [39], des groupements hydroxyles (-OH) situés en surface du ZrO_2. Le même comportement est obtenu avec le ZrO_2 poreux calciné, sans étain.

Tableau IV-16 Energies de liaison en eV de Zr, Sn et O en fonction du pourcentage x d'étain introduit pour les matériaux Sn-ZrO_2 preparés selon les trois méthodes, (M = Zr ou Sn).

Echantillon	Zr 3d (eV)		Sn 3d (eV)		O1s (eV)		Sn % atom
	Zr $3d_{5/2}$	Zr $3d_{3/2}$	Sn $3d_{5/2}$	Sn $3d_{3/2}$	O1s (O-M)	O1s (-OH)	
ZrO_2 poreux extrait	182,22	184,60	-	-	530,15	531,70	-
ZrO_2 poreux calciné	182,05	184,50	-	-	530,00	531,55	-
$^{SnCl_4}[Zr-5\%\ Sn]_{Cond}$	181,000	184,37	486,43	494,89	529,96	531,41	0.48
$^{SnCl_4}_{MH}[Zr-5\%\ Sn]$	182,05	184,43	486,85	495,26	530,03	531,45	3,62
$^{SnCl_4}_{Poreux-ext}[Zr-5\%\ Sn]$	182,07	184,43	486,65	495,06	530,00	531,40	3,31
$^{SnCl_4}_{Poreux-cal}[Zr-5\%\ Sn]$	182,15	184,50	486,560	494,95	530,05	531,47	3,14
$^{SnCl_4}_{Poreux-extl}[Zr-5\%\ Sn]_{Evap}$	182,07	184,45	486,55	494,96	530,02	531,50	1,9
$^{SnCl_4}_{Poreux-cal}[Zr-5\%\ Sn]_{Evap}$	182,05	184,45	486,55	494,97	530,00	531,35	1,7

Lorsque l'étain est introduit, les énergies de liaison de 486,43 et 494,89 eV confirment son incorporation au sein de la matrice. Les énergies de liaison de Zr $3d_{5/2}$ et Zr $3d_{3/2}$ ne montrent aucune variation significative et on peut dire que l'environnement des atomes de Zr n'est pas modifié. Pour le matériau $^{SnCl_4}[Zr-5\%\ Sn]Cond$, les deux contributions du Zr 3d présentent des énergies de liaison de 181,00 et 184,37 eV, qui correspondent respectivement à Zr $3d_{5/2}$ et Zr $3d_{3/2}$ et indiquant que le zirconium est sous forme de Zr^{4+} lié aux atomes d'oxygène, comme indiqué dans la littérature [39–41]. L'élément Sn 3d présente deux bandes à des énergies de liaison de 486,43 et 494,89 eV, qui sont attribuées respectivement à Sn $3d_{5/2}$ et Sn $3d_{3/2}$, indiquant que l'étain est lié aux atomes d'oxygène (Sn^{4+}) [40,43,44] et qu'il est donc sous forme SnO_2. La bande de l'élément O1s donne deux pics à des énergies de liaison de 529,96 et 531,41 qui doivent correspondre respectivement, aux liaisons O-Zr et/ou O-Sn et aux groupes hydroxyles (-OH) situés en surface. Pour tous les matériaux Sn-ZrO_2 avec 5% mol de Sn préparés selon les trois méthodes en utilisant le tétrachlorure d'étain pentahydraté ($SnCl_4.5H_2O$), le

comportement est similaire et aucune variation significative des énergies de liaison de Zr 3d, Sn 3d et O1s n'a été constaté.

7 Conclusion

Nous avons réussi à synthétiser des oxydes de zirconium mésoporeux en adaptant la méthode développée au laboratoire sur la préparation des oxydes de titane mésoporeux organisés qui consiste à combiner les mécanismes LCT et EISA. Au lieu de l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique a été utilisé afin de contrôler la réactivité du précurseur de zirconium. Les matériaux poreux présentent un arrangement vermiforme mis en évidence par SAXS. Le copolymère à bloc P123 qui est emprisonné dans la mésophase hybride a été éliminé totalement par lavage à l'éthanol, à l'aide d'un dispositif Soxhlet, pendant 16 heures. L'analyse Raman montre que le zirconium est amorphe dans le matériau. Une étude par DRX *in situ* en fonction de la température a été effectuée pour examiner l'effet de la calcination et déterminer les caractéristiques cristallographiques des matériaux ZrO_2 mésoporeux. Les résultats montrent que le ZrO_2 mésoporeux commence à cristalliser sous air à partir de 420 °C et la mésostructue reste maintenue lors de la cristallisation. En effet, le ZrO_2 tétragonal cristallise sous air à 520 °C. La phase monoclinique de ZrO_2 apparaît à 700 °C et à 900 °C, il y a coexistence des phases tétragonale et monoclinique. La taille des particules est estimée entre 5 et 10 nm. Toutefois, le matériau est amorphe lorsqu'il est calciné à 440 °C sous air dans un four tubulaire. Nous avons montré que l'extraction du P123 par l'eau à température ambiante est une méthode efficace, douce et rapide. La mésostructure obtenue après traitement dans l'eau est conservée. La stabilité hydrothermale des ZrO_2 mésoporeux, qu'ils soient calcinés ou non, a été étudiée dans l'eau bouillante. Le comportement de ces matériaux est similaire et les résultats montrent que ces matériaux résistent plus de 72 heures dans l'eau bouillante.

