Numéro National de Thèse : 2017LYSEN012

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

Opérée par

L'Ecole Normale Supérieure de Lyon

Ecole Doctorale N° 206
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE (CHIMIE, PROCEDES, ENVIRONNEMENT)

Spécialité de doctorat : Chimie

Soutenue publiquement le 07/06/2017, par :

Anna BRISOU

Synthèse d'oxydes mixtes par sol-gel non-hydrolytique : vers le design de nouveaux catalyseurs adaptés à la conversion de composés biosourcés

---

Devant le jury composé de :

M. Boissière Cédric, Directeur de Recherche CNRS, UPMC	Rapporteur
M. Louis Benoit, Directeur de Recherche CNRS, UDS	Rapporteur
Mme Besson Michèle, Directrice de Recherche CNRS, IRCELyon	Examinatrice
M. Bonneviot Laurent, Professeur des Universités, ENS Lyon	Examinateur
M. Carrier Xavier, Professeur des Universités, UPMC	Examinateur
M. Debecker Damien, Professeur des Universités, UCL	Co-encadrant
Mme Chaumonnot Alexandra, Ingénieur de Recherche, IFPEN	Directrice de thèse
Mme Maury Sylvie, Ingénieur de Recherche, IFPEN	Invité
M. Mutin Hubert, Directeur de Recherche CNRS, ICGM	Invité

Thèse préparée aux laboratoires



Génie des Matériaux Divisés

Direction Catalyse et Séparation

IFPEN - Etablissement de Lyon

Rond-point de l'échangeur de Solaize

BP 3 – 69360 Solaize



Division MOlecules, Solides and reacTivity (MOST)

Institut de la Matière Condensée et Nanosciences (IMCN)

Place Louis Pasteur, 1

B-1348 Louvain-la-Neuve

Belgique

REMERCIEMENTS

J'adresse mes vifs remerciements à Benoit Louis, Directeur de recherche CNRS à l'Université de Strasbourg et Cédric Boissière, Directeur de recherche CNRS à l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC - Paris) de me faire l'honneur de juger ces travaux de recherche en tant que rapporteurs. Je remercie également Michèle Besson, Directrice de recherche CNRS à l'IRCELyon, Xavier Carrier, Professeur des Universités à l'UPMC et Laurent Bonneviot, Professeur des Universités à l'ENS de Lyon d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier ma directrice de thèse Alexandra Chaumonnot, Ingénieur de recherche à IFPEN, de m'avoir confié ce projet de recherche et de m'avoir accompagnée et soutenue avec une rare qualité d'écoute et beaucoup de bienveillance dans ses conseils et remarques. Je tiens également à remercier Damien Debecker, Professeur des Universités à l'UCL (Belgique) de m'avoir accueillie chaleureusement dans son laboratoire et de m'avoir formée et conseillée de très près tout au long de la thèse. Le savoir et la confiance qu'ils m'ont prodigués m'ont permis de m'enrichir sur le plan intellectuel, professionnel mais aussi personnel. Un grand merci à vous deux.

Je souhaite aussi remercier Denis Guillaume, Directeur de la Direction « Catalyse et Séparation » à IFPEN ainsi qu'Alain Méthivier, Chef du département « Génie des Matériaux divisés » à IFPEN d'avoir financé ce projet et de m'avoir encouragée et soutenue à plusieurs reprises dans mon cheminement.

Je tiens également à remercier Hubert Mutin, Directeur de recherche CNRS à l'ICGM et Karim Bouchmella de m'avoir formée avec rigueur, précision et bonne humeur à la méthode de synthèse SGNH et m'avoir prodigué des conseils indispensables au cours de la thèse. Je remercie aussi Sylvie Maury, Ingénieur de recherche à IFPEN pour son aide pertinente lors des réunions d'avancement ainsi que pour les corrections apportées sur ce manuscrit. Je remercie également Amandine Cabiac, Stephane Loridant et Arnold Lambert d'avoir su me conseiller lors des réunions d'avancement.

Ce projet de recherche est un travail d'équipe, il me paraît donc important de remercier Éric Gaigneaux et Sophie Hermans, Professeurs des Universités à l'UCL, pour leur accueil chaleureux au sein de leurs équipes de recherche ainsi que leurs conseils scientifiques prodigués au cours de ma thèse. Merci à Jean-François Statsyns (le grand sportif) et Alexandre Nasr pour la formation aux manipulations en boite à gant, Adeline Lootvoet pour la formation très complète au travail en rampe à vide, Joséphine Schnee pour la formation aux analyses de physisorption d'azote, Pierre Eloy pour la formation aux analyses XPS, pour l'aide avec la chromatographie gazeuse ainsi qu'à la DRX, François Devred pour l'aide avec le Catlab et la DRX (et ton rire mythique), Anne Iserantant pour les analyses en ICP-AES, Claude Pauleunis pour les analyses en ToF-SIMS, Mickael Rivallant et Laurent Lemaître pour les analyses en adsorption de CO à froid et de CO_2, Anne-Sophie Gay et Florent Moreau pour les analyses en MET-EDS, Nicolas Girod pour l'aide avec les analyses en TPD-NH_3, Elodie Compte pour avoir transmis mes échantillons aux différents analystes d'IFPEN et enfin Nicolas Cadran pour ses conseils à propos de l'interprétation du test catalytique.

Mes remerciements et ma reconnaissance aux deux stagiaires avec qui j'ai eu la chance de travailler : Eléonore Leconte et Kévin Pétry qui ont été très impliqués et rigoureux, avec qui nous avons progressé en équipe et que j'ai beaucoup apprécié d'encadrer.

Je tiens à remercier vivement l'ensemble de mes collègues qui m'ont énormément soutenue dans les aléas de ce travail de recherche. Particulièrement Ludivine Van den Biggelaar, ta créativité infinie et ta bonne humeur permanente m'ont donné la force de surmonter les difficultés de la thèse au quotidien. Merci Francisco Mederos-Henry pour nos nombreuses conversations qui m'ont énormément inspirée et apaisée, Chiara Pezzotta pour ton sourire radieux et ta bonne énergie à toute épreuve, Solène Lebras pour les conversations passionnantes et les huiles essentielles. Merci d'avoir cheminé à mes côtés à Ara Kim, Maryna Kuzminska, Irène Maupin, Giovanni Musilli, Matteo Savastano, Lorenzo Cannavicci, Guillaume Gouget, Siméon Bourdoux, Antoine Delahye, Olivier Kallai, Françoise Sommers, Isaac Meza, Valentin Smeet, Yaqi Peng, William Boyom, Eliana Manangon, Charlotte Lang, Palraj Kasinathan, Ramesh Sreerangappa, Lilia Ben Mustapha, Emmanuel Niyigena, Florent Awedem, Damien Cabosart, Thanh Nhan Bui, Claire Chattaway, Fernando Tuller, Gabriel Hidalgo, Nathalie Blangenois, Pascal Valvassori, Pauline Leboutte, Jacques Neumann et Thérèse Claude, mes frères et sœurs dans cette aventure scientifique.

Merci aux chercheurs de l'aile B du bâtiment Lavoisier Antoine Raillet, Tommy Haynes, Antonin Desmecht, Florence Pennetreau, Laure Cuignet, Nicolas De Crom, Vaarun Kumar, Nathalie Meyer, Nathalie Mager, Mariusz Wolff, Jérémy Brassine, Nadzeya Kryvutsa et Dodgi Amouzou d'avoir accepté que je « m'incruste » dans votre boite à gant, merci pour votre gentillesse et pour nos inoubliables goûters au son de la cloche.

Je remercie également les doctorants d'IFPEN, particulièrement Zoé Buniazet, Benjamin Burcher, Svetan Kolitcheff, Matthieu Lagauche de m'avoir régulièrement hébergée sur Lyon, mais aussi Marie Gehl, Julia Guelard, Kévin Perrin, Nicolas Hardy, Aurélie Pirayre, Claire Nicolas, Charlotte Gallois, Edouard Boosz, Emelyne Santos, Alban Chappaz, Florine Gaulier, Kanchana Kularatne et bien d'autres avec qui j'ai eu le grand plaisir de faire des formations, voyages et workshops. Merci à Antoine Viard de m'avoir hébergé si amicalement sur Montpellier.

Merci aussi aux étudiants, post-doctorants et permanents que j'ai côtoyé tous les jours pour leur gentillesse et leur participation à la vie du laboratoire, mais aussi tous les autres chercheurs que j'ai eu la chance de rencontrer au cours de mes nombreuses formations, congrès, séminaires, etc.

Un grand merci à Mamadou Traoré, Directeur des Etudes de CPELyon, de m'avoir avec pertinence soutenue au cours de mes études d'ingénieur en Chimie et Génie des Procédés, ce qui m'a menée vers cette thèse.

Une pensée émue pour les colocataires que j'ai eu la chance de côtoyer au cours de mes trois années en Belgique : Catherine, Elsa, Laurianne, Loveness, Arslane, Charles, Valentin, Alexandra, Gil, Anne, Benos, Stephy, Aurore, Marie-Anaïs, Laurent, Alexandre et Luc. Merci pour votre soutient et votre bonne humeur au quotidien. Une pensée pour mes poules et l'expérience de mon potager qui m'ont émerveillée, apaisée et donné des forces.

Merci à Maxime pour ton amour et ton soutient courageux, défiant les difficultés qu'impose le doctorat, merci d'avoir cru en moi, de m'avoir aidée à progresser, à devenir une meilleure version de moi-même. Merci à Maria et à Marc pour votre accueil chaleureux qui m'a aidée à reprendre des forces quand j'étais épuisée.

J’exprime ma reconnaissance aux Ingénieurs de la famille ayant notamment travaillé dans le domaine de l’énergie et de la chimie.

Mon arrière-grand-père Martial Marchadier (1878-1952) élève breveté des Arts et Métiers d'Angers en 1897, validation du diplôme d'Ingénieur en 1907 - ingénieur chez Sautter & Harlé à Paris, chef du bureau d'études turbines à vapeur en fin de carrière.

Mon grand-père Roger Brisou (1907-1980) diplôme d'Ingénieur de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures (Ecole Centrale Paris) en 1930 - Ingénieur à la Société de gaz et d'électricité du sud-est en 1931 - nationalisée en 1946 cette société devient Gaz de France où R. Brisou termine sa carrière en 1967. Il était inspecteur depuis 1955.

Mon oncle François-Régis Brisou (1935-2010) ingénieur nucléaire ayant travaillé pour l’entreprise Framatome (aujourd’hui Areva) notamment à Fessenheim, dans la Drôme et en Belgique.

Mon oncle Dominique Brisou, diplôme d'Ingénieur mécanicien de la Marine en 1962 - diplôme d'Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs (aujourd’hui IFPSchool) en 1975 - 32 ans de service actif dans la Marine Nationale - Etudes d'histoire à l'Université de Paris IV Sorbonne (1993-1998) - Docteur en histoire mention très honorable avec les félicitation du jury, en 1998, pour sa thèse *Accueil, introduction et développement de l'énergie vapeur dans la marine militaire française au XIXème siècle*.

Mon oncle Louis Jourdan, auprès de qui j’ai eu le plaisir de prendre conseil, Ingénieur-chimiste diplômé de l’École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon (aujourd’hui CPELyon), promotion 1954. 1956-1975 : Péchiney, Laboratoire de Recherches, Aubervilliers, puis usine de Saint-Auban, puis Péchiney-Saint-Gobain, usine de Saint-Fons. 1975-1978 : Polyolefins NV, Anvers, Directeur de l'usine. 1980-1982 : Rhône-Poulenc, Directeur Sécurité. 1978-1980 et 1982-1996 : CEFIC (Conseil européen de l’Industrie Chimique), Bruxelles, Directeur des Affaires Techniques.

Mon cousin Florent Brisou, Ingénieur de l’ENSEM (Nancy, promotion 1988), Ingénieur Système de Freinage chez ALSTOM depuis décembre 1989, d'abord à Paris puis à La Rochelle (depuis mai 1995). Senior Expert Systèmes de freinage ferroviaire, membre de plusieurs groupes de normalisation européenne.

Merci à mon cousin Santiago Capriotti, possédant un Master en Physique du « Instituto Balseiro, Centro Atomico de Bariloche (CAB) » faisant partie de la World Nuclear University (Argentine) et Docteur en mathématiques de « la Universidad National del Sur en Bahia Blanca » (Argentine).

Vous m’inspirez, vous êtes des modèles et me donnez la force et le courage de faire honneur à la famille en travaillant rigoureusement pour devenir Ingénieur en Chimie et Génie des Procédés spécialisée dans la Chimie des Polymères de l’école CPELyon puis Docteur en Chimie des Matériaux appliquée à la Catalyse de l’IFP Energies nouvelles.

Merci à mes amis Suzanne, Sophie, Kramille, Anaïs, Anne-Laure, Hugues, Sarah, Virginie, Aurélie, Elisa, David, Olivier et Anne-Hélène, vous êtes en permanence dans mon cœur bien que je ne prenne pas assez de temps pour le manifester comme je le voudrais.

« Gracias a la familia de Argentina, los hecho tanto de menos, gracias por los mensages de amor, gracias por las lindas fotos que nos envian, gracias por las visitas, ahora que termino los estudios, por fin iré a visitarlos. »

Un grand merci aux Mics, à Marie-José, Violaine, Sigolène et Abigaël, merci aux Kawayé pour votre amour et tous les beaux souvenirs que vous m'avez laissé depuis mon enfance.

Merci à ma nièce et filleule Ninon qui remplit mon cœur de joie et dont les sourires radieux m'ont fait oublier les durs moments de la thèse.

Merci à ma famille proche : mon père Jean-Côme Brisou (1938-1997) Médecin Chef de Service des Hôpitaux Psychiatriques, avec l'espérance d'honorer ta mémoire, ma mère Célina Capriotti-Brisou « mamita querida del alma y de la vida », Pédopsychiatre-Psychanalyste, merci pour ta présence attentive, ton soutien sans faille et pour l'intérêt porté à mon travail de thèse que tu as pris le soin de relire et de m'aider à corriger, mes frères Damien, Gabriel et ma belle-sœur Bérénice, tous les trois prometteurs médecins en exercice, vous savez si bien m'épauler dans les moments difficiles, merci pour votre amour, votre bienveillance infinie et votre courage, vous êtes mes piliers, mes modèles et exemples de réussite. Je remercie le destin de m'avoir permis d'évoluer à vos côtés et de bénéficier de vos grandes sagesses.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ABREVIATIONS 1

INTRODUCTION 5

1 Contexte 6

2 Objectif 8

- axe n°1 – le sol-gel non-hydrolytique (SGNH) : une méthode versatile pour obtenir des oxydes mixtes homogènes. 8
- axe n°2 – lien entre homogénéité et réactivité des oxydes mixtes. 8
- axe n°3 – evolution des solides en conditions hydrothermales 8

3 Stratégie 8

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE 10

1 Introduction 11

2 Catalyse hétérogène appliquée à la conversion de composés biosourcés 12

2.1 Spécificité de la conversion de composés biosourcés 12
2.2 Evolution de matériaux catalytiques usuels en conditions hydrothermales 13
2.3 Oxydes mixtes homogènes et mesure de l'homogénéité 15
2.3.1 Définition 15
2.3.2 Lien entre homogénéité et propriétés acido-basique 16
2.3.3 Caractérisation de l'homogénéité des oxydes mixtes 17
2.4 Caractérisation de la réactivité des solides 22
2.4.1 Définition 22
2.4.2 Analyses à l'aide de molécules sondes 22
2.4.3 Test catalytique molécules modèles 23

3 Synthèse d'oxydes mixtes par voie SGNH 26

3.1 Voies classiques de synthèse d'oxydes mixtes 26
3.2 Synthèse d'oxydes mixtes par SGNH 28
3.3 Caractéristiques et avantages du SGNH 30
3.3.1 Milieu réactionnel 30
3.3.2 Chimie de surface 30
3.3.3 Vitesses des réactions 30
3.3.4 Degrés d'homogénéité élevés 30
3.3.5 Contrôle de la texture 31
3.4 Synthèse SGNH appliquée à la catalyse 31