Dans un second temps, l'incorporation d'étain dans des matériaux ZrO_2 mésoporeux a été étudiée. L'étain a été introduit selon trois méthodes : co-condensation, broyage mécanique et imprégnation par voie humide. Dans tous le cas, la mésostructuration est maintenue après l'incorporation de l'étain. Les analyses Raman et DRX des matériaux Sn-ZrO_2 montrent que la présence de l'étain favorise la cristallisation de ZrO_2 en deux phases tétragonale et

monoclinique après calcination à 440 °C sous air dans un four tubulaire. Les analyses par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permettent de voir que l'étain est sous forme Sn^{4+}, lié aux atomes d'oxygène. Toutefois, les analyses DRX ne révèlent pas la présence de SnO_2 ; ce qui peut signifié que l'oxyde d'étain est amorphe ou alors que la taille des cristallites est trop petite pour être visible par DRX.

8 Références bibliographiques

[1]. Y. Inoue and H. Yamazki, *Bull. Chem. Soc. jpn.,*1987, **60**, 891–897.

[2]. A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, 1963, **3**, 146–148.

[3]. T. Yokoyama, T. Setoyama, N. Fujita and T. Maki, *Appl. Catal. A.,* 1992, **88**, 149–161.

[4]. A. Corma, *Chem. Rev.,* 1997, **97**, 2373–2420.

[5]. J. A. Knowles and M. J. Hudson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1995, 20, 2083-2084.

[6]. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka and G. Stucky, *AIP Conf. Proc.,* 1999, **11**, 2813–2826.

[7]. G. Pacheco, E. Zhao, A. Garcia, A. Sklyarov and J. J. Fripiat, *J. Mater. Chem.,* 1998, **8**, 219–226.

[8]. A. Kim, P. Bruinsma, Y. Chen, L. Q. Wang and J. Liu, *Chem. Commun.,* 1997, **2**, 161–162.

[9]. U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger and F. Schiith, *Angew. Chemie - Int. Ed,* 1996, **35**, 541–543.

[10]. S. Y. Chen, L. Y. Jang and S. Cheng, *J. Phys. Chem. B,* 2006, **110**, 11761–11771.

[11]. M. Hino, S. Kobayashi and K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.,* 1979, **101**, 6439–6441.

[12]. K. Saravanan, B. Tyagi and H. C. Bajaj, *Indian J. Chem. Sect. A, 2014,* **53**, 799–805.

[13]. K. Zimny, J. Ghanbaja, C. Carteret, M. J Stébé and J. L.Blin, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2113–2117.

[14]. K. Zimny, T. Roques-Carmes, C. Carteret, M. J. Stébé and J. L. Blin, *J. Phys. Chem. C.,*2012, **116**, 6585–6594.

[15]. D. A. Ward and E. I. Ko, *Chem. Mater.,* 1993, **5**, 956–969.

[16]. S. S. Soni, G. Brotons, M. Bellour, T. Narayanan and A. Gibaud, *J. Phys. Chem. B,* 2006, **110**, 15157–15165.

[17]. K. S. W. Sing *and al.*, *Pure Appl. Chem.*, 1982, **54**, 2201–2218.

[18]. K. Zimny, J. L. Blin and M. J. Stébé, *J. Phys. Chem. C.,* 2009, **113**, 11285–11293.

[19]. J. L. Blin, N. Du, and M. J. Stébé, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **373**, 34–45.

[20]. C. Assaker, Synthèse et caractérisation de titanates mésoporeux organiés. *Thèse Dr. Univ. Lorraine, Fr.* (2014).

[21]. R. A. KOPPEL *and a*l, *J. Catal.*, 1991, **661**, 657–661.