4 Propriétés des oxydes mixtes d'intérêt : WO_3-SiO_2, TiO_2-SiO_2, Nb_2O_5-SiO_2, Ta_2O_5-SiO_2, ZrO_2-SiO_2 et MgO-SiO_2 32

4.1 Propriétés physiques des oxydes purs et oxydes mixtes 32
4.2 Réactivité des oxydes purs et oxydes mixtes 34

5 Choix expérimentaux pour la thèse 39

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE 42

1 Synthèse SGNH 43

Protocole n°1 43

Protocole n°2 45

Protocole n°3 46

Protocole n°4 46

Protocole n°5 47

Protocole n°6 48

Protocole n°7 48

Protocole n°8 49

Protocole n°9 49

Protocole n°10 50

2 Synthèses sol-gel hydrolytique et imprégnation 52

Synthèse sol-gel hydrolytique (sol-gel classique) 52

Synthèse par imprégnation 52

3 Caractérisations physiques et composition chimique 52

3.1 Physisorption d'azote 52

3.2 DRX 53

3.3 XPS 53

3.4 ICP-AES 53

3.5 Analyses de C,H,N,S 54

4 Caractérisation de l'homogénéité 54

4.1 FTIR à réflectance totale atténuée (« Attenuated Total Reflectance » : ATR) 54

4.2 MET-EDS 54

4.3 ToF-SIMS 55

5 Caractérisation de la réactivité de surface 55

5.1 TPD-NH_3 et TPD-CO_2 55

5.2 CO-FTIR et CO_2-FTIR 56

5.3 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone 57

6 Test de résistance hydrothermale en phase gaz 62

CHAPITRE 3 : OXYDES MIXTES BINAIRES ASSOCIANT LA SILICE AUX ELEMENTS ZR, W, TI, NB, TA ET MG SYNTHETISES PAR SGNH 63

1 Introduction 64

2 Caractéristiques macroscopiques 64

3 Texture 67

4 Structure cristallographique 69

5 Composition chimique 71

6 Homogénéité 72
6.1 ATR-FTIR 72
6.2 MET-EDS 73
6.3 Bilan par oxyde mixte 77
6.3.1 L'oxyde MgO-SiO_2 77
6.3.2 L'oxyde Ta_2O_5-SiO_2 77
6.3.3 L'oxyde WO_3-SiO_2 78
6.3.4 L'oxyde ZrO_2-SiO_2 78
6.3.5 L'oxyde Nb_2O_5-SiO_2 79
6.3.6 L'oxyde TiO_2-SiO_2 79
6.4 Amélioration de l'homogénéité 80

7 Conclusions et perspectives 81
7.1 Remarques générales 81
7.2 Perspectives par matériau 81
7.2.1 L'oxyde mixte MgO-SiO_2 81
7.2.2 Les oxydes mixtes TiO_2-SiO_2, ZrO_2-SiO_2 et WO_3-SiO_2 81
7.2.3 L'oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 82
7.2.4 L'oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2 82

CHAPITRE 4 : DEVELOPPEMENT D'OXYDES MIXTES NB_2O_5-SIO_2 SYNTHETISES PAR SGNH 83

1 Introduction 84

2 Impact des conditions de mélange des précurseurs 85
2.1 Caractéristiques macroscopiques 85
2.2 Texture 86
2.3 Composition chimique 87
2.4 Homogénéité 87
2.4.1 MET 87
2.4.2 ToF-SIMS 88
2.4.3 ATR-FTIR 89
2.5 Réactivité 89
2.5.1 TPD-NH_3, TPD-CO_2 et CO_2-FTIR 89
2.5.2 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone 91

2.6 Conclusions sur l'effet des conditions de mélange des précurseurs 92

3 Impact de la température de calcination 92
3.1 Carbone résiduel en surface 92
3.1.1 Aspect des oxydes 92
3.1.2 Analyse CHNS 93
3.1.3 Analyse du carbone par XPS 93
3.2 Texture 94
3.3 Composition chimique 96
3.4 Homogénéité 97
3.4.1 ToF-SIMS 97
3.4.2 ATR-FTIR 98
3.5 Réactivité 98
3.6 Conclusions sur l'effet de la température de calcination 99

4 Impact du lavage des gels humides 99
4.1 Caractéristiques macroscopiques 100
4.2 Carbone résiduel en surface 101
4.2.1 Analyses de C, H, N, S 101
4.2.2 Analyse du carbone par XPS 101
4.3 Texture 102
4.4 Composition chimique 104
4.5 Homogénéité 104
4.6 Réactivité 105
4.7 Conclusions sur l'effet du lavage des gels humides 106

5 Impact combiné de l'atmosphère de lavage et de calcination 106
5.1 Texture 107
5.2 Composition chimique 109
5.3 Homogénéité 109
5.3.1 MET 109
5.3.2 ToF-SIMS 109
5.3.3 ATR-FTIR 110
5.4 Réactivité 111
5.5 Conclusions sur l'effet de l'impact combiné de l'atmosphère de lavage et de calcination 112

6 Comparaison de silices dopées au Nb par SGNH, sol-gel classique et imprégnation humide 113
6.1 Texture 114
6.2 Composition chimique 115
6.3 Homogénéité 116
6.3.1 MET 116
6.3.2 ToF-SIMS 116
6.3.3 ATR-FTIR 117
6.4 Réactivité 118
6.4.1 TPD-NH_3, TPD-CO_2 et CO_2-FTIR 118
6.4.2 CO-FTIR 119
6.4.3 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone. 121
6.5 Conclusions de l'étude comparative de la synthèse SGNH par rapport à l'imprégnation humide et la synthèse sol-gel classique 123

6.5.1 Intérêt de la méthode de synthèse SGNH 123
6.5.2 Augmentation de la réactivité avec le degré d'homogénéité 123
6.5.3 Evolution du type de site catalytique selon le degré de dispersion du Nb 124

7 Conclusions et perspectives 124

CHAPITRE 5 : DEVELOPPEMENT D'OXYDES MIXTES TA_2O_5-SIO_2 SYNTHETISES PAR SGNH 125

1 Introduction 126

2 Utilisation de MeOH comme co-solvant 127
2.1 Caractéristiques macroscopiques 128
2.2 Texture 128
2.3 Structure 129
2.4 Composition chimique 130
2.5 Homogénéité 130
2.5.1 MET-EDS 130
2.5.2 ATR-FTIR 132
2.6 Réactivité 132
2.6.1 TPD-NH_3 et TPD-CO_2 132
2.6.2 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone. 134
2.7 Conclusions sur l'utilisation de méthanol comme co-solvant 135

3 Conditions de mélange des précurseurs 135
3.1 Caractéristiques macroscopiques 136
3.2 Texture 136
3.3 Structure 137
3.4 Composition chimique 137
3.5 Homogénéité 138
3.5.1 MET-EDS 138
3.5.2 ATR-FTIR 140
3.6 Réactivité 141
3.6.1 TPD-NH_3 et TPD-CO_2 141
3.6.2 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone. 142
3.7 Conclusions sur les conditions de mélange des précurseurs 143

4 Effet de la température d'autoclavage 143
4.1 Caractéristiques macroscopiques 144
4.2 Texture 145
4.3 Structure 146
4.4 Composition chimique 146
4.5 Homogénéité 147
4.5.1 MET-EDS 147
4.5.2 ATR-FTIR 149
4.6 Réactivité 150
4.6.1 TPD-NH_3 et TPD-CO_2 150
4.6.2 CO-FTIR 151
4.6.3 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone. 153

4.7 Conclusions sur l'effet de la température d'autoclavage 154

5 Conclusions et perspectives 154
5.1 Impact des paramètres de synthèse sur les propriétés 154
5.1.1 Amélioration de l'homogénéité via la solubilisation du $TaCl_5$ 155
5.1.2 Nivellement des vitesses des réactions des précurseurs via la température d'autoclavage 155
5.2 Protocole de synthèse recommandé et perspectives d'amélioration 155
5.2.1 Protocole de synthèse recommandé 155
5.2.2 Perspectives d'amélioration 156
5.3 Corrélation entre homogénéité et réactivité 156

CHAPITRE 6 : OXYDES MIXTES BINAIRES ET TERNAIRES DE DIFFERENTES COMPOSITIONS 158

1 Introduction 159

2 Propriétés spécifiques résultant de la synthèse d'oxydes mixtes ternaires par SGNH 160
2.1 Texture 160
2.1.1 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-WO_3-SiO_2 160
2.1.2 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-TiO_2-SiO_2 161
2.1.3 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2 162
2.2 Composition chimique 163
2.3 Homogénéité 164
2.4 Réactivité 167
2.4.1 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-WO_3-SiO_2 167
2.4.2 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-TiO_2-SiO_2 170
2.4.3 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2 172
2.5 Conclusions sur l'effet du mélange des oxydes mixtes ternaires par synthèse SGNH 174

3 Effet de l'augmentation de la teneur en éléments dopants 177
3.1 Texture 177
3.2 Composition 178
3.3 Homogénéité 179
3.4 Réactivité 181
3.4.1 TPD-NH_3 181
3.4.2 CO-FTIR 183
3.4.3 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone. 183
3.5 Conclusions sur l'effet de l'augmentation de la teneur en éléments dopants 185

4 Evolution des matériaux en conditions hydrothermales en phase gaz 185
4.1 Texture 186
4.2 Teneur en surface 188
4.3 Réactivité 188
4.3.1 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-WO_3-SiO_2 et binaires correspondants dopés à 4,6%at. 188
4.3.2 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-TiO_2-SiO_2 et binaires correspondants dopés à 4,6%at. 189
4.3.3 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2 et binaires correspondants dopés à 4,6%at. 189
4.3.4 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2 et binaires correspondants dopés à 20%at. 190
4.4 Conclusions sur l'évolution des matériaux en conditions hydrothermales en phase gaz 191

5 Conclusions et perspectives 193
5.1 Propriétés spécifiques résultant de la synthèse d'oxydes mixtes ternaires par SGNH 193
5.2 Effet de l'augmentation de la teneur en éléments dopants 194
5.3 Evolution des matériaux en conditions hydrothermales en phase gaz 195
5.4 Perspectives pour la conversion de composés biosourcés 195

CARTOGRAPHIES DE LA REACTIVITE DES OXYDES MIXTES D'INTERET SYNTHETISES PAR SGNH 197

1 TPD-NH_3 et CO-FTIR 198

2 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone 200

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DE LA THESE 202

- Axe n°1 – LE SGNH : UNE MÉTHODE VERSATILE POUR OBTENIR DES OXYDES MIXTES HOMOGÈNES 203

- Axe n°2 – LIEN ENTRE HOMOGÉNÉITÉ ET RÉACTIVITÉ DES OXYDES MIXTES 205

- Axe n°3 – EVOLUTION DES SOLIDES EN CONDITIONS HYDROTHERMALES 206

ANNEXES 208

1 Annexe n°1 : vibrations des liaisons Si-O dans les oxydes mixtes en analyses FTIR 209
1.1 Mise en évidence et interprétation de la vibration des liaisons Si-O(-M) dans les oxydes mixtes par FTIR par rapport à une silice pure 209
1.2 Différentiation des ν_{as}Si-O(-H) et des ν_{as}Si-O(-M) dans le cas où les solides sont hydroxylés 210
1.2.1 Exemples dans la littérature et observations empiriques 210
1.2.2 Justification théorique 211

2 Annexe n°2 : calcul de l'erreur sur les mesures en XPS et en ICP-AES 213
2.1 Erreur expérimentale pour l'analyse en XPS 213
2.2 Erreur expérimentale pour l'analyse en ICP-AES 213
2.3 Erreur expérimentale pour le test catalytique molécules modèles 214

3 Annexe n°3 : solubilisation du précurseur $NbCl_5$ dans le cadre de la synthèse SGNH 216
3.1 Données bibliographiques 216
3.2 Essais de solubilisation effectués 216
3.2.1 Essais avec différents solvants 216
3.2.2 Essais avec mélanges de solvants et différentes proportions de solvants 216
3.3 Essais de synthèse effectués 217

4 Annexe n°4 : solubilisation du précurseur $MgCl_2$ 219
4.1 Données bibliographiques 219
4.2 Essais de solubilisation effectués 219
4.2.1 Essais de solubilisation du $MgCl_2$ avec différents solvants 219
4.2.2 Essais de solubilisation du $MgOEt_2$ avec différents solvants 219

5 Annexe n°5 : propriétés de la silice pure synthétisée par SGNH (Protocole n°3, p. 46) 221
5.1 Texture 221
5.2 CO-FTIR 222

6 Annexe n°6 : réactivité de l'échantillon MgSi-P2 223
6.1 TPD-NH_3 223
6.2 Test catalytique molécules modèles mettant en jeu le mélange cyclopentanol/cyclohexanone 223

7 Annexe n°7 : propriétés de la silice pure Grace X254 224
7.1 Texture 224

8 Annexe n°8 : solubilisation du précurseur $TaCl_5$ dans le cadre de la synthèse SGNH 226
8.1 Données bibliographiques 226
8.2 Essais de solubilisation effectués 226
8.2.1 Essais avec différents solvants 226
8.2.2 Essai avec combinaisons de solvants 227
8.2.3 Essai avec mélanges de solvants et différentes proportions de solvants 228

9 Annexe n°9 : propriétés de solides de référence 230
9.1 Textures 230
9.1.1 Aluminosilicate Sigma Aldrich grade 135 230
9.1.2 Oxyde MgO pur 230
9.1.3 Deloxan : Polysiloxane fonctionnalisé avec thio-urée 231
9.2 CO-FTIR 231
9.3 Réactivité en test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone 232

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 234

LISTE DES ABREVIATIONS

%at.: pourcentage atomique (formule p.43)

ATR : « Attenuated Total Reflectance », réflectance totale atténuée

BET : Brunauer-Emett-Teller

BJH : Barett-Joyner-Halenda

C5= : cyclopentène

C5=O : cyclopentanone

C5OH : cyclopentanol

C6= : cyclohexène

C6=O : cyclohexanone

C6OH : cyclohexanone

COV : composés organiques volatils

DFT : « Density Functional Theory », théorie de la fonctionnelle de la densité

$D_{p\ 4V/A}$: diamètre poreux évalués sur la base de l'hypothèse de pores cylindriques comme étant égal à quatre fois le V_p divisé par la S_{BET}

D_p : diamètre poreux

$D_{p\text{-max. des.}}$: diamètre poreux déterminés à partir du maximum de la courbe de distribution de taille des pores obtenue par la méthode BJH à la désorption

DRX : Diffraction aux rayons X

EDS : « Energy Dispersive Spectrometry », analyse dispersive en énergie

EXAFS : « Extended X-Ray Absorption Fine Structure », spectrométrie d'absorption des rayons X utilisant principalement le rayonnement synchrotron

FTIR : « Fourrier Transform Infrared Spectroscopy », Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

GC : « Gas Chromatograph », chromatographe en phase gaz

HAADF STEM : « High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy », microscopie électronique à balayage en transmission associé à un détecteur annulaire à grand angle en champ sombre

HMF : hydroxyméthylfurfural

ICP-AES : « Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy », Spectroscopie à plasma à couplage inductif

$^{i}Pr_2O$: diisopropyléther

MCM : Mobil Composition of Matter

MEBT : microscopie électronique à balayage en transmission

MET : microscopie électronique en transmission

MPV : Meerwein-Pondorff-Verley

MTBE : méthyl tert butyl éther

PA : « Proton Affinity », affinité protonique

phy-N_2 : physisorption d'azote

PolyNb : fragments ioniques contenant 2 atomes de Nb ou plus

RMN : spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

S_{μ} : surface microporeuse

SBA : Santa Barbara Amorphous

S_{BET} : surfaces spécifiques déterminées par la méthode de Brunauer-Emett-Teller (BET)

SGH : sol-gel hydrolytique

SGNH : sol-gel non-hydrolytique

$T°_{cristallisation}$: Température de cristallisation

$T°_{fusion}$: Température de fusion

$T°_{Tamman}$: Température de Tamman

TEOS : « tetraethyl orthosilicate », orthosilicate de tétraéthyle

ToF-SIMS : « Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry », analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires

TOS : « time on stream », temps de test catalytique

TPD : « Temperature Programmed Desorption », désorption en température programmée

UV-Vis : spectroscopie ultraviolet visible

V_p : volume poreux

XANES : « X-ray Absorption Near Edge Structure », Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X

XPS : « X-ray photoelectron spectroscopy », Spectroscopie photoélectronique X

Y_{DES} : rendement en déshydratation

Y_{TH} : rendement en transfert d'hydrogène

$Zr(O^nPr)_4$: n-propoxyde de zirconium

ν_{as}Si-O : vibrations d'élongations asymétriques des liaisons Si-O des silanols et Si-O-M

ν_{as}Si-O(-H) : vibrations d'élongations asymétriques des liaisons Si-O des silanols

ν_{as}Si-O(-M) : vibrations d'élongations asymétriques des liaisons Si-O des ponts Si-O-M

ν_{as}Si-O-Si : vibrations d'élongations asymétriques des liaisons Si-O-Si

Introduction

1 Contexte

Les défis énergétiques et environnementaux du XXIème siècle exigent de concevoir des alternatives à l'emploi de ressources d'origine fossile. Une des solutions envisagées consiste à utiliser les composés issus de la biomasse pour générer des produits intermédiaires clefs ou innovants pour des applications en pétrochimie. La catalyse hétérogène se présente comme une technologie décisive dans la mise en œuvre de procédés durables et économiquement viables visant à convertir ces composés biosourcés [1].

Durant le dernier siècle, de nombreux catalyseurs solides ont été développés pour le raffinage de ressources fossiles et la pétrochimie. Cependant, ces derniers ont été conçus pour transformer des hydrocarbures dans des milieux principalement apolaires. La transformation de composés oxygénés, fortement polaires, mise en œuvre dans des milieux souvent protiques, nécessite de mettre au point de nouveaux matériaux adaptés à cet environnement chimique [1]. En effet, les catalyseurs traditionnels ne réalisent pas nécessairement les réactions visées pour la conversion de composés fortement oxygénés [2]. De plus, ils interagissent avec l'eau, fréquemment présente dans ces procédés, pour conduire soit à un frittage de la phase active soit à une déstabilisation du support, ce qui cause souvent leur désactivation [3]. En considérant les contraintes imposées par la transformation catalytique de tels produits oxygénés, deux défis majeurs doivent être relevés dans le domaine de la catalyse solide :

- un ***élargissement de la gamme des matériaux acido-basiques utilisables comme catalyseurs*** ainsi qu'une ***connaissance approfondie de leurs propriétés acides et basiques***. En effet, la transformation desdits produits oxygénés en intermédiaires chimiques met en jeu, la plupart du temps, plusieurs réactions de chimie organique qui nécessitent toutes des propriétés spécifiques en termes d'acido-basicité. Ainsi, l'ensemble des sites actifs suivants est classiquement rencontré : des sites acides de type Lewis et/ou Brønsted, des sites basiques, des paires acide de Lewis faible/base forte, des paires acide de Lewis/base équilibrées, etc. De plus, l'option généralement privilégiée de réaliser l'ensemble des réactions chimiques en une seule étape complexifie largement le choix des systèmes catalytiques, puisqu'un seul catalyseur (multifonctionnel) doit combiner l'ensemble des sites actifs nécessaires à ces réactions [3],

- ***la maîtrise de la stabilité hydrothermale*** des matériaux catalytiques en termes de propriétés texturales, structurales et d'acido-basicité. En effet, les réactions mises en jeu ici interviennent majoritairement dans des milieux aqueux, l'eau provenant fréquemment des réactions chimiques réalisées (réactions de déshydratation) ou bien étant le solvant de la réaction ciblée. Par exemple, les catalyseurs doivent résister en phase gaz à des températures de l'ordre de 300 – 400°C en présence de 50 % molaire d'eau ou bien en milieu liquide tout aqueux à des températures de l'ordre de 250°C et sous pression autogène [4].

Il convient donc d'élargir les connaissances en matière de synthèse et de caractérisation à des oxydes variés (oxydes multi-sites actifs, résistants en conditions hydrothermales, etc.).

En prenant ces contraintes en compte, l'effort de recherche se concentre sur trois axes.

1. *De nouvelles combinaisons de matériaux*

Dans le cadre des raffineries et complexes pétrochimiques, les catalyseurs classiquement utilisés sont des zéolites, des aluminosilicates mésoporeux ou autres supports siliciques ou aluminiques souvent associés à des métaux du groupe VIIIB et VIB (Co, Ni, Mo, Pt, etc.) ou des terres rares [5]. Ces matériaux sont rapidement détériorés en présence d'eau.

La synthèse de nouveaux catalyseurs ou supports de catalyseurs est donc nécessaire pour la conversion des composés biosourcés. Des systèmes associant la silice aux éléments W [6], Ti [7], Zr [8-13], Mg [14], Nb [15, 16] et Ta [17, 18] sont identifiés comme prometteurs pour ce type d'applications.

2. *Des méthodes de synthèse innovantes*

Plusieurs méthodes de synthèse peuvent être envisagées pour obtenir les matériaux cités ci-dessus : comalaxage des oxydes purs, modification de surface par greffage/imprégnation, synthèse directe par coprécipitation/cogélification (voie sol-gel). L'homogénéité de l'oxyde mixte (définitions p. 15) joue un rôle considérable sur les propriétés catalytiques et en particulier sur les propriétés acido-basiques [19, 20]. La synthèse directe de type sol-gel apparaît comme une méthode de choix pour obtenir des catalyseurs variés et performants.

La méthode de synthèse sol-gel non-hydrolytique (SGNH), moins utilisée, permet de produire des matériaux aux propriétés inédites en termes de texture (solides mésoporeux avec de grandes surfaces spécifiques) [21, 22]. Elle permet également de synthétiser les oxydes mixtes avec **une grande intimité entre les oxydes**. Ces particularités donnent généralement lieu à des structures, et donc des sites actifs, difficiles à obtenir *via* d'autres méthodes de synthèse. Par ailleurs, le taux de condensation de la matrice mixte inorganique est généralement élevé *via* la méthode SGNH, ce qui facilite l'obtention de solides mésoporeux présentant de la stabilité chimique et mécanique, notamment en conditions hydrothermales [21].

3. *Des méthodes de caractérisation des solides adaptées*

Il est nécessaire de revisiter les méthodes de caractérisation usuelles et notamment de mettre l'accent sur une évaluation plus systématique des **propriétés d'acidité et de basicité**. Les mesures des propriétés acides des solides sont très répandues, ce qui est moins le cas des mesures des propriétés basiques. Elles sont souvent mises en œuvre à l'aide de molécules sondes acides ou basiques qui se chimisorbent sur les sites actifs des solides.

Le recours à un **test catalytique mettant en jeu une ou des molécules modèles** constitue une autre méthode de choix pour évaluer la réactivité des solides en conditions catalytiques et peut mettre en évidence les propriétés multifonctionnelles des catalyseurs. La conversion du mélange d'un alcool et d'une cétone, par exemple, révèle la propension d'un solide à catalyser les réactions de déshydratation et de transfert d'hydrogène sur différents types de sites actifs [23, 24].

Il est aussi nécessaire de mettre au point des méthodes qui rendent compte de **l'évolution des propriétés des catalyseurs en conditions hydrothermales**.

2 Objectif

L'objectif principal de cette thèse consiste ainsi à **développer des catalyseurs solides innovants *via* la méthode de synthèse SGNH** et à **les caractériser finement pour évaluer leur potentiel dans le contexte de la transformation de composés dérivés de la biomasse par catalyse hétérogène**. Cet objectif peut être divisé en trois axes :

- AXE N°1 – LE SOL-GEL NON-HYDROLYTIQUE (SGNH) : UNE METHODE VERSATILE POUR OBTENIR DES OXYDES MIXTES HOMOGENES.

L'enjeu ici est de mettre au point et d'optimiser la méthode de synthèse SGNH d'oxydes mixtes binaires et ternaires inédits en cherchant à atteindre des degrés d'homogénéité élevés entre les éléments, tout en acquérant des connaissances précises à propos de cette méthode de synthèse non conventionnelle,

- AXE N°2 – LIEN ENTRE HOMOGENEITE ET REACTIVITE DES OXYDES MIXTES.

L'objectif est de caractériser finement ces catalyseurs en termes d'homogénéité et de réactivité de surface en s'efforçant de faire le lien entre ces deux paramètres. Idéalement, et dans la mesure du possible, il convient de faire le lien entre la méthode de synthèse et l'occurrence des sites actifs en surface, de façon à avoir un contrôle sur les propriétés catalytiques des matériaux *via* les paramètres de synthèse.

- AXE N°3 – EVOLUTION DES SOLIDES EN CONDITIONS HYDROTHERMALES

Cet axe vise à comprendre comment ces solides évoluent en conditions hydrothermales et à identifier les systèmes les plus prometteurs.

3 Stratégie

Afin d'atteindre l'objectif précité, la suite du document est organisée de la manière suivante. Le **Chapitre 1** vise à décrire de façon précise, en s'appuyant sur une **recherche bibliographique**, les besoins en termes de catalyseurs solides pour la conversion de composés biosourcés, ainsi que les méthodes pour les caractériser. Ce chapitre explique également l'intérêt, le principe et la mise en œuvre de la synthèse SGNH. Enfin, il permet de se familiariser avec les oxydes mixtes choisis pour cette étude (WO_3-SiO_2, TiO_2-SiO_2, ZrO_2-SiO_2, Nb_2O_5-SiO_2, Ta_2O_5-SiO_2 et MgO-SiO_2), en dressant un portrait des matériaux figurant dans la littérature en termes de propriétés physico-chimiques et d'applications en catalyse. A l'issue de cette étude, les choix expérimentaux sont explicités.

Les protocoles de synthèses et autres techniques expérimentales utilisés au cours de la thèse sont détaillés dans le **Chapitre 2**.

Le **Chapitre 3** a pour but de valider la méthode de synthèse SGNH pour l'obtention des oxydes mixtes binaires de **WO_3-SiO_2, TiO_2-SiO_2, Nb_2O_5-SiO_2, Ta_2O_5-SiO_2, ZrO_2-SiO_2 et MgO-SiO_2** avec un bon contrôle de la composition chimique et de l'homogénéité, tout en donnant lieu à des solides mésoporeux. La méthode de synthèse s'avère ainsi globalement concluante. Le degré d'homogénéité de certains oxydes mixtes peut néanmoins être amélioré. Etant donné que les deux oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2 et Ta_2O_5-SiO_2 sont particulièrement intéressants pour la conversion de composés biosourcés et qu'ils n'ont pas été étudiés *via* cette méthode de synthèse dans la littérature, les deux chapitres suivants

visent à optimiser les protocoles de synthèse associés afin d'améliorer le degré d'homogénéité entre les éléments.

Ainsi, **le Chapitre 4** se concentre sur la synthèse du système **Nb_2O_5-SiO_2**. La première partie de ce chapitre a l'ambition de dresser un portrait de l'impact de la modification des paramètres de la synthèse sur les propriétés du matériau (paramètres étudiés : composition et conditions de mélange des réactifs pour la synthèse, conditions de lavage des gels humides, etc.). Dans une deuxième partie, le solide obtenu le plus prometteur en termes de réactivité catalytique est comparé à des oxydes mixtes synthétisés par sol-gel hydrolytique et imprégnation humide, afin de mettre en évidence les particularités de la méthode SGNH.

Dans le **Chapitre 5,** les paramètres ajustés pour le système **Ta_2O_5-SiO_2** sont les suivants : la composition et les conditions de mélange des réactifs pour la synthèse ainsi que la température de formation des gels. L'impact de la modification de ces paramètres sur les propriétés est représenté et une corrélation entre le degré d'homogénéité et la réactivité est établie.

Enfin, le **Chapitre 6** a pour ambition d'explorer des formulations inédites d'**oxydes mixtes ternaires synthétisés par SGNH**. Une première partie compare les oxydes mixtes ternaires **Nb_2O_5-WO_3-SiO_2, Nb_2O_5-TiO_2-SiO_2 et Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2** à leurs équivalents binaires afin de mettre en évidence des effets de **synergie *via* le mélange par SGNH**. Une deuxième partie compare des oxydes mixtes binaires et ternaires de Nb_2O_5-SiO_2, ZrO_2-SiO_2 et Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2 contenant diverses teneurs en éléments dopants afin d'appréhender l'impact de ce paramètre sur les propriétés des matériaux. La troisième partie de ce chapitre s'intéresse à l'impact d'un **traitement hydrothermal en phase gaz (THG)** sur diverses propriétés des solides.

En fin de thèse, une cartographie de la réactivité des solides synthétisés par SGNH les plus intéressants comparés à des matériaux de références est proposée afin d'évaluer l'intérêt de ces matériaux.

Chapitre 1 : Bibliographie

1 Introduction

Les problèmes environnementaux causés par l'exploitation des ressources fossiles sont nombreux et reconnus par la communauté scientifique. Par ailleurs, l'irrégularité du prix du pétrole, ainsi que l'instabilité politique de certaines régions clés détenant les matières premières, génèrent un grand intérêt pour les produits dérivés de la biomasse appliqués à l'énergie. Un exemple de cet intérêt se traduit par la Directive 2009/28/CE du Parlement européen qui stipule que 20% de l'énergie totale consommée et 10% de l'énergie dédiée au transport devraient être renouvelables en 2020 [25].

L'utilisation du bioéthanol s'est présentée comme une alternative prometteuse pour réduire les émissions de gaz à effet de serre dans le secteur des transports dans les années 1990 [26]. Or il a été par la suite mis en évidence que les biocarburants de première génération (matière première riche en amidon et en sucre traditionnellement destinée à l'alimentation) ne constituent pas une approche durable pour assurer les besoins énergétiques futurs [27]. En revanche, les biocarburants de seconde génération, issus de biomasse non comestible, représentent une alternative majeure [26]. Cependant, leur production implique des étapes très coûteuses de pré-traitements de la matière première. Certains scientifiques affirment donc que le recours à cette énergie ne peut être viable économiquement que si tous les composés de la matière première sont convertis en fuels, produits chimiques et autres produits à haute valeur ajoutée **dans une logique de bioraffinerie intégrée** [28], à l'instar des complexes pétrochimiques déjà existants.

En parallèle, la demande en produits respectueux de l'environnement de la part des consommateurs ouvre de nouvelles opportunités de développement de produits chimiques et de polymères biosourcés. Ces ressources végétales représentent une alternative réaliste à la dépendance à l'énergie fossile pour le carburant dans le domaine des transports et restent l'unique option pour remplacer les produits chimiques issus de la pétrochimie [29].

Il est donc nécessaire de développer des technologies adaptées pour transformer la biomasse dans le cadre des bioraffineries. Les enzymes, les microorganismes, les bases et les acides minéraux sont des procédés matures déjà employés. Ils présentent néanmoins certains désavantages comme la difficulté de séparation des produits et des catalyseurs ainsi que des risques de corrosion, ce qui peut rendre les procédés trop coûteux et polluants.

Le recours à des catalyseurs solides permet de contourner ces problèmes, de supprimer des étapes et donc de réduire la consommation d'énergie ainsi que la génération de déchets. Ces catalyseurs jouent un rôle clé dans la mise au point de procédés propres et économiquement viables [3]. **La catalyse hétérogène** est très largement utilisée dans l'industrie du raffinage et de la pétrochimie. Mais la différence de composition entre les ressources fossiles et la biomasse implique une adaptation considérable des propriétés de ces catalyseurs. C'est dans cette optique que ce projet de recherche vise à explorer de nouvelles formulations catalytiques obtenues par une voie de synthèse non-conventionnelle et prometteuse : **la méthode de synthèse sol-gel non-hydrolytique** (SGNH).