[22]. K. Assaker *and al.*, *RSC Adv.,* 2013, **3**, 14970-14974.

[23]. K. Assaker *and al.*, *J. Phys. Chem C.*, 2013, **117**, 16500–16508.

[24]. A. J. Ragauskas *and al.*, *Science, 2006,* **311**, 484–489.

[25]. M. Moliner, Y. Román-Leshkov and M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2010,* **107**, 6164–6168.

26. R. Bermejo-Deval, R. Gounder and M. E. Davis, *ACS Catal.,* 2012, **2,** 2705–2713 (2012).

27. N. Rai, S. Caratzoulas and D. G. Vlachos, *ACS Catal.* **3,** 2294–2298 (2013).

28. C. M. Osmundsen, M. S. Holm, S. Dahl and E. Taarning, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **468,** 2000–2016 (2012).

29. L. Li and *al.*, *Green Chem.* **13,** 1175–1181 (2011).

30. P. Wolf, C. Hammond, S. Conrad and I. Hermans, *Dalton Trans.* **43,** 4514–4519 (2014).

31. M. Selvaraj and Y. Choe, *Appl. Catal. A Gen.* **373,** 186–191 (2010).

32. C. H. Perry, F. Lu, D. W. Liu and B. Alzyab, *J. Raman Spectrosc.* **21,** 577–584 (1990).

33. L. Shi, K. C. Tin and N. B. Wong, *J. Mater. Sci.* **34,** 3367–3374 (1999).

34. B. Eifert and *al.*, *Phys. Rev. Mater.* **1,** 14602 (2017).

35. X. Caoshui, Z. Hong and Z. Yuheng, *Sci. CHINA (Series A)* **40,** 1222–1227 (1997).

36. E. Djurado, P. Bouvierand G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.* **149,** 399–407 (2000).

37. M. Allahkarami and J. C. Hanan, *Dent. Mater.* **27,** 1279–1284 (2011).

38. K. M. Lee, D. J. Lee and H. Ahn, *Mater. Lett.* **58,** 3122–3125 (2004).

39. P. C. WONG, Y. S. LI and K. A. R. MITCHELL, *Surf. Rev. Lett.* **2,** 297–303 (1995).

40. S. Pradhan, J. Saha and B. G. Mishra,. *New J. Chem.* **41**, 6616-6629 (2017).

41. A. Sinhamahapatra, J. P.Jeon, J. Kang, B. Han and J. S.Yu, *Sci. Rep.* **6,** 27218 (2016).

42. S. Pradhan and B. G. Mishra, *RSC Adv.* **5,** 86179–86190 (2015).

43. Y. Li, X. Lv, J. Lu and J. Li, *J. Phys. Chem. C* **114,** 21770–21774 (2010).

44. K. Joy, S. S. Lakshmy and P. V. Thomas, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61,** 179–184 (2012).

Conclusion générale

La première partie de ce travail a consisté à étudier l'effet des conditions de cristallisation de TiO_2 mésoporeux amorphe sur ses propriétés. Le TiO_2 amorphe a été cristallisé à trois températures 300, 350 et 380 °C sous trois atmosphères différentes : l'air synthétique, l'azote pur et l'azote suivi d'un flux d'oxygène. Quelles que soient l'atmosphère et la température de calcination, les spectres SAXS montrent la présence d'une organisation hexagonale des mésopores. Toutefois, lorsque la cristallisation est effectuée sous azote suivi d'un flux d'oxygène, les analyses texturales suggèrent que la mésostructure s'effondre avec l'augmentation de la température de calcination. Par contre, ce phénomène ne se produit pas sous air synthétique. D'une manière générale, l'efficacité photocatalytique augmente avec la température de cristallisation sous atmosphère oxydante. Ceci est dû à une meilleure cristallinité et à la croissance des particules d'anatase. La transformation de TiO_2 amorphe en anatase n'est pas favorisée sous atmosphère d'azote pur et la performance photocatalytique des matériaux est alors gouvernée par la surface spécifique. En effet, avec une grande surface spécifique, le nombre de sites actifs pour adsorber les molécules de colorants est augmenté.
L'influence du traitement de la mésophase hybride sous atmosphère d'ammoniac sur les propriétés structurales et texturales de TiO_2 mésoporeux a également été étudiée. Nous avons montré qu'en augmentant la pression d'ammoniac et/ou le temps de contact de la mésophase hybride avec NH_3 gazeux, les interactions entre l'ammoniac et le TiO_2, mais aussi entre les NH_3 et le tensioactif, concurrencent les interactions entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur de titane, et l'arrangement des canaux n'est plus que vermiforme. Les interactions NH_3-TiO_2 amorphe engendrent la formation de la phase rutile de TiO_2, laquelle est responsable d'une diminution de l'énergie band gap et défavorise ainsi la photodégradation de méthylorange.