Cette étude bibliographique s'appuie exclusivement sur des publications et des ouvrages hors brevets. Nous identifierons, dans un premier temps, les **besoins spécifiques en termes de catalyse hétérogène pour convertir la biomasse** ainsi que **les méthodes pour caractériser ces catalyseurs**.

Dans un deuxième temps, nous introduirons **la méthode de préparation d'oxydes mixtes qui sera au cœur de notre projet : la voie sol-gel non-hydrolytique (SGNH)**. Finalement, nous dresserons le **portrait des différentes formulations catalytiques qui ont été sélectionnées dans ce projet** en listant leurs propriétés physiques, chimiques ainsi que leur activité catalytique, notamment appliquée à la transformation de composés biosourcés. A l'issue de cette étude l'ensemble des choix expérimentaux appliqués au cours de la thèse seront justifiés.

2 Catalyse hétérogène appliquée à la conversion de composés biosourcés

2.1 Spécificité de la conversion de composés biosourcés

La Figure 1 montre que l'approche classique pour convertir le pétrole en carburants liquides et en produits chimiques est opposée à celle qui vise à convertir la biomasse. En effet, la transformation de la biomasse en carburants liquides nécessite une diminution de la quantité de fonctions oxygénées. En contrepartie, la quantité abondante de fonctions chimiques diverses est un avantage pour la production d'un large panel de composés chimiques innovants ou déjà existants sur le marché. La transformation de la biomasse requiert donc des catalyseurs possédant une réactivité ciblée qui se distingue de celle des catalyseurs usuels associés aux procédés « fossiles » [1]. En effet, afin d'éliminer l'excès d'oxygène, des réactions de déshydratation, de décarboxylation, de déshydrogénolyse, d'estérification, de cétonisation, de condensation, etc [2] peuvent être mises en œuvre. À l'inverse, la technologie de la catalyse hétérogène appliquée à la pétrochimie est actuellement surtout développée pour des réactions telles que l'hydrogénation sélective, l'oxydation sélective, l'isomérisation, le reformage, etc.

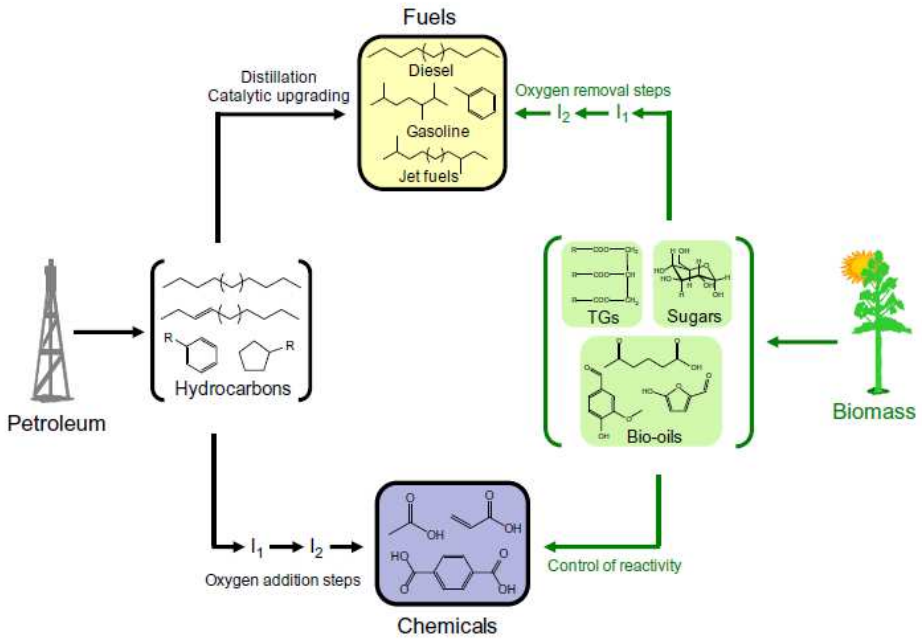

Figure 1 : Comparaison des différentes approches pour la transformation de ressources fossiles et de biomasse en carburants liquides pour les transports et en produits chimiques [1]

La catalyse hétérogène peut intervenir à différentes étapes de la transformation de la biomasse pour obtenir, *in fine*, des produits biosourcés. En premier lieu, l'emploi de catalyseurs hétérogènes est envisagé dans les transformations de la biomasse brute en produits intermédiaires (en alcools biosourcés par exemple). Dans un deuxième temps, la transformation de ces produits oxygénés intermédiaires en molécules plateformes (produits oléfiniques par exemple), largement utilisées dans le domaine de la pétrochimie peut s'envisager *via* ce même type de catalyse.

Concernant ce deuxième point, il est nécessaire de mettre au point des catalyseurs capables de convertir des molécules fortement oxygénées. Ce type de réactivité requiert des propriétés acides et/ou basiques. De plus, des solides capables de catalyser plusieurs réactions dans un même lit catalytique seront préférés, afin de réduire le nombre d'étapes dans les procédés de production [3]. Pour cela, il est indispensable de mettre au point des solides disposant d'une certaine variété de sites actifs. Li *et al.* [30] montrent, par exemple, que l'isomérisation du glucose en fructose, qui est une réaction multi-étape, peut-être catalysée à l'aide d'étain déposé sur zéolithe et mettent en évidence une synergie entre les sites acides de Lewis de l'étain et les groupements hydroxyles de la zéolithe. De même, Komanoya *et al.* [31] montrent que la réaction de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), étape clé du procédé de conversion de l'éthanol en butadiène [32], est catalysée avec une conversion et une sélectivité élevée par l'oxyde ZrO_2 *via* un effet de synergie entre les sites acides de Lewis et les bases de Brønsted faibles de cet oxyde qui ont une proximité à l'échelle atomique. Plus globalement, et comme pour plusieurs procédés « biomasse vers chimie », la conversion d'éthanol en butadiène se compose d'une chaine complexe de réactions qui nécessitent des catalyseurs qui possèdent une balance subtile de densité, de nature et de force de sites acides et basiques [33].

Nous allons donc chercher **à mettre au point des solides disposant d'une certaine variété de sites actifs**, à **contrôler la nature et la quantité de ces sites**, ainsi qu'à les **caractériser finement**.

Il est également nécessaire de prendre en compte que les réactions mises en jeux sont principalement réalisées en milieu aqueux [3]. En effet, l'eau est souvent produite in-situ par déshydratation mais elle peut également être le solvant de la réaction. La haute teneur en oxygène des composés biosourcés induit de surcroît une volatilité relativement faible des systèmes [3]. C'est pourquoi, il est intéressant de **développer des catalyseurs ayant des propriétés de stabilité hydrothermale** en phase gaz mais également en phase liquide.

2.2 Evolution de matériaux catalytiques usuels en conditions hydrothermales

L'eau provoque des effets délétères, qui varient avec la température et la pression, sur les matériaux [4]. Dans le cas d'un oxyde mixte associant la silice à des oxydes de métaux, les effets de l'eau combinée avec des températures élevées peuvent être les suivants :

- l'hydrolyse des ponts Si-O-Si et Si-O-M (M étant un cation, généralement un élément de la famille des métaux de transition) ou M-O-M qui peut transformer des sites acides et basiques de Lewis en sites de Brønsted et/ou provoquer la lixiviation des espèces actives en surface
- l'hydrolyse de ces mêmes ponts oxydes fragilise le réseau, ce qui peut causer la solubilisation du matériau et modifier sa texture et structure,

- la migration possible des espèces actives à haute température peut modifier la réactivité de surface.

Xiong *et al.* [4] ont proposé une review sur la stabilité structurale des catalyseurs hétérogènes employés pour la conversion de composés biosourcés. Ils distinguent trois catégories de conditions hydrothermales couramment rencontrées dans les procédés de conversion de composés biosourcés : vapeur d'eau à haute température (entre 400 et 1000°C), eau liquide pour des températures inférieures à 200°C, eau liquide pour des températures supérieures ou égales à 200°C [4]. Les tendances relatives aux familles de solides qui nous intéressent, c'est-à-dire les silices dopées et les oxydes de métaux de transition sont résumées ci-dessous.

➢ Stabilité sous l'effet de la vapeur d'eau à haute température

Plusieurs silices mésotructurées (MCM-41, MCM-48, SBA-15, etc.) ont été exposées à 400°C dans un flux de N_2 contenant 30% volumique de vapeur d'eau. La stabilité des solides est influencée par l'épaisseur des parois et le degré de réticulation de la silice et diminue selon la tendance suivante KIT-1 > SBA-15 > MCM-48 > MCM-41. Les solides conservent cependant des hautes surfaces spécifiques après ce traitement [4]. Une autre expérience compare l'évolution de la texture de deux solides SBA-15 dopés avec du Nb exposé à 600°C sous flux de vapeur d'eau. La texture du solide dopé avec un ratio molaire Si/Nb de 10 est affectée, tandis que la texture de solide dopé avec un ratio molaire Si/Nb de 5 reste inchangée. L'ajout d'hétéroatomes avec une teneur suffisante permet donc d'améliorer la stabilité hydrothermale de la silice.

➢ Stabilité sous l'effet de l'eau liquide à moins de 200°C

Les silices mésoctructurées telles que la MCM-41 et la SBA-15 perdent une partie de leur porosité après 12 h dans l'eau en ébullition par hydrolyse de la silice. Par ailleurs, l'acide niobique (Nb_2O_5 hydraté, propriétés détaillées p.37) se montre stables à 170°C en milieu aqueux liquide dans le cadre de la conversion de sucres en hydroxyméthylfurfural (HMF) après 3 h de réaction [34].

➢ Stabilité sous l'effet de l'eau liquide à 200°C ou plus

Ces conditions sont beaucoup plus agressives que les précédentes. En effet, la SBA-15 immergée dans l'eau bouillante après 24 h perd 12% de sa surface spécifique, tandis qu'après seulement 12 h à 200°C, elle perd 96% de sa surface spécifique. De plus, des changements de phases cristallines sont souvent observés pour les oxydes dans ces conditions drastiques. L'ajout d'éléments dopants, notamment de Nb, est efficace pour améliorer leur tenue dans ces conditions.

➢ Stratégies pour améliorer la stabilité hydrothermale

Les méthodes qui ont fait leurs preuves sont les suivantes :

- dopage par l'ajout d'hétéroatomes (Nb par exemple) dans les réseaux d'oxydes,
- mise au point de matériaux composites oxyde/carbone car les liaisons C-C sont plus difficiles à hydrolyser,

- modification de la surface par fonctionnalisation (N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, octadecyltrichlorosilane, etc.) qui augmente l'hydrophobicité de la surface pour prévenir la destruction par l'hydrolyse.

Xiong *et al.* [4] montrent ainsi que la stabilité des oxydes mixtes est généralement supérieure à celles des oxydes seuls, même si certains oxydes de métaux de transition sont particulièrement stables (ZrO_2, TiO_2, Nb_2O_5). Plusieurs exemples montrent que le Nb est un élément dopant prometteur pour l'application visée de conversion de composés biosourcés. A l'inverse, les solides fragiles dans les conditions hydrothermales sont l'alumine, les silices mésostructurées et les zéolithes non dopées [4].

Au cours de ce projet de thèse, la stratégie employée est **le dopage de la silice à l'aide de métaux pour former des oxydes mixtes binaires ou ternaires**. En effet, en plus des exemples cités ci-dessus, d'autres travaux évoquent la résistance hydrothermale particulière des oxydes mixtes [3, 35]. Lecarpentier *et al.* [36] montrent, par exemple, que l'ajout de silice à des oxydes mixtes ZrO_2-WO_3 stabilise leur surface spécifique en conditions catalytiques. Les oxydes mixtes présentent aussi d'autres avantages, notamment la capacité à développer des sites actifs de différentes natures et forces, tel que décrit dans la partie suivante.

2.3 Oxydes mixtes homogènes et mesure de l'homogénéité

2.3.1 Définition

Il existe plusieurs méthodes pour combiner des oxydes, elles permettent d'atteindre des degrés d'homogénéité variables entre les éléments (Figure 2).

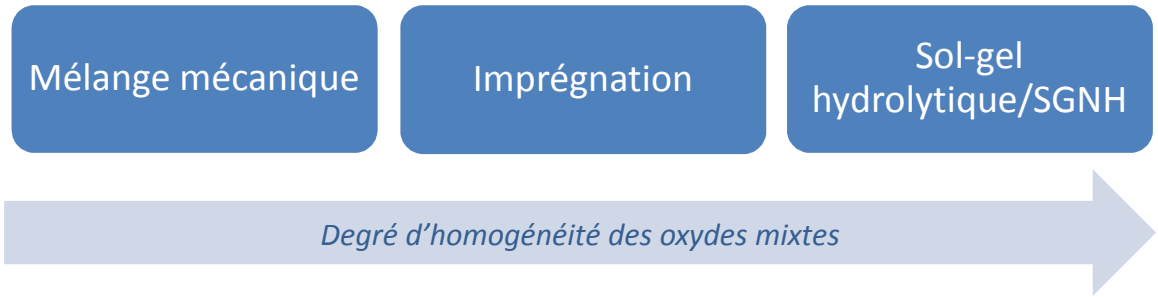

Figure 2 : Méthodes d'obtention d'oxydes mixtes

Dans ce manuscrit, quel que soit le degré d'homogénéité des solides considérés, nous parlerons d'oxydes mixtes M_xO_y-SiO_2 associant la silice à l'élément M (M : Zr, W, Ti, Mg, Nb ou Ta ; x et y : nombres entiers). Nous définissons l'homogénéité d'un oxyde mixte comme étant **la proportion de ponts oxo hétérogènes Si-O-M** où M est un métal de transition. L'élément M minoritaire est qualifié d'élément dopant. Dans le cas d'une homogénéité idéale, la proportion des ponts oxo hétérogènes est maximale et les éléments dopants M, se trouvent isolés et répartis de façon uniforme dans le réseau ou à la surface de la silice.

Nous définissons également plusieurs échelles pour caractériser les degrés d'homogénéités :

- on parle d'une **homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique** lorsqu'aucune particule enrichie en élément dopant M n'est observable en microscopie électronique en transmission (MET, résolution

de 1 nm, description p.18) et que les éléments dopants sont répartis de façon uniforme lors des mesures en spectroscopie en énergie (EDS, description p.18), sur des zones d'une dimension allant de 10 à 50 nm. Dans ce cas de figure, les éléments dopants M sont soit isolés dans le réseau ou à la surface de ma silice, soit sous forme de particules de M_xO_y polymériques, c'est-à-dire contenant plusieurs atomes de M, de dimensions subnanométriques. Ces amas polymériques de dimensions subnanométriques peuvent être identifiés à l'aide de l'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (ToF-SIMS, description p.20),

- on parle d'une **homogénéité allant jusqu'à une échelle nanométrique** lorsque des nanoparticules de dimensions allant 1 à 100 nm enrichies en éléments dopants M observables en MET sont dispersées de façon uniforme lors des analyses en EDS dans le réseau ou à la surface de la silice.

Les matériaux contenant des particules enrichies en M de dimension supérieure à 100 nm ou micrométriques sont considérés comme faiblement homogènes. En effet, la proportion de liaisons Si-O-M diminue à mesure que la taille des particules enrichies en M augmente. Enfin, des grains de M_xO_y et silice de différentes dimensions, généralement micrométriques, peuvent être mélangés, avec très peu voire pas de liaisons Si-O-M, le degré d'homogénéité est ici considéré comme quasi-nul. Notons que plusieurs configurations de la dispersion de l'élément dopant décrites ci-dessus peuvent cohabiter.

Les méthodes ayant une approche dite « bottom-up » ou ascendante telles que la synthèse sol-gel ou la synthèse SGNH permettent en général d'obtenir des degrés d'homogénéité supérieurs aux solides obtenus par imprégnation et par mélange mécanique, sous réserve de bien contrôler les paramètres de synthèse.

2.3.2 Lien entre homogénéité et propriétés acido-basique

Lors de l'association d'oxydes, deux effets sont décrits concernant la réactivité en catalyse : un effet dit géométrique et un effet dit électronique [35].

Dans le cas de l'effet géométrique, chaque composant de l'oxyde mixte peut agir comme un centre actif indépendant pour catalyser une étape élémentaire du procédé [35]. Ainsi, Takagaki *et al.* [37] assurent la conversion de saccharides en 5-HMF en réalisant les réactions d'hydrolyse, d'isomérisation et de déshydratation dans un même lit catalytique, en mélangeant mécaniquement un solide acide (Amberlyst-15) et un solide basique (hydrotalcite).

Dans le cas de l'effet électronique, la structure électronique et donc la réactivité de l'ensemble d'un oxyde mixte peut être modifiée en fonction de la méthode de mise en œuvre du matériau [35]. Par exemple, l'activité catalytique de clusters M_xO_y de dimension subnanométrique supportés à la surface d'un autre oxyde est souvent très différente de celle de l'oxyde M_xO_y massique pur [35, 38].

Pour citer un autre exemple, l'oxyde TiO_2 pur présente majoritairement des sites acides de Lewis, tandis que les groupements silanols de la silice ont une acidité négligeable et peuvent être considérés comme inertes. Or, les oxydes mixtes SiO_2–TiO_2 possédant des liaisons Si-O-Ti disposent de sites acides de Lewis et de Brønsted [19]. La nature et la force des sites acides dépendent de la

teneur en Ti par rapport au Si et de la méthode de préparation [19] qui va définir la configuration du mélange des deux phases. Des sites acides apparaissent ainsi *via* le mélange intime des oxydes.

Selon le modèle de Tanabe [39], la génération d'une réactivité de surface dans les oxydes mixtes est due au déséquilibre des charges créées par les ponts oxo hétérogènes. Le « nouveau » site acide serait localisé au niveau de la liaison Si-O-Ti à cause de la différence de géométrie de coordination des deux cations dans le réseau oxyde [19]. Un autre modèle, celui de Kung [20], suppose que l'acidité est générée par la variation du potentiel électrostatique subi par le métal situé dans un réseau oxyde d'une autre nature.

Dans les deux cas, la réactivité de surface est directement liée à l'homogénéité de l'oxyde mixte. Miller *et al.* [40] mettent en évidence l'augmentation de l'acidité de leurs oxydes mixtes de ZrO_2-SiO_2 et de TiO_2-SiO_2 en modifiant des paramètres de synthèse sol-gel visant à augmenter l'homogénéité de ces derniers. Les échantillons préparés à l'aide de précurseurs siliciques pré-hydrolysés possèdent une quantité accrue de sites acides de Brønsted et sont plus actifs pour l'isomérisation du 1-butène que les échantillons non pré-hydrolysés [40]. **Le mélange intime d'oxydes mixtes peut permettre de générer des sites actifs supplémentaires et de différentes natures par rapport aux oxydes purs** [41].

Plusieurs phénomènes contribuent à améliorer les performances de ces systèmes complexes, et beaucoup de critères sont nécessaires pour choisir la bonne combinaison d'éléments afin de « designer » un oxyde mixte pour un procédé spécifique. Les oxydes mixtes peuvent développer des configurations multifonctionnelles où le catalyseur expose des sites de différentes natures avec une proximité à l'échelle nanométrique, ce qui permet de rendre ces catalyseurs plus actifs et d'améliorer leurs sélectivités vers des produits désirés.

Le « design » de catalyseurs doit être effectué au cas par cas selon le procédé. Il requiert une **bonne maîtrise de la méthode de synthèse de façon à générer les combinaisons de sites actifs recherchés**. Il suppose également d'être capable de **caractériser l'homogénéité des oxydes mixtes synthétisés**. Enfin, il convient de disposer de **méthodes d'analyses mettant en évidence la quantité, la nature et la force des sites actifs présents en surface des matériaux**.

2.3.3 Caractérisation de l'homogénéité des oxydes mixtes

Certaines méthodes permettent de mettre en évidence la présence des liaisons Si-O-M, mais elles ne sont applicables qu'à certains oxydes mixtes, sont généralement complexes à mettre en œuvre et demandent une longue optimisation. De plus, elles ne permettent pas toujours de quantifier la proportion des liaisons Si-O-M. La majorité des chercheurs proposent des méthodes de détermination relatives afin de comparer des oxydes mixtes de composition similaire et prouver qu'une méthode de synthèse permet de mélanger les oxydes avec un plus grand degré d'intimité.

Les méthodes mises en œuvre durant ce projet de recherche sont décrites en détail et d'autres méthodes usuelles sont mentionnées à titre informatif, afin d'étoffer les perspectives de la thèse.

2.3.3.1 Température de formation de phases cristallines

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) permet de détecter la présence d'espèces cristallines dans un oxyde mixte et d'en déterminer la taille. C'est une première indication du type d'inclusion

d'éléments ou d'oxydes dans un réseau silicique. La dispersion très homogène d'un oxyde de métal dans la silice permet de ralentir le processus de cristallisation des phases d'oxyde de métal pur.

Par exemple, le titane amorphe pur forme des phases cristallines à partir de 350°C [42]. Or lorsque Dutoit *et al.* [43] synthétisent des oxydes mixtes SiO_2-TiO_2 par sol-gel, les solides contenant jusqu'à 8% atomique de Ti (%at. Ti, formule p.43) restent amorphes pour des températures de calcination inférieures ou égales à 600°C. Skoda *et al.* [44] synthétisent des oxydes mixtes SiO_2-TiO_2 contenant 12%at. Ti par SGNH qui restent amorphes pour des températures de calcination allant jusque 1000°C.

Cette méthode permet d'évaluer si l'élément dopant est dispersé dans la silice ou s'il se trouve sous forme de gros amas qui se comportent comme des oxydes de métaux purs. Si les températures de formations cristallines sont très éloignées d'un oxyde mixte à l'autre alors qu'ils ont la même teneur en éléments dopants, le degré d'homogénéité peut être différencié. Des analyses thermodifférentielles, qui permettent de déterminer les températures exactes de formation des phases cristallines de différents oxydes mixtes, peuvent ainsi permettre de différencier les degrés d'homogénéité d'un échantillon à l'autre.

2.3.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET) et spectroscopie en énergie (EDS : « Energy Dispersive Spectrometry », analyse dispersive en énergie)

Les clichés obtenus par microscopie électronique en transmission (MET) et par microscopie électronique à balayage en transmission (MEBT) d'un oxyde mixte permettent de de mettre en évidence la présence ou l'absence de particules enrichies en éléments dopants de dimensions supérieures ou égales à 1 nm [45]. Les analyses en EDS déterminent la composition de l'oxyde mixte sur des fenêtres d'analyses allant de 10 à 50 nm de diamètre. Des analyses sur plusieurs zones de l'échantillon permettent de vérifier si le ratio molaire Si/M de l'oxyde mixte reste constant afin d'évaluer si l'élément dopant est réparti dans la silice de façon uniforme.

2.3.3.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (« Fourier Transformed InfraRed spectroscopy » FTIR)

La FTIR (Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau. Elle permet, *via* la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans les matériaux.

L'étude des vibrations d'élongations asymétriques des liaisons Si-O-Si (ν_{as}Si-O-Si) et des liaisons Si-O des silanols et des ponts Si-O-M (ν_{as}Si-O) des oxydes mixtes par rapport à celles d'une silice pure de référence permet d'estimer si un hétéroatome est intégré dans le réseau silicique. La comparaison des spectres d'oxydes mixtes de composition proche permet également de différencier leurs degrés d'homogénéité respectifs [46].

2.3.3.3.1 Vibrations ν_{as}Si-O-Si

Dans plusieurs études, on observe que la ν_{as}Si-O-Si est plus élevée pour une silice pure que pour un oxyde mixte [41, 46, 47]. Parler *et al.* [47] évoquent un affaiblissement du réseau silicique, c'est-à-dire une diminution de la force des liaisons Si-O dans le réseau oxyde en présence d'hétéroatomes

insérés intimement dans ce réseau silicique. Ceci provoquerait une diminution de la fréquence des ν_{as}Si-O-Si [47].

Clapsaddle *et al.* [46] comparent également deux oxydes mixtes de SiO_2-Fe_2O_3 de même composition mais l'un synthétisé par sol-gel, avec un grand degré d'homogénéité entre les oxydes, et l'autre moins homogène synthétisé à base de précurseurs colloïdaux. Les ν_{as}Si-O-Si de l'oxyde mixte peu homogène vibrent avec un nombre d'onde de 1115 cm^{-1}, valeur proche de la ν_{as}Si-O-Si de la silice pure de référence, alors que pour l'oxyde mixte synthétisé par sol-gel les ν_{as}Si-O-Si vibrent à 1105 cm^{-1}. Zhang *et al.* [41] observent également un décalage de la ν_{as}Si-O-Si vers des nombres d'onde plus faibles à mesure que la proportion de liaisons Si-O-Zr augmente.

2.3.3.3.2 Vibrations ν_{as}Si-O

La fréquence de vibration de la liaison Si-O est influencée par l'atome voisin de l'oxygène. Selon que ce soit un H ou un métal, cette fréquence varie. Elle varie également en fonction de la nature du métal.

Bernares *et al.* [48] ont déconvolué les deux bandes générées par les vibrations des liaisons Si-O(-H) et Si-O(-M) pour des oxydes mixtes associant la silice à du Cr, du Mo ou du W. Ils déterminent que les liaisons Si-O(-H) génèrent des bandes à 957 cm^{-1} (ν_{as}Si-O(-OH)), Si-O(-W) à 904 cm^{-1} (ν_{as}Si-O(-W)) et Si-O(-Cr) à 900 cm^{-1} (ν_{as}Si-O(-Cr)). La bande à 799 cm^{-1} est générée par les vibrations d'élongations symétriques des liaisons Si-O-Si.

Or, dans la majorité des cas, les fréquences des ν_{as}Si-O(-H) et des ν_{as}Si-O(-M) sont tellement proches que les bandes ne peuvent être déconvoluées sur les spectres FTIR. Donc, pour un oxyde mixte, la position de la bande qui résulte de la somme des bandes générées par les ν_{as}Si-O(-H) et les ν_{as}Si-O(-M) est différente de celle d'une silice pure et d'un oxyde mixte à l'autre. Dans l'étude de Francisco *et al.* [49], par exemple, cette bande est située à 976 cm^{-1} pour une silice pure, alors qu'un oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 présente cette même bande à 952 cm^{-1}, un oxyde mixte de MnO_2-SiO_2 à 968 cm^{-1} et un oxyde mixte de Fe_2O_3-SiO_2 à 960 cm^{-1}.

La Table 1 montre la position de cette bande pour les oxydes mixtes d'intérêt associant la silice avec un ou plusieurs oxydes de métaux (Nb, W, Ti, Zr, Ta, Nb et Mg).

On observe empiriquement que les liaisons Si-O(-M) vibrent à des fréquences plus basses que les liaisons Si-O(-H) pour la plupart des éléments dopants. De même Lee *et al.* [50] montrent que les liaisons Si-O(-D) vibrent à des fréquences plus basses que les liaisons Si-O(-H). Une justification théorique est proposée en Annexe n°1 (p.209).

L'intensité de la bande de ν_{as}Si-O(-H) est proportionnelle à la quantité de silanols en surface. On peut donc considérer que l'intensité des bandes de ν_{as}Si-O(-H) et de ν_{as}Si-O(-M) sont proportionnelles à la quantité des liaisons respectives en surface.

Table 1 : Position de la bande générée par ν_{as}Si-O par FTIR reportées dans la littérature

Oxyde mixte	Position de la bande générée par les vibrations d'élongation des liaisons Si-O (cm^{-1})
Silice pure	961 [47] 976 [49] 970 (ν_{as}Si-O(-H)) et 950 (ν_{as}Si-O(-D)) [50]
TiO_2-SiO_2	920-960 [42] 940 [51] 950 (oxyde mixte synthétisé par SGNH)-5 à 50% molaire Ti [52, 53]
Nb_2O_5-SiO_2	952 [54] 948 [55] 954 et 945 [56] 915 [50]
ZrO_2-SiO_2	975 [57] 970 [52]
WO_3-SiO_2	963 [58]
Ta_2O_5-SiO_2	962 [59]
MgO-SiO_2	950 [60]

Plus un oxyde mixte contient de liaisons Si-O-M en surface, plus la bande est décalée vers des nombres d'onde bas car l'intensité de la ν_{as}Si-O(-M) augmente (à condition que la proportion de Si-O-H reste comparable). Un tel exemple est cité dans la littérature. Aronne *et al.* [56] montrent en effet que les oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2 contenant 1,3 et 2,6 % at. Nb ont cette bande respectivement à 954 et 945 cm^{-1}.

De même, pour deux solides contenant une proportion de Si-O-M en surface comparable, si l'un contient plus de silanols en surface, la bande attribuée aux ν_{as}Si-O est décalée vers des nombres d'onde plus élevés car l'intensité de la bande attribuée ν_{as}Si-O(-H) augmente.

Il est de plus possible de mettre en évidence la quantité de liaisons Si-O-M à condition d'évacuer intégralement les groupements silanols de la surface du solide (haute température et/ou sous haut vide). De tels exemples figurent en Annexe n°1 (p.209). Lors de cette thèse, de telles conditions drastiques d'analyses n'ont pas pu être mises en œuvre.

2.3.3.4 Analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (« Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry » : ToF-SIMS)

Le ToF-SIMS est une technique d'analyse de surface (< 0,5 nm) basée sur la détection d'ions secondaires émis par l'échantillon analysé suite à un bombardement d'ions lourds, d'amas polyatomiques chargés ou de particules neutres. Ces ions secondaires sont filtrées en masse pour accéder à la composition de l'échantillon cible. Cette méthode d'analyse donne donc la possibilité d'accéder à la composition chimique des premières couches atomiques de l'échantillon analysé [61].

La quantité totale de ces ions varie d'une analyse à l'autre et le facteur de sensibilité est inconnu et variable selon les ions. Les intensités d'analyse des fragments ne permettent pas d'évaluer la concentration en surface des espèces. Toutefois, les échantillons peuvent être comparés par rapport aux intensités relatives des ions d'intérêt.

Debecker *et al.* [62] étudient par exemple du titane dopé au vanadium par différentes méthodes de synthèses et ils observent deux ions d'intérêt générés lors de l'analyse :

- les ions $TiVO_5^-$ (m/z = 179) qui permettent de mettre en évidence la présence de ponts V-O-Ti,
- les ions $V_2O_5^-$ (m/z = 182) qui permettent de mettre en évidence la présence de ponts V-O-V et donc d'amas de VO_x polymériques en surface du titane.

En comparant un catalyseur de V_2O_5/TiO_2 obtenu par imprégnation et des oxydes mixtes V_2O_5-TiO_2 synthétisé par SGNH, l'oxyde mixte génère lors de l'analyse ToF-SIMS une plus grande proportion d'ions $TiVO_5^-$ et une plus faible proportion d'ions $V_2O_5^-$ que l'échantillon imprégné (Figure 3), ce qui traduit que la méthode de synthèse SGNH permet de générer une plus grande proportion de liaisons Ti-O-V et une plus faible proportion de particules de VO_x polymériques en surface que l'imprégnation humide. Dans le cas de cette étude, la méthode SGNH permet de préparer des oxydes mixtes plus homogènes.

On observe également que l'oxyde mixte obtenu par SGNH avant calcination génère en ToF-SIMS une plus faible proportion d'ions $V_2O_5^-$ qu'après calcination (Figure 3). Ceci montre que, durant le traitement thermique, la concentration de V augmente en surface (également observée en XPS dans ce cas de figure).