Le second volet de la thèse consacré au TiO_2 est dédié à la préparation d'oxydes de titane mésoporeux à double porosité. Ces matériaux ont été synthétisés à partir du système mixte de tensioactif P123/$R^F_8(EO)_9$ selon une méthode combinant les mécanismes LCT et EISA, en utilisant des phases cristal liquide comme empreinte. Les études SAXS montrent qu'un

arrangement vermiforme de petits pores coexiste avec une structure hexagonale de larges pores. La distribution de la taille de pores obtenue par manométrie d'adsorption-désorption d'azote confirme la présence de cette double porosité. En effet, deux maxima à 2,3 et 7,7 nm sont observés. La proportion des petits et grands pores varie avec la quantité de $R^F_8(EO)_9$ et de P123 dans le mélange. Les analyses DRX et Raman montrent après calcination à 350 °C que le TiO_2 amorphe est transformé partiellement en anatase. Comparé avec le TiO_2 monomodal, la constante de vitesse de dégradation de méthylorange est 2,6 fois plus grande.

Les oxydes de titane mésoporeux ont été utilisés comme support de catalyseur pour la réaction d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT) et du 4,6-dimethyldibenzothiophène (4,6-DMDBT). Les catalyseurs supportés $CoMoS/TiO_2$ ont été préparés par la méthode dite « imprégnation en voie humide ». Après imprégnation, les analyses SAXS montrent que la mésostructuration est conservée. La présence d'oxyde de molybdène MoO_3 et d'oxyde de cobalt CoO est mise en évidence par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Par adsorption de pyridine, nous avons montré par spectroscopie infrarouge la présence de sites acides de Brönsted et de Lewis sur la surface des catalyseurs avant et après imprégnation. Après sulfuration, les cliches MET et les analyses XPS mettent en évidence que le TiO_2 mésoporeux favorise la formation de la phase active MoS_2 en surface. Les catalyseurs ont été testés pour l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT) et du 4,6-diméthyldibenzothiophène (46DMDBT). Pour ce qui concerne l'HDS du DBT, les expériences révèlent que la voie DSD reste la voie principale, tout comme pour le catalyseur de référence $CoMoS/Al_2O_3$. Toutefois, par rapport au catalyseur conventionnel, nous avons montré que la voie hydrogénante HYD prend plus d'importance, lorsque les titanes mésoporeux sont utilisés comme support. Pour l'HDS du 46DMDBT, l'activité totale de la phase active supportée sur le TiO_2 mésoporeux est 2 fois supérieure à celle du catalyseur de référence. Par rapport au catalyseur MoS_2/Al_2O_3, on note un changement de sélectivité, la voie de désulfurisation directe devient prédominante.

Le dernier chapitre de cette thèse a été consacré à la préparation d'oxyde de zirconium mésoporeux par *Soft templating.* L'élimination du tensioactif (P123) a été effectuée par deux méthodes, soit par extraction à l'éthanol soit avec l'eau à température ambiante. Les matériaux obtenus après cette étape présentent un arrangement vermiforme des canaux poreux et ils

sont amorphes dans le matériau. Une étude DRX *in situ* réalisée en fonction de la température montrent que le ZrO_2 mésoporeux commence à cristalliser sous air à partir de 420 °C et que la mésostructure est maintenue lors de la cristallisation jusqu'à 520 °C. Toutefois, lorsque le matériau est calciné à 440 °C sous air dans un four tubulaire, le ZrO_2 reste amorphe. L'étude de la stabilité hydrothermale des oxydes de zirconium mésoporeux calcinés ou non, a permis de constater que ces matériaux ne sont pas dégradés après 72 heures dans l'eau à 100°C.

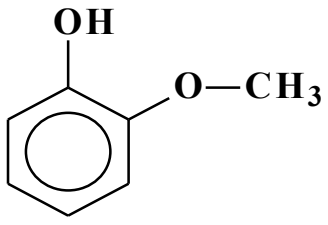
Enfin, l'incorporation d'étain dans la charpente de ZrO_2 mésoporeux a été entreprise. Trois méthodes ont été testées : la co-condensation, le broyage mécanique et l'imprégnation par voie humide. Quelle que soit la méthode, la mésostructuration est maintenue après l'incorporation d'étain. Selon les analyses Raman et DRX, l'étain favorise la cristallisation de ZrO_2 en deux phases tétragonale et monoclinique après calcination à 440 °C sous air dans un four tubulaire. La présence d'étain sous forme Sn^{4+} a été mise en évidence par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Toutefois, les analyses par DRX ne révèlent pas la présence de SnO_2, ce qui peut signifier que l'oxyde d'étain est amorphe ou alors que la taille des cristallites est trop petite pour être détecté par DRX.