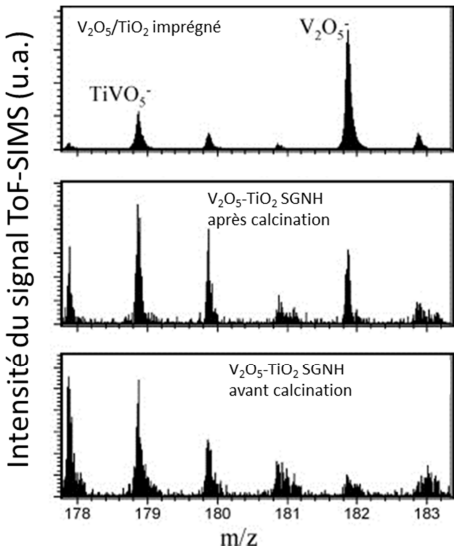

Figure 3 : Partie du spectre ToF-SIMS des ions négatifs obtenus pour des solides V_2O_5/TiO_2 et V_2O_5-TiO_2, image modifiée de [62]

2.3.3.5 Autres méthodes d'évaluation de l'homogénéité des oxydes mixtes

D'autres méthodes peuvent permettent de caractériser l'homogénéité telles que la spectroscopie ultraviolet visible (UV-Vis) [63-65], la spectroscopie Raman [43], la spectroscopie XANES (« X-ray

Absorption Near Edge Structure ») [66], la spectroscopie EXAFS (« Extended X-Ray Absorption Fine Structure ») [66] et la ^{29}Si RMN [52, 67]. Elles n'ont pas été mises en œuvre lors de cette thèse.

2.4 Caractérisation de la réactivité des solides

2.4.1 Définition

Il existe deux définitions, décrites ci-dessous, de l'acidité et de la basicité, que sont la théorie de Brønsted et celle de Lewis.

- *Acidité de Brønsted [68] :* un acide est défini selon Brønsted comme un donneur de protons, alors que la base est un accepteur de protons. Une réaction acido-basique est donc un transfert de protons de l'acide vers la base.
- *Acidité de Lewis [69] :* l'acido-basicité de Lewis est plus générale. Un acide de Lewis possède une orbitale vide, il est donc accepteur d'électrons, alors que la base possède un doublet libre et est donc donneur d'électrons. Une réaction acido-basique implique donc un transfert d'électrons entre le doublet libre de la base et l'orbitale vide de l'acide.

Il existe de nombreuses méthodes de mesure des propriétés acides et basiques des solides. Celles qui ont été jugées les plus opportunes sont décrites ci-dessous.

2.4.2 Analyses à l'aide de molécules sondes

Des molécules basiques (NH_3, pyridine, lutidine, CO, etc) se chimisorbent sur des sites acides [70], tandis que des molécules acides (CO_2, $CDCl_3$, etc) se chimisorbent sur des sites basiques [71]. L'interaction entre ces molécules sondes et les solides peut être suivie, notamment par deux méthodes décrites ci-dessous.

- La *désorption en température programmée* (TPD pour « Temperature Programmed Desorption ») [70] qui consiste à adsorber jusqu'à saturation une molécule sonde pour ensuite chauffer l'échantillon selon une rampe de température donnée afin de mesurer les espèces désorbées en fonction de la température. Cette méthode permet de déterminer la quantité et la force des sites acides [70], mais ne permet pas de distinguer leur nature (Lewis ou Brønsted).
- La *spectroscopie infrarouge* qui permet d'identifier les espèces formées en surface lorsque les molécules sondes sont chimisorbées, ce qui révèle la nature des sites (Lewis ou Brønsted). Cette méthode peut également permettre d'estimer la force et la densité des sites actifs. Pour référence, Paukshtis *et al.* [72] étudient les propriétés acides et basiques de nombreux catalyseurs hétérogènes *via* cette méthode.

Concernant le choix des molécules sondes adaptées, il est préférable qu'elles aient une dimension et une force d'acidité ou de basicité similaires à la molécule réactive mise en jeu dans le procédé catalytique visé, afin de modéliser de façon réaliste les propriétés acido-basiques de la surface du matériau en conditions réelles [73].

La force d'acidité des sites se traduit par la force d'interaction entre les molécules sondes/réactifs et les sites en surface. La quantification du degré d'interaction en phase gaz est mesurée comme les

enthalpies de ces interactions, que l'on appelle la « proton affinity » (PA) dans le cas des sites de Brønsted (modélisations quantiques possibles) [70]. Concernant les sites acides de Lewis, chaque paire acide-base ayant sa spécificité, une échelle unique de mesure de leur force d'acidité n'existe pas. Pour ces sites acides de Lewis, Pearson [74] a proposé la théorie des acides « durs » et des acides « mous ». Moins une orbitale est polarisable, plus elle est « dure ». Ainsi, les protons des groupements hydroxyles et les cations Li^+ sont des sites acides « durs », tandis que les cations des métaux de transitions sont plutôt des sites acides « mous » [73]. Les acides « durs » interagissent préférentiellement avec des bases « dures », tandis que les sites acides « mous » interagissent préférentiellement avec des bases « molles » [70]. Pour l'investigation détaillée des surfaces contenant des sites de Lewis, Paukshtis [75] recommande donc l'utilisation d'une molécule sonde basique « dure » et d'une « molle ».

La molécule de NH_3 est une base forte « dure », elle va interagir fortement avec des sites acides «durs » tels que les protons des groupements hydroxyles et les petits cations issus de métaux [73]. Sa force permet de discriminer des différences subtiles de forces de sites acides [73]. La molécule de CO est une base faible « molle » [73], elle va donc préférentiellement interagir avec des sites acides « mous » tels que les cations issus de métaux de transition. Cette molécule est aussi plus adaptée pour discriminer des sites acides avec une grande différence de force [73].

Ces deux molécules (NH_3 et CO) sont très petites et permettent de sonder des sites acides situés dans des mésopores et des micropores [73]. La combinaison de ces deux molécules sondes permet de donner un aperçu assez complet des propriétés acides des matériaux.

2.4.3 Test catalytique molécules modèles

L'étude de l'acidité des catalyseurs hétérogènes à travers un test catalytique mettant en jeu une ou plusieurs molécules modèles, appelé test catalytique molécules modèles, est très largement répandue. Classiquement, l'isomérisation des oléfines permet de décrire les propriétés acides [23, 76]. Certaines réactions catalytiques via les molécules modèles peuvent révéler à la fois l'acidité et la basicité des matériaux.

- Un premier exemple est **la conversion d'un alcool**. Dans ce cas, les réactions possibles sont :

- *la formation d'alcène via la déshydratation intramoléculaire* : il est communément admis que cette réaction est catalysée sur des sites acides [77] de Brønsted [76] ou de Lewis [78]. Turek *et al.* [79] comparent la déshydratation de l'isopropylalcool sur des solides acides de Lewis et/ou de Brønsted : la différence d'énergie d'activation requise selon le type d'acidité suggère que les mécanismes réactionnels sont différents selon la nature des sites,

- *la formation de cétone ou d'aldéhyde via la déshydrogénation* : Trejda *et al.* [77] considèrent que cette réaction est catalysée sur des sites basiques. Martin *et al.* [76] considèrent qu'elle se produit selon un mécanisme concerté entre des sites acides et basiques. Ils trouvent cependant des cohérences entre les mesures de chimisorption de CO_2 et la conversion préférentielle de cyclohexanol en cyclohexanone par rapport au cyclohexène, soulignant ainsi l'importance de la présence des sites basiques,

- la *formation d'éther via la déshydratation intermoléculaire* : elle révèle des propriétés amphotères des solides selon Trejda *et al.* [77].

- Il existe également une autre approche qui met en jeux à la fois **un alcool et une cétone**. Dans ces conditions, deux types de réactions ont principalement lieu :

- *la déshydratation de l'alcool* : citée précédemment, catalysée par des sites acides de Lewis et/ou de Brønsted,

- *le transfert d'hydrogène entre l'alcool et la cétone* aussi appelée réaction de Meerwein-Pondorff-Verley (MPV) : catalysé par une paire acide-base d'une base forte de type MgO [80] et/ou sur des sites acides de Lewis [24, 31]. L'association de sites acides de Lewis et de bases de Brønsted s'est également montrée particulièrement efficace pour catalyser cette réaction [31].

La **conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone** a été développée par Berkani *et al.* [81] pour estimer l'acido-basicité de zéolithes et d'alumines. Ils considèrent que les réactions de déshydratation sont effectuées sur les sites acides et que les réactions de transfert d'hydrogène sont effectuées sur les sites basiques des catalyseurs.

Cette réaction molécules modèles est aussi utilisée par Carré *et al.* [23] pour l'étude des propriétés acides et basiques d'alumines de transition en phase gaz à 250 et 200°C. Ils montrent qu'un oxyde de magnésium fortement basique (basicité déterminée par chimisorption de CO_2 suivie par IR) catalyse uniquement la réaction de transfert d'hydrogène, tandis qu'une zéolite de type mordénite, qui possède uniquement des sites acides de Brønsted mais pas de Lewis (chimisorption de pyridine et lutidine suivie par IR), catalyse uniquement la réaction de déshydratation. Carré *et al.* établissent également une corrélation linéaire entre la densité de sites acides de Brønsted des alumines (chimisorption de lutidine suivie par IR) et l'activité en déshydratation. Cette donnée suggère que, dans ces conditions catalytiques, la réaction de déshydratation est catalysée sur les sites acides de Brønsted uniquement. Ils observent également qu'il n'existe pas de corrélation entre l'activité en transfert d'hydrogène de leurs alumines et la densité d'hydroxyles basiques mesurés par adsorption de CO_2 suivie par IR. Ils constatent de même que les alumines catalysent la conversion en transfert d'hydrogène même si aucun hydroxyle basique n'est identifié [23]. Dans le cas de cette étude, les réactions de transfert d'hydrogène sont certainement catalysées par des sites acides de Lewis et/ou des paires acide-base où la force de la base est trop faible pour répondre aux analyses de chimisorption de CO_2.

En résumant l'ensemble des informations disponibles à propos de la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone en phase gaz, **la réaction de déshydratation est catalysée par les sites acides de Lewis et/ou de Brønsted** et **la réaction de transfert d'hydrogène est catalysée par des sites acides de Lewis et/ou paires acide-base** (qui peuvent mettre en jeu des bases fortes comme pour le MgO ou des bases faibles comme pour l'alumine) [31]. Le schéma global de la transformation est présenté sur la Figure 4.

On pourrait craindre une déshydrogénation du cyclopentanol en présence de paires acide-base telle que mis en jeu lors de la conversion de cyclohexanol [76], car cette réaction est observée en phase

liquide. Cependant, dans le cas de la conversion du cyclopentanol et de la cyclohexanone en phase gaz, la déshydrogénation de l'alcool n'a pas été observée [23].

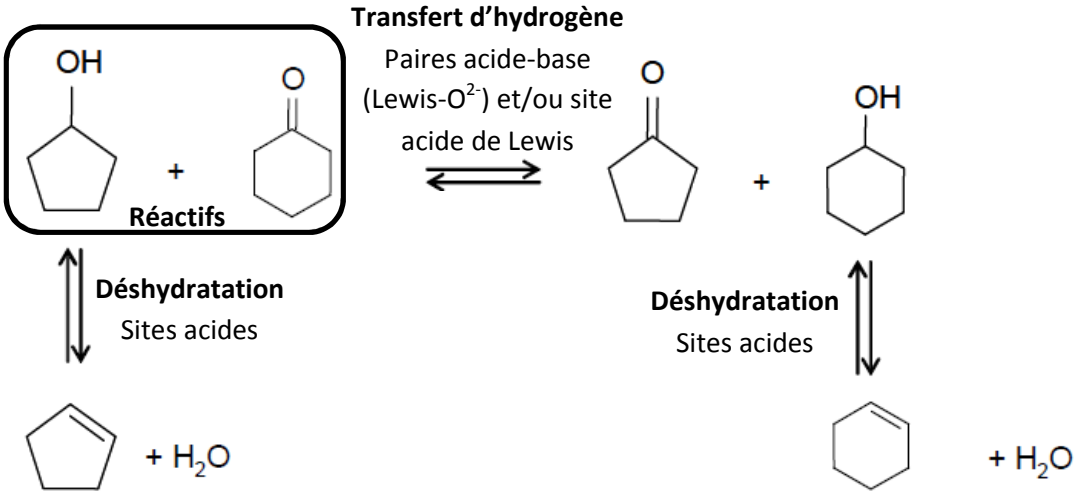

Figure 4 : Schéma global de la transformation du mélange cyclopentanol/cyclohexanone (figure modifiée de [23])

Les réactions catalytiques molécules modèles présentent l'avantage de montrer les performances et la stabilité des catalyseurs en conditions réelles pour des réactions d'intérêt (déshydratation, transfert d'hydrogène, déshydrogénation, etc.). Or les réactions de déshydratation et de transfert d'hydrogène peuvent être réalisées sur divers types de sites ou de combinaisons de sites. Il convient donc d'accompagner cette méthode d'analyse avec d'autres méthodes capables de révéler la densité, la nature et la force des sites présents en surface.

Enfin, il existe une autre méthode classique de mesure de la réactivité de surface qui est la titration par indicateur de Hammett. Elle s'effectue en solution de benzène avec n-butylamine et permet de mesurer la force et la quantité des sites acides ou basiques [82, 83]. Cette méthode est plutôt adaptée pour caractériser des catalyseurs employés en phase liquide (et non en phase gaz) [76]. Cependant elle ne sera pas utilisée au cours de ce projet de recherche.

3 Synthèse d'oxydes mixtes par voie SGNH

3.1 Voies classiques de synthèse d'oxydes mixtes

Comme mentionné précédemment, l'une des méthodes les plus répandues pour synthétiser des oxydes mixtes est la synthèse sol-gel. Afin de mieux comprendre les principes et l'intérêt de la méthode de synthèse SGNH, une brève description de la méthode de synthèse sol-gel classique est d'abord exposée. Lors de la synthèse sol-gel, des précurseurs moléculaires en solution, tels que le tétraéthylorthosilicate (TEOS) ou autres alkoxydes de métaux, vont subir des réactions successives d'hydrolyse (Equation 1) et de condensation (Equation 2 et Equation 3).

$$-\mathrm{Si}-\mathrm{OR}+\mathrm{H_2O}\ \rightarrow -\mathrm{Si}-\mathrm{OH}+\mathrm{HOR}$$

Equation 1 : Hydrolyse du TEOS

$$-\mathrm{Si}-\mathrm{OH}+\mathrm{HO}-\mathrm{Si}-\rightarrow\ -\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}-\ +\mathrm{H_2O}$$

Equation 2 : Condensation du TEOS hydrolysé sur une fonction hydroxyle

$$-\mathrm{Si}-\mathrm{OH}+\mathrm{RO}-\mathrm{Si}-\rightarrow\ -\mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}-+\mathrm{ROH}$$

Equation 3 : Condensation du TEOS hydrolysé sur une fonction alcoxyde

La Figure 5 résume les différentes étapes d'une synthèse sol-gel. Des précurseurs moléculaires réagissent pour donner lieu à une solution colloïdale puis un gel. Ce gel humide est constitué d'un réseau tridimensionnel solide gonflé par le solvant, les résidus de condensation (HOR et H_2O) et d'éventuels précurseurs n'ayant pas encore réagi. Au sein du gel, les réactions de condensation peuvent se poursuivre et ainsi augmenter le taux de réticulation de l'oxyde, cette étape étant appelée le mûrissement ou le vieillissement du gel. Afin d'évacuer les résidus organiques et de stabiliser la charpente inorganique pour donner lieu à un oxyde pur, le gel est séché puis calciné (classiquement autour de 500°C pour les matériaux siliciques). L'étape de séchage peut provoquer une perte de la porosité par effondrement des parois lors de l'évaporation des solvants en cas de séchage classique (100 à 200°C sous air). Cette perte peut dans certains cas être acceptable et ce type de séchage donne lieu à ce que l'on appelle des xérogels. Afin de préserver le réseau d'oxyde intact, il est possible d'avoir recours à un séchage au CO_2 supercritique qui donnera lieu à un aérogel. Cette méthode est toutefois très complexe et plus coûteuse que le séchage classique.