Perspectives

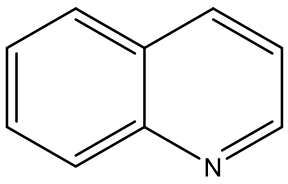
Tout d'abord les études sur la préparation des oxydes de zirconium mésoporeux devront être complétées. En particulier il faudra connaitre la quantité d'étain qui est réellement incorporée au sein de la matrice inorganique, car l'XPS ne donne qu'une information sur la concentration surfacique. Les propriétés acido-basiques de ces matériaux devront également être déterminées. Une fois ces caractérisations connues les oxydes de zirconium contenant de l'étain pourront être testés comme catalyseur pour la conversion de la cellulose ou encore l'isomérisation du glucose.

Les propriétés photocatalytiques de TiO_2 et l'apport bénéfique de la porosité hiérarchisée seront mises à profit pour investir l'élimination totale des polluants organiques (BTEX et COV oxygénés) présents dans l'air. Comme TiO_2 n'absorbe qu'environ 3% du spectre solaire nous envisageons d'élargir le domaine spectral vers le visible en modifiant le semi-conducteur par couplage avec un autre semi-conducteur ou en le dopant par exemple avec l'azote.

Concernant les réactions d'hydrotraitement, des résultats prometteurs ayant été obtenus pour l'hydrodésulfuration, nous envisageons d'étendre l'emploi des catalyseurs supportés sur TiO_2 mésoporeux à d'autres réactions d'hydrotraitements, telles que l'HDN (impuretés azotées dans des coupes gazoles) et l'HDO. La quinoléine et le guaicol seront dans ce cas considérés comme molécules modèles.



Guaicol



quinoléine

Dans la perspective de développer ces réactions d'hydrotraitement, les propriétés des supports doivent pouvoir être modulées pour obtenir les meilleures performances catalytiques et nous proposons de préparer, selon le protocole utilisé dans cette thèse, des oxydes mixtes : SiO_2-TiO_2, TiO_2-ZrO_2 ou encore TiO_2-Al_2O_3. L'effet du promoteur sera également investi en préparant des catalyseurs NiMoS/TiO_2 à la place des CoMoS/TiO_2.

L'alumine est un matériau très étudié car ses applications potentielles sont nombreuses dans des domaines aussi variés que la catalyse, l'optique ou l'adsorption [1]. Le contrôle des propriétés de surface et en particulier de la surface spécifique, est essentiel pour le développement de ces applications. De ce fait afin d'obtenir des matériaux ayant une surface spécifique élevée, une distribution étroite de la taille des pores ainsi qu'un volume poreux important, de nombreux efforts portent sur la préparation d'alumines à porosité contrôlée. Dans cette optique, pour la suite de cette thèse, il serait intéressant d'étendre le protocole de synthèse développé au cours de cette thèse pour les oxydes de titane et de zirconium à l'oxyde d'aluminium. Dans ce sens des expériences préliminaires ont été effectuées. Les matériaux sont préparés à partir de P123 dissout dans l'acide chlorhydrique et de l'isopropoxyde d'aluminium $Al(iOPr)_4$, utilisé comme précurseur inorganique. Ce précurseur a déjà été choisi pour la synthèse d'oxydes Al_2O_3 mésoporeux, selon la méthode sol-gel [2–4]. L'acide chlorhydrique permet de contrôler le processus d'hydrolyse du précurseur. En effet, les alcoolates d'alumine sont très réactif [5] et s'hydrolysent rapidement au contact de l'eau pour former des hydroxydes par précipitation. L'ajout de certains additifs (acides, bases, agents complexant,…) [7] aide à réduire la réactivité des alcoolates d'aluminium vis-à-vis de l'eau et aussi à mieux contrôler le processus hydrolyse-condensation. Nous avons aussi utilisé l'acide citrique comme agent chélatant monodentate, afin de contrôler la polycondensation du précurseur d'aluminium, en évitant que les ions chlorure s'associent avec les ions aluminium [3].

Pour cette étude préliminaire, nous avons considéré des concentrations massiques de P123 égales à 40, 50 et 57%. La masse du précurseur d'alumine ajoutée a été de 2 ou 3 g. Les matériaux ont été obtenus après extraction à l'éthanol et pour le moment aucune étape de cristallisation n'a été effectuée. Les résultats sont décrits ci-dessous.

Avec les matériaux préparés avec 2 g de précurseur à différentes concentrations massiques en tensioactif P123 dans l'acide, l'arrangement hexagonal des pores est mis en évidence sur les diffractogrammes SAXS (Figure 1). Nous remarquons que la qualité de la structure est améliorée, lorsque la concentration en tensioactif dans la solution acide augmente. Les isothermes sont de type IV (Figure 2.A1) et une distribution plus homogène de la taille des pores est obtenue en augmentant la concentration en tensioactif (Figure 2.A2).

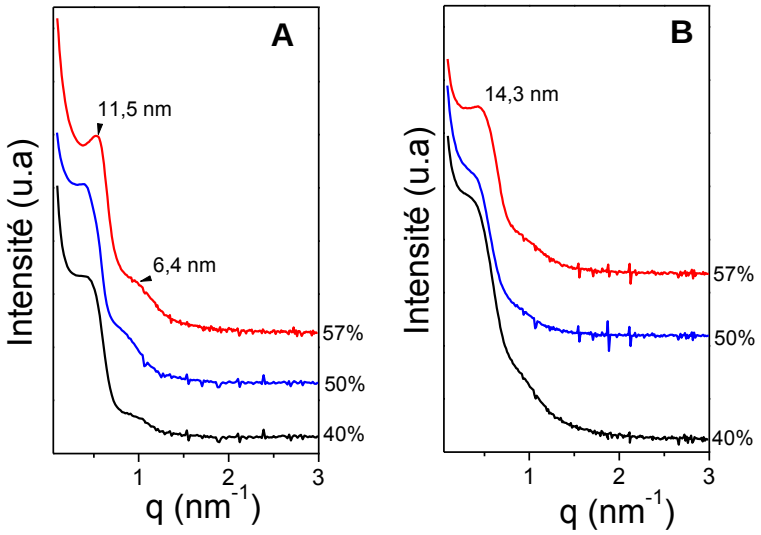


Figure 1 Evolution des diffractogrammes SAXS des matériaux obtenus en fonction du pourcentage de P123 dans HCl (12M) pour une masse du précurseur d'alumine ajoutée de (A) 2 g et (B) 3 g.

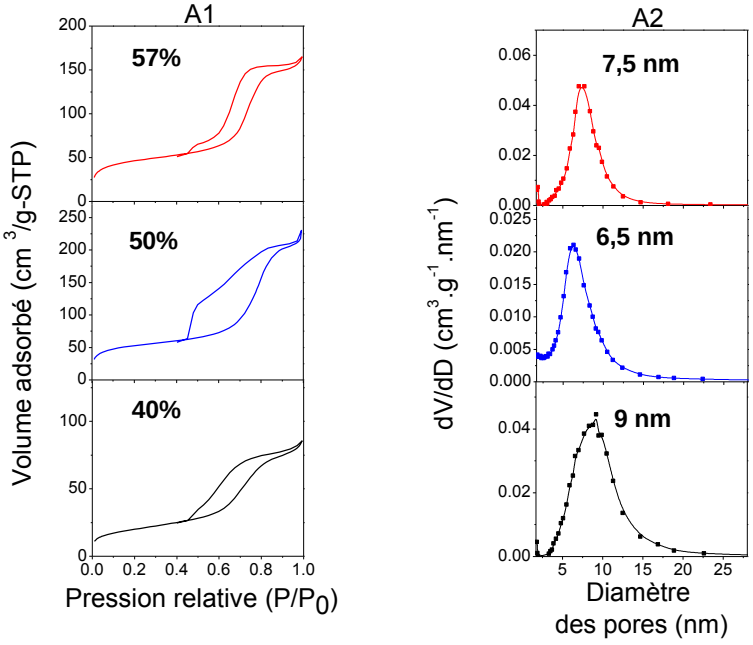


Figure 2 (A1) Evolution des isothermes et (A2) évolution du diamètre des pores obtenus en fonction du pourcentage de P123 dans HCl (12 M) pour une masse du précurseur d'alumine ajoutée de 2 g.

Avec les matériaux préparés avec 3 g de précurseur, les diffractogrammes SAXS révèlent que les matériaux adoptent un arrangement plutôt vermiforme (Figures 1, 3B1 et 3B2) puisqu'aucune réflexion secondaire n'est observée. Les isothermes sont de type IV et lorsque la concentration en P123 dans la solution acide augmente, le volume d'azote adsorbé augmente et le diamètre des pores diminue (Figure 3.B1 et B2). Le Tableau 1 rassemble les propriétés texturales des matériaux préparés.