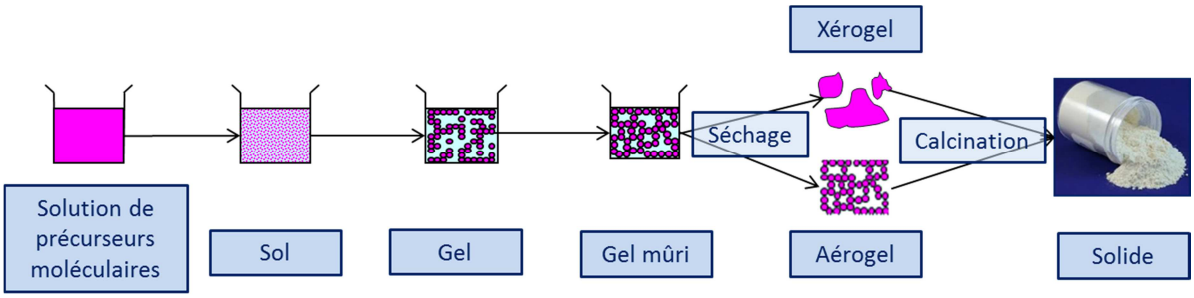

Figure 5 : Les différentes étapes de la synthèse sol-gel

Lors d'une synthèse sol-gel d'oxydes mixtes, deux précurseurs moléculaires de nature différente sont mis en jeu. Prenons l'exemple de la synthèse d'un oxyde mixte de ZrO_2-SiO_2 obtenu à l'aide de TEOS et de n-propoxyde de zirconium ($Zr(O^nPr)_4$) comme précurseurs.

L'hydrolyse et la condensation de deux précurseurs différents peut donner lieu à la formation d'un oxyde mixte contenant des ponts oxo hétérogènes. Or la majorité des précurseurs de métaux sont très réactifs tandis que les précurseurs de silice sont plus stables. Le précurseur le plus réactif aura tendance à s'hydrolyser et à se condenser plus rapidement que le précurseur silicique. Ainsi, les précurseurs de Zr auront tendance à se condenser entre eux (Equation 4) plutôt qu'avec des précurseurs de silice, générant donc une faible proportion de ponts oxo hétérogènes (Equation 5). Le précurseur le moins réactif va réagir dans un second temps et encapsuler le produit de la condensation du précurseur le plus réactif pour former un oxyde mixte faiblement homogène.

$$-\mathrm{Zr}-\mathrm{OH}+\mathrm{HO}-\mathrm{Zr}-\rightarrow\ -\mathrm{Zr}-\mathrm{O}-\mathrm{Zr}-+\mathrm{H_2O}$$

Equation 4 : Condensation de deux $Zr(O^nPr)_4$ hydrolysés

$$-\mathrm{Zr}-\mathrm{OH}+\mathrm{HO}-\mathrm{Si}-\rightarrow\ -\mathrm{Zr}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}-\ +\mathrm{H_2O}$$

Equation 5 : Condensation du $Zr(O^nPr)_4$ et du TEOS hydrolysés

Des stratégies qui visent à harmoniser les cinétiques de réaction des précurseurs ont été mises au point pour améliorer l'homogénéité des oxydes mixtes synthétisés par cette voie. La nature des précurseurs (groupements alkyles des fonctions alkoxydes, halogénures, etc.) peut être choisie en fonction de leur influence sur l'atome central [84]. L'ensemble des vitesses des réactions peut également être diminué. L'eau peut, par exemple, être ajoutée très lentement dans le milieu réactionnel et la température du système peut également être baissée. Une autre méthode consiste à inhiber la réactivité du précurseur le plus actif à l'aide d'un agent complexant [85]. A l'inverse, le précurseur le moins actif peut être pré-hydrolysé afin de promouvoir sa réactivité [40]. Ko *et al.* [40, 86, 87] ont, par exemple, étudié l'influence de la pré-hydrolyse du précurseur de silice sur la synthèse d'aérogels d'oxydes de ZrO_2-SiO_2. Ils montrent que les oxydes mixtes obtenus par pré-hydrolyse des précurseurs de silice sont plus acides, et donc plus actifs pour l'isomérisation du 1-butène, que ceux obtenus sans pré-hydrolyse. Ils en concluent que ces oxydes mixtes sont plus homogènes.

L'acte catalytique se produit à la surface du catalyseur solide. C'est pourquoi une grande surface spécifique et une porosité adaptée au système sont requises. La méthode de synthèse sol-gel basée sur la formation de ponts oxo par hydrolyse et polycondensation de précurseurs moléculaires se révèle être très avantageuse pour la préparation et la compréhension de matériel catalytique. En effet, le sol-gel présente des avantages décisifs tels qu'une grande pureté des matériaux synthétisés, un contrôle précis de la composition chimique, un bon contrôle de la structure et de l'homogénéité au niveau atomique et un bon contrôle de la texture. La versatilité unique du sol-gel réside dans le nombre de paramètres ajustables dont la nature et la concentration des précurseurs, la quantité d'eau ajoutée, la température, le solvant, le pH, le vieillissement et les conditions de séchage. Il est néanmoins long et délicat d'obtenir des oxydes mixtes ayant une bonne homogénéité tout en contrôlant la texture et la composition chimique.

Une méthode de synthèse sol-gel non conventionnelle qui met en jeu un autre type de chimie, appelée sol-gel non-hydrolytique, permet également d'obtenir des solides poreux, avec des degrés d'homogénéité particulièrement élevés pour des systèmes multi-composants. Elle donne accès à des textures, structures cristallographiques et compositions chimiques difficiles, voire impossibles à atteindre par d'autres méthodes [21, 22, 53, 88-94].

3.2 Synthèse d'oxydes mixtes par SGNH

3.2.1.1 Introduction

Comme expliqué précédemment, la performance d'un catalyseur étant directement dépendante de sa composition chimique, de sa texture, de sa structure et de ses propriétés de surface, ces dernières nécessitent d'être adaptées très précisément à chaque application visée. Dans ce contexte, le SGNH se présente comme un outil intéressant pour la préparation, la compréhension et donc l'étude de matériaux catalytiques innovants [22].

3.2.1.2 Mécanismes

La synthèse sol-gel est considérée non-hydrolytique lorsque le donneur d'oxygène n'est pas l'eau et lorsque de l'eau n'est pas générée in-situ au cours de la réaction [22]. La plupart des synthèses SGNH pour la préparation de matériaux catalytiques sont basées sur la réaction de précurseurs chlorés avec des alcoxydes, éthers ou alcools comme donneurs d'oxygène. On parlera donc de la « voie alcoxyde », de la « voie éther » et de la « voie alcool » en fonction du donneur d'oxygène utilisé [21]. Nous allons étudier les mécanismes engagés dans chacune de ces voies.

- Voie alcoxyde

La réaction d'un chlorure de métal et d'un alcoxyde métallique mène à la formation d'un pont oxo entre les deux métaux avec l'élimination d'un chlorure d'alkyle tel qu'indiqué sur l'Equation 6.

$$M - Cl + M - OR \longrightarrow M - O - M + R - Cl$$

Equation 6

Dans le milieu réactionnel, un échange de ligands entre les précurseurs chlorés et les alcoxydes se produit rapidement et donne un mélange de chloroalcoxydes qui vont constituer les vrais précurseurs. La réaction se déroule à des températures relativement basses (80-150°C) avec des groupements alkyles primaires ou secondaires pour une grande partie des métaux de transition (Ti, Al, Sn, Zr, V, Co, W, Mo, Nb, etc.) [21]. La réactivité est plus lente pour les précurseurs de Si qui ne sont réactifs qu'en présence d'un acide de Lewis ou de groupements alkyles plus lourds tels que le tert-butyle ou le benzyle.

- Voie éther

Elle se déroule en présence de précurseurs chlorés et d'éther en tant que donneur d'oxygène. Une première étape consiste à former des groupements alcoxydes *in situ* à partir du chlorure de métal et du donneur d'oxygène tel qu'indiqué sur l'Equation 7. La formation de ponts oxo se produit ensuite tel qu'indiqué sur l'Equation 6.

$$M - Cl + ROR \longrightarrow M - OR + R - Cl$$

Equation 7

L'échange entre le Cl et le groupement éther (Equation 7) se produit beaucoup plus rapidement que la condensation entre les précurseurs (Equation 6).

Les voies alcoxyde et éther ont été employées pour synthétiser une grande variété d'oxydes, en particulier des oxydes mixtes pour lesquels le contrôle de l'homogénéité et de la texture s'est avéré très intéressant. Les propriétés de ces oxydes mixtes sont présentées plus loin.

- Voie alcool

Les réactions mises en jeu lors de cette synthèse dépendent de la nature de l'alcool. Les alcools primaires et secondaires permettent une formation de groupements alcoxydes en réagissant avec le chlorure de métal (Equation 8) qui vont ensuite former des ponts oxo (Equation 6).

$$M - Cl + ROH \longrightarrow M - OR + H - Cl$$

Equation 8

Mais les alcools ternaires et benzyliques peuvent aussi mener à la formation *in situ* de groupements hydroxylés sur les précurseurs métalliques tel qu'indiqué sur l'Equation 9. Ces hydroxydes métalliques peuvent alors former les ponts oxo avec des précurseurs chlorés (Equation 10). L'acide chlorhydrique produit lors de ces mécanismes peut également catalyser des réactions secondaires, ce qui rend ce système beaucoup plus complexe.

$$M - Cl + ROH \longrightarrow M - OH + R - Cl$$

Equation 9

$$M - Cl + MOH \longrightarrow M - OM + H - Cl$$

Equation 10

La voie alcool a surtout été étudiée pour la synthèse de nanoparticules et peu pour la synthèse de catalyseurs massiques, à l'inverse des deux voies citées précédemment. Des précurseurs alcoxydes et des acétylacétonates de métaux peuvent également être utilisés dans cette voie mais induisent des mécanismes complexes qui n'ont été que peu investigués à l'heure actuelle.

Pour chaque voie de synthèse décrite ci-dessus, la complexité du milieu réactionnel augmente avec la température. En effet, les précurseurs, donneurs d'oxygène, intermédiaires réactionnels et oxydes peuvent catalyser des réactions de déshydrogénation, de polymérisation, d'oxydation et de décomposition thermique des composés organiques présents dans le milieu. Les alcoxydes commencent à se décomposer aux alentours de 250-300°C par élimination d'alcènes et formation de groupements hydroxylés qui peuvent ensuite se condenser avec d'autres groupes alcoxydes pour former des ponts oxo et des alcools. Les groupements hydroxylés peuvent également condenser entre eux et former de l'eau. Il est donc important de contrôler les cinétiques des réactions afin de conserver le caractère non-hydrolytique du système.

3.3 Caractéristiques et avantages du SGNH

Comparé à la synthèse sol-gel hydrolytique, le SGNH met en œuvre différents types de réactions dans des conditions bien distinctes. Ceci affecte significativement la cinétique des réactions et, par voie de conséquence, influe sur la chimie de surface, l'homogénéité et la texture des oxydes qui en résultent.

3.3.1 Milieu réactionnel

La première caractéristique des synthèses SGNH est qu'elles sont réalisées dans un milieu anhydre. Pour certains systèmes où les précurseurs sont liquides et miscibles, l'utilisation d'un solvant additionnel n'est pas nécessaire (le donneur d'oxygène peut suffire en tant que solvant). Dans d'autres cas, elles peuvent être mises en œuvre dans un solvant organique.

3.3.2 Chimie de surface

Dans le cas des synthèses par voies alcoxyde et éther, les réactions n'impliquent pas la formation de groupements hydroxylés. En l'absence de réactions secondaires et avant la calcination ou l'exposition à l'air, les groupements résiduels en surface sont du chlore (en présence de précurseurs chlorés), des alcoxydes et des groupements acétoxy (dans le cas des anhydrides). Ces résidus peuvent être éliminés par lavage et calcination. Concernant la voie alcool par exemple, il a été observé que la quantité d'hydroxyles produits en surface, même après calcination, est inférieure à celle produite lors du sol-gel classique [22].

3.3.3 Vitesses des réactions

Les réactions en milieu non-hydrolytique sont généralement lentes et donc plus facilement contrôlables. Il n'est pas nécessaire d'utiliser des composants qui modifient la réactivité ou des procédures élaborées pour éviter la formation de précipités, même dans le cas des oxydes de métaux. Les vitesses des réactions associées aux précurseurs métalliques sont peu influencées par la nature du métal, ce qui facilite la préparation d'oxydes mixtes homogènes et de phases métastables.

Cependant, les réactions associées au Si sont généralement plus lentes que celles des précurseurs organométalliques. Elles peuvent être catalysées par la présence d'un acide de Lewis. Ceci est particulièrement pertinent lors de la préparation d'oxydes mixtes SiO_2-M_xO_y (M = Ti, Zr, Al, etc.), pour lesquels les espèces métalliques catalysent les réactions autour du Si, ce qui permet d'accorder les vitesses des réactions des composés à base de Si à celles des composés métalliques [22]. Ceci rend le SGNH très intéressant pour la préparation de SiO_2- M_xO_y homogènes.

3.3.4 Degrés d'homogénéité élevés

Des oxydes TiO_2-SiO_2 synthétisés par SGNH par la voie éther contiennent des proportions considérables de liaisons Si-O-Ti (FTIR). Les atomes de Ti sont majoritairement isolés dans la silice (FT-Raman) et/ou sous formes de particules nanométriques (UV-Vis) [53].

Des oxydes WO_3-SiO_2 synthétisés par la voie éther se montrent plus homogènes que leurs équivalents synthétisés par imprégnation (spectroscopie Raman). Des échantillons contenant 2, 3 et 5 % at. de W développent néanmoins des phases cristallines en proportion faible (DRX) après calcination à 500°C pendant 5 h [95].

Un oxyde ZrO_2-SiO_2 synthétisé par SGNH par voie éther contenant 50%at. de Zr est amorphe (DRX) après calcination pendant 5 h à 600°C. Les analyses par spectroscopie FTIR et ^{29}Si RMN montrent la présence de liaisons Si-O-Zr [52].

3.3.5 Contrôle de la texture

L'un des problèmes majeurs du sol-gel conventionnel est l'effondrement des parois poreuses lors du séchage des gels par évaporation du solvant. Le recours à des agents porogènes (surfactants) ou au séchage au CO_2 supercritique est alors envisageable.

A l'instar du sol-gel classique, dans le cas de la synthèse SGNH, l'agent porogène du gel peut être simplement la phase liquide piégée dans le réseau tridimensionnel formé par condensation des précurseurs moléculaires. En effet, les pores résultent du retrait de cette phase liquide. Il a été constaté que les gels préparés par voie alcoxyde et éther sont capables de résister à la pression capillaire générée par l'évaporation des solvants et de conserver ainsi un volume poreux élevé pendant un séchage classique. Ceci est attribué à un haut degré de condensation du gel qui confère une meilleure résistance mécanique au réseau oxyde que celle des solides obtenus lors des synthèses hydrolytiques. De plus, la tension capillaire est diminuée par l'interaction faible entre la surface du réseau (contenant du chlore et des fonctions alcoxydes) et la phase liquide (par exemple du dichlorométhane comme solvant et des chlorures d'alkyle comme produits secondaires), ainsi que par la faible tension de surface de cette phase liquide comparée à celle de l'eau.

Il est donc possible d'obtenir des xérogels mésoporeux avec une texture contrôlée par SGNH. Le degré de condensation du gel peut être modulé avec le temps et la température de réaction. Ainsi, des oxydes mixtes de SiO_2-TiO_2 mésoporeux aux propriétés texturales exceptionnelles (surfaces spécifiques atteignant 1200 m^2/g et des volumes poreux allant jusqu'à 2,4 cm^3/g) ont été préparés par SGNH [53]. Pour ces solides, le volume poreux et le diamètre poreux augmentent avec le temps de réaction, la température de réaction ainsi que la teneur en Ti. Les xérogels obtenus sont micro- ou mésoporeux selon la quantité de phase liquide utilisée et la porosité augmente également avec la quantité de solvant employée.