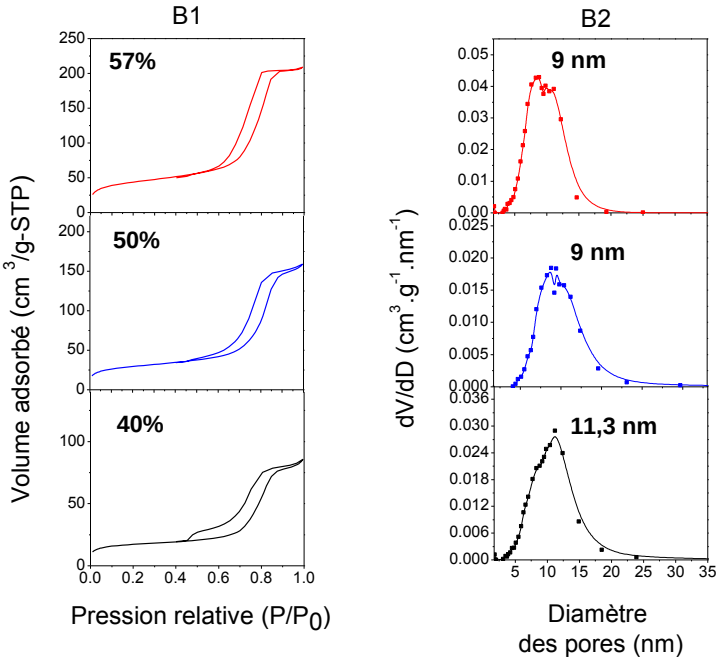


Figure 3 (B1) Evolution des isothermes et (B2) évolution du diamètre des pores obtenus en fonction du pourcentage de P123 dans HCl (12 M) pour une masse du précurseur d'alumine ajoutée de 3 g.

Tableau 1 Propriétés texturales des matériaux obtenus en fonction du pourcentage de P123 dans HCl (12M) pour une masse du précurseur d'alumine ajoutée de 2 g et 3 g.

% de P123 dans la solution d'HCl	2 g $Al(iOpr)_4$			3 g $Al(iOpr)_4$		
	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
57	160	0,20	7,5	150	0,30	9,0
50	170	0,28	6,5	100	0,22	9,0
40	70	0,11	9,0	60	0,11	11,3

Au vu des résultats préliminaires obtenus, le matériau préparé avec 57% en poids de P123 dans l'acide et 2 g de précurseur semble être le plus homogène. Les synthèses devront être reproduites afin de s'assurer de la répétabilité du protocole. L'effet des différents paramètres sur les propriétés structurales et texturales des matériaux devra être investi.

Une étape de cristallisation devra également être développée. Après une caractérisation détaillée par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, microscopie, etc…, les oxydes d'aluminium mésoporeux obtenus pourront être utilisés comme supports pour la dispersion de la phase active MoS_2. Les catalyseurs ainsi préparés pourront alors être utilisés pour les réactions d'hydrotraitement.

Pour terminer que ce soit pour le zircone ou pour l'alumine il pourra aussi être envisagé d'introduire un second niveau de porosité puisqu'une porosité hiérarchisée permet d'améliorer la diffusion des espèces et l'accessibilité aux sites actifs.

[1]. S. M. Morris, P. F. Fulvio and M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.,* 2008, **130**, 15210–15216.

[2]. J. Aguado, J. M. Escola, M. C. Castro and B. Paredes, *Microporous Mesoporous Mater.,* 2005, **83**, 181–192.

[3]. Q.Yuan, A. X. Yin, C. Luo, L. D. Sun, Y. W. Zhang, W. T. Duan, H. C. Liu and C. H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.,* 2008, **130**, 3465–3472.

[4]. C. Lesaint, W. R. Glomma, O. Borg , S. Eri , E. Rytter and G. Oye, *Appl. Catal. A Gen.,* 2008, **351**, 131–135.

[5]. M. Astier and K. Sing, *J. Chem. Technol.,* 1980, **120**, 691–698.

[6]]. F. Babonneau, *J. Non. Cryst. Solids,* 1990, **121**, 153–157.

[7]. K. M. S. Khalil, *Appl. Surf. Sci.,* 2008, **255**, 2874–2878.

Résumé :

Dans ce travail, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'influence du traitement de la mésophase hybride sous ammoniac et des conditions de cristallisation sur les propriétés d'oxydes de titane mésoporeux. Le protocole de synthèse de ces matériaux a été mis au point auparavant au laboratoire à l'aide d'une méthode combinant le mécanisme transcriptif à partir des cristaux liquides du copolymère bloc P123 et la méthode EISA. Une cristallisation sous atmosphère oxydante, augmente le degré de cristallinité et favorise une croissance des particules d'anatase. En conséquence, la photodégradation du méthylorange, utilisé comme molécule modèle est augmentée. Lorsque la cristallisation est réalisée sous azote pur, l'anatase n'est pas favorisée est la photoactivité est alors gouvernée par la surface spécifique des matériaux. Nous avons également montré qu'au cours de la synthèse, l'interaction de NH_3 avec le titane amorphe promeut la formation de la structure rutile de TiO_2 et défavorise par conséquent la cristallisation sous forme anatase. Par conséquent lorsque le traitement sous ammoniac de la mésophase hybride est prolongé ou lorsqu' il est réalisé à pression élevée, l'activité photocatalytique des oxydes de titane**,** obtenus après cristallisation du TiO_2 amorphe sous air synthétique**,** diminue. L'introduction d'un second niveau de mésoporisité permet d'accroitre l'efficacité des photocatalyseurs, car la diffusion et l'accès aux sites actifs des molécules de colorant sont améliorés. Les matériaux à double mésoporisité présentent une activité photocatalytique deux fois et demie supérieure à celle des oxydes de titane mésoporeux monomodaux. Des catalyseurs pour l'hydrodésulfuration des gazoles ont également étés conçus en dispersant la phase active MoS_2 à la surface des oxydes de titane mésoporeux mono- et bimodaux. Le dibenzothiophène (DBT) et le 4,6-diméthylbenzodiophène (46DMDBT) ont été utilisées comme molécules modèles. Contrairement au catalyseur conventionnel MoS_2/Al_2O_3, pour lequel l'hydrodésulfuration se produite selon la voie hydrogénante, grâce à la présence de sites acides de Brönsted, les catalyseurs supportés sur TiO_2 mésoporeux favorisent la désulfurisation directe du 46DMDBT. Pour terminer, la méthode de synthèse mise au point pour TiO_2 a été transposée à l'oxyde de zirconium. Toutefois, dans ce cas seul un arrangement vermiforme des canaux est obtenu. Ce phénomène est probablement lié à la présence du propanol contenu dans la source du précurseur inorganique. L'incorporation d'étain au sein des zircones mésoporeuses a également été réalisée et nous avons mis en évidence que cet élément est favorable à la cristallisation de ZrO_2.

.....

Summary :

In this work, we have first investigated the effect of both the crystallization conditions and of the hybrid mesophase treatment under ammonia atmosphere on the properties of mesoporous TiO_2, for which the preparation was developed previously via a method combining Liquid Crystal Templating (LCT) and EISA mechanisms, using P123 as template. The photocatalysis efficiency of the materials crystallized under oxidizing conditions increases with the calcination temperature thanks to the enhancement of crystallinity and the growth of anatase particles. By contrast, when the crystallization is performed under pure nitrogen the anatase is not favored and the photocatalytic activity is governed by the materials' specific surface area. We have also shown that during the mesoporous TiO_2 synthesis, interactions between ammonia and amorphous titania promote the formation of rutile, which is a drawback for the transformation of amorphous titania into anatase. Consequently, when the treatment under ammonia is prolonged or when it is performed at high NH_3 pressure, the activity of the photocatalysts recovered after crystallization under synthetic air decreases. The introduction of a second mesoporosity level enhances the degradation rate. In that case the diffusion and the accessibility of the dye molecules to the active sites are favored. Catalysts for gazole hydrodesulfurization have also been designed by dispersing the active MoS_2 phase onto the surface of the mono and dual mesoporous titania. The obtained catalysts have been tested for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (46DMDBT), used as model molecules. We highlight that thanks to the intrinsic Brönsted acidity, the CoMoS/mesoporous TiO2 catalysts favor the direct desulfurization route of 46DMDBT, in contrary to the conventional CoMoS/alumina catalyst. The synthesis procedure developed for mesoporous TiO_2 has also been adapted for the preparation of mesoporous ZrO_2. However, only mesoporous materials with a wormhole-like structure have been obtained. This phenomenon is likely due to the presence of propanol contained in the source of the inorganic precursor. We have also incorporated tin into the zirconia framework. The presence of thin favors the crystallization of ZrO_2.