Il existe néanmoins plusieurs exemples de synthèses SGNH avec des agents structurants (tensioactifs) afin de générer une mésoporosité ordonnée dans les oxydes (oxydes mixtes de ZrO_2-SiO_2 de Ta_2O_5-SiO_2, oxydes d'étain, de cerium, de titane et de niobium) [96].

3.4 Synthèse SGNH appliquée à la catalyse

Durant les deux dernières décennies, plusieurs types de matériaux catalytiques synthétisés par voie SGNH ont été étudiés. Beaucoup d'entre eux ont montré de l'intérêt pour la catalyse et ont été

recensés dans une revue récente de la littérature par Debecker et Mutin [22]. Les applications sont variées : déshydrogénation oxydative d'alcanes (Nb-V, Nb-V-Si, Cr-Si), époxidation (Ti-Si, Ta-Si), oxydation sélective d'hydrocarbures (Co-Al, Co-Si-Al, Fe-Al), oxydation sélective de H_2S (V-Ti), oxydation totale des composés organiques volatils (COV) (Ti-V, Nb-V-Si). D'autres types de réactions ont aussi été explorés : réduction de NO_x (V-Ti, Ag-Al-Nb), métathèse (Si-Al-Mo, Nb-V-Si), alkylation (SnO_2), photocatalyse (TiO_2, Ti-Si, Ti-Zr, Ti-Fe, In-Nb) et oligomérisation (W_2O_5). Enfin, des applications plus complexes, telles que l'encapsulation d'aluminoxane de méthyle par des oxydes mixtes de MgO-SiO_2 par voie SGNH servant de co-catalyseurs dans la régénération de métallocènes impliqués dans la réaction de Ziegler-Natta, ont également été étudiées [93]. Mais aucune investigation directement en lien avec la conversion de composés issus de la biomasse n'a été menée à ce jour.

La section suivante vise à dresser un aperçu des solides d'intérêt pour cette thèse, les oxydes mixtes WO_3-SiO_2, TiO_2-SiO_2, Nb_2O_5-SiO_2, Ta_2O_5-SiO_2, ZrO_2-SiO_2 et MgO-SiO_2

4 Propriétés des oxydes mixtes d'intérêt : WO_3-SiO_2, TiO_2-SiO_2, Nb_2O_5-SiO_2, Ta_2O_5-SiO_2, ZrO_2-SiO_2 et MgO-SiO_2

Cette partie résume les propriétés physiques des matériaux, qui permettent de se rendre compte des températures de cristallisation des oxydes et d'appréhender la « mobilité » et la capacité à cristalliser des éléments dopants dans la silice à haute température lors de l'étape de calcination des matériaux. Puis, nous allons tenter de résumer les propriétés acides et/ou basiques exposées dans la littérature et enfin évoquer l'activité catalytique notamment orientée vers la conversion de composés biosourcés.

4.1 Propriétés physiques des oxydes purs et oxydes mixtes

Nous avons vu précédemment que les gels obtenus par SGNH sont souvent calcinés entre 500°C et 600°C de façon à éliminer les résidus organiques de l'oxyde. On observe, Table 2, que les températures de fusion et de Tamman (température pour laquelle les atomes constituant le solide acquièrent suffisamment d'énergie pour obtenir une mobilité et une réactivité appréciables : on la détermine comme étant égale à la moitié de la température de fusion en K) des oxydes et des métaux purs sont largement supérieures à la température de calcination. On ne s'attend donc pas à observer des phénomènes de migration au sein des oxydes mixtes. En revanche, certains oxydes purs amorphes cristallisent à des températures inférieures ou égales à celle de la calcination. Ceci étant, l'ajout de silice dans la zircone, par exemple, permet non seulement de stabiliser l'oxyde de métal pour prévenir la perte de surface spécifique mais ralentit également la cristallisation lors de traitements thermiques [40], comme le montre la Table 3.

Table 2 : Propriétés physiques d'oxydes purs

Oxyde	$T°_{Tamman}$ (°C)	$T°_{fusion}$ (°C) [97]	$T°_{cristallisation}$ (°C)
SiO_2	962	1650	> 600
WO_3	887	1500	> 400 [98]
TiO_2	1058	1843	300 (couche mince) [99], 560 (sol-gel) [100]
ZrO_2	1494	2715	400 [13], 480 [40] (sol-gel)
Nb_2O_5	892	1512	500 [101] (précipitation)
Ta_2O_5	1073	1872	650 [102] (sol-gel)
MgO	1537	2800	400 [103] (sol-gel)

En effet, des oxydes mixtes de ZrO_2-SiO_2 contenant de 5 à 50%at. Zr ne cristallisent pas lorsqu'ils sont calcinés à des températures inférieures à 700°C [104]. Ce phénomène d'inhibition de la cristallisation est également observé pour l'ensemble des oxydes mixtes figurant sur la Table 3. Etant donné que la méthode de synthèse SGNH permet de mélanger intimement des oxydes, une calcination à une température inférieure ou égale à 600°C des matériaux devrait donner lieu à des solides amorphes.

Table 3 : Températures de cristallisation d'oxydes mixtes amorphes

Oxyde mixte	%at. (M/(Si+M)x100)	Méthode de synthèse	$T°_{cristallisation}$ (°C)
WO_3-SiO_2	0,3	Sol-gel (aerogel)	600 [105]
	0,3	Sol-gel (xérogel)	>700 [105]
TiO_2-SiO_2	11,5	SGHN	1000 [44]
	20	Sol-gel	600 [106]
ZrO_2-SiO_2	5-50	Sol-gel	700 [104]
Nb_2O_5-SiO_2	Jusqu'à 19	Sol-gel	600 [56]
Ta_2O_5-SiO_2	5	Sol-gel	> 600 [107]

Il s'agira donc de vérifier expérimentalement le caractère amorphe des oxydes préparés dans ce projet.

4.2 Réactivité des oxydes purs et oxydes mixtes

La Table 4 ci-dessous répertorie la réactivité des oxydes purs mais également binaires étudiés ainsi que les méthodes d'analyse associées figurant dans la littérature. Ce tableau permet d'avoir un aperçu global de la chimie de surface des solides et de constater qu'ils montrent un intérêt certain pour la conversion de composés biosourcés. En effet, tous les oxydes mixtes considérés montrent des propriétés acides et les oxydes ZrO_2-SiO_2, Ta_2O_5-SiO_2 et MgO-SiO_2 montrent des propriétés basiques. Chacun des oxydes mixtes a montré des performances intéressantes pour la conversion de composés biosourcés ou du moins pour des réactions de déshydratation des alcools (élimination de l'oxygène). Dans la section suivante, des précisions particulières à chaque oxyde de métal pur et mixte sont mentionnées.

Table 4 : Réactivité des oxydes purs et oxydes mixtes WO_3-SiO_2, TiO_2-SiO_2, Nb_2O_5-SiO_2, Ta_2O_5-SiO_2, ZrO_2-SiO_2 et MgO-SiO_2, les méthodes d'analyses se trouvent entre parenthèse dans le tableau et avec les nomenclatures suivantes : désorption programmée en température d'ammoniac (TPD-NH_3) et de CO_2 (TPD-CO_2), adsorption suivie par infrarouge de pyridine (py-FTIR), de CO_2 (CO_2-FTIR) et de chloroforme deutéré ($CDCl_3$-FTIR)

	Acidité	Basicité	Réaction catalytique
WO_3			-Déshydratation du glucose en HMF ($WO_3.H_2O$) [108]
WO_3-SiO_2	-Sites acides de forces faible et moyenne (1,4-6 %at. W, SGNH), (TPD-NH_3) [95]		-Conversion de xylane en furfural [109]
TiO_2		- Sites basiques ($CDCl_3$-FTIR) [70]	-Activité en photocatalyse pour la dégradation de composés organiques [110]
TiO_2-SiO_2	-Sites acides de force faible (TPD-NH_3 [111])		-Déshydratation d'alcools [7]
ZrO_2	- Acidité de L. (TPD-NH_3 et py-FTIR) [40]	-Sites basiques faibles (TPD-CO_2) [112] - Sites basiques ($CDCl_3$-FTIR) [70]	-Décomposition de goudrons de gazéification de la biomasse [113]
ZrO_2-SiO_2	- Sites acides plus forts que la zircone pure (TPD-NH_3) [112] -Sites acides de L. et de B.*(TPD-NH_3 et py-FTIR) [40]	-Sites basiques faibles (TPD-CO_2) [112]	-Déshydratation d'isopropanol [11] -MPVO** [12] -MPV** [13] -Déshydratation du fructose en 5-HMF [8] -Estérification [9, 10]
Nb_2O_5	-Acidité de L. [114, 115], acidité augmente en présence d'eau (analyse non précisée) -Acidité de B. forte pour le Nb_2O_5 hydraté (Indicateur de Hamett)[114]		-Déshydratation d'alcools [114]
Nb_2O_5-SiO_2	-Acidité forte (titration avec phénylethylamine)[16]	-Basicité de B. (CO_2-FTIR) [55]	-Condensation d'aldols [15] -Déshydratation du fructose [16]
Ta_2O_5	-Acidité de L. [18] acidité augmente en présence d'eau (analyse non précisée) -Acidité de B. forte pour le Ta_2O_5 hydraté [64, 116] (analyse non précisée)		-Déshydratation du fructose [116] -Conversion d'éthanol en butadiène [17]
Ta_2O_5-SiO_2	-Acidité moyenne (TPD-NH_3) [18] -Acidité de L. et B. (py-FTIR) [18]	-Basicité de B. ($CDCl_3$-FTIR) [107]	-Conversion éthanol en butadiène [17] -Déshydratation d'alcool [18]
MgO		-Basicité (TPD-CO_2) [117]	-Dépolymérisation de lignine [118] -Trans-estérification [119, 120]
MgO-SiO_2	-Acidité de L. (TPD-NH_3 et py-FTIR) [14]	-Basicité (TPD-CO_2) [14]	-Déshydratation d'alcools [14] -Conversion d'éthanol en butadiène [33, 121, 122]

***Sur ce tableau, le type d'acidité ou de basicité sont écris avec un L. pour Lewis et avec un B. pour Brønsted, **MPV et MPVO : Mécanismes de Meerwein–Ponndorf–Verley (sens réduction) et Oppenauer (sens oxydation), il met en jeu un transfert d'hydrogène entre une fonction alcool et une fonction carbonyle**

4.2.1.1 L'oxyde mixte WO_3-SiO_2

L'oxyde de tungstène est très largement étudié comme catalyseur oxydant pour la dégradation de composés organiques et pour ses propriétés photocatalytiques [123]. Les clusters de WO_x dispersés sur un support sont des catalyseurs stables et actifs pour l'isomérisation, la déshydratation et les réactions de craquage [124]. De plus, la forme hydratée de l'oxyde de tungstène $WO_3.H_2O$ (en anglais

« tungstite ») est un catalyseur prometteur pour la déshydratation du glucose en HMF. Il est d'autant plus efficace s'il est dopé avec du Nb [108]. L'oxyde de tungstène supporté sur l'oxyde ZrO_2 catalyse aussi efficacement l'estérification de l'acide palmitique [125].

Bhaumik *et al.* [6] ont synthétisé un oxyde mixte WO_3-SiO_2 par sol-gel contenant 3%at. W. Il se montre efficace pour la conversion directe de biomasse lignocellulosique en furfural. Maksasithorn *et al.* [95] préparent cet oxyde mixte par SGNH, il est un catalyseur performant pour la métathèse d'alcènes. Les propriétés acides et réductrices de cet oxyde mixte dépendent grandement de la structure des composés tungstiques dans le catalyseur et donc de la méthode de synthèse. En effet, pour une même composition molaire, un échantillon mis au point par imprégnation et présentant des phases de WO_3 cristallin montre des propriétés réductrices par H_2-TPR, tandis que son équivalent synthétisé par SGNH totalement amorphe n'a pas de propriétés réductrices [95]. Lwin *et al.* [126] montrent également que les nanoparticules de WO_3 polytungstiques, ont tendance à développer de l'acidité de Brønsted qui sont actives et stables pour des réactions de déshydratation [127]. Lwin *et al.* [126] montrent également que les atomes de W isolés dans la silice donnent majoritairement lieu à des sites acides de Lewis.

4.2.1.2 L'oxyde mixte TiO_2-SiO_2

Le dioxyde de titane est un solide largement reconnu pour son utilité en photocatalyse notamment pour la dégradation de composés organiques [110]. Les oxydes mixtes TiO_2-SiO_2 présentent d'excellentes propriétés catalytiques pour des réactions d'oxydation avec des peroxydes [63]. Ce sont également des catalyseurs acides capables de déshydrater des alcools [7].

4.2.1.3 L'oxyde mixte ZrO_2-SiO_2

Les oxydes mixtes ZrO_2-SiO_2 sont intéressants du point de vue de la stabilité chimique (bonne résistance à la corrosion alcaline [40]), de la résistance mécanique et thermique [104]. Ils sont typiquement utilisés dans des réactions telles que la déshydratation catalytique d'alcools ou l'isomérisation d'alcènes [128].

Il a été mis en évidence que la zircone dispose de sites acides et basiques de Lewis et de Brønsted. En effet, ses hydroxyles présents en surface sont amphotères [112]. D'autre part, la basicité de Lewis provient des espèces O^{2-} et l'acidité de Lewis provient des espèces Zr^{4+}, formant ainsi des paires acide-base [112]. Tanabe *et al.* ont effectué une review sur la catalyse bifonctionnelle du ZrO_2 et de ses oxydes mixtes [128].

Kuo-Tseng *et al.* [129] mettent en évidence que l'oxyde mixte TiO_2-ZrO_2 est un catalyseur bifonctionnel capable d'effectuer des mécanismes concertés et interprètent les mécanismes pour plusieurs réactions comme l'estérification, la deshydratation, etc.

4.2.1.4 L'oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2

Ce n'est que très récemment, entre les années 1970 et 1980, que l'intérêt de l'élément Ta pour la catalyse hétérogène a été mis en évidence. Plusieurs exemples ont prouvé que l'oxyde de Ta améliore l'activité catalytique, la sélectivité et prolonge la durée de vie des matériaux lorsqu'il est

ajouté en faible quantité sur des catalyseurs connus [130]. L'oxyde de Ta se caractérise par une forte acidité, particulièrement sous sa forme amorphe [130] et son acidité augmente avec l'humidité comme pour l'oxyde Nb_2O_5 (détaillé dans la section 4.2.1.6 ci-dessous, p.37) [116]. De la même façon, l'oxyde présente de l'acidité de Lewis en absence d'eau et l'acidité de Brønsted apparaît lorsque les atomes de Ta présents en surface interagissent avec des molécules d'eau [116]. L'oxyde de Ta s'est d'ailleurs montré efficace pour la déshydratation du fructose [116].

Baltès *et al.* [64] montrent que le Ta isolé dans la silice prend une conformation tétraédrique (liaisons $O=Ta-(O-Si)_3$, mises en évidence par EXAFS [64]), donnant principalement lieu à des sites acides de Lewis (déterminé par py-FTIR), tandis que les zones de Ta_2O_5 polymériques présentes sur la silice donnent majoritairement lieu à des sites acides de Brønsted (déterminé par py-FTIR). L'oxyde de Ta supporté sur de la silice mésoporeuse s'avère être un catalyseur très prometteur pour la conversion d'éthanol en butadiène [17].

4.2.1.5 L'oxyde mixte $MgO-SiO_2$

L'oxyde MgO est un solide essentiellement basique [131]. Il existe peu d'exemples de solides $MgO-SiO_2$ synthétisés par sol-gel appliqués à la catalyse dans la littérature. Cavani *et al.* [122] ont mis au point des oxydes mixtes $MgO-SiO_2$ par sol-gel et Angelici *et al.* [33] ont synthétisé ces matériaux par imprégnation humide et co-précipitation. Enfin, Rastegari *et al.* [132] ont synthétisé des oxydes $MgO-SiO_2$ par SGNH par la voie alcool mais ont rencontré des difficultés à réaliser l'étape de condensation des composés silicés et donc un faible degré de réticulation de la silice dans le solide final est observé. L'association de ces deux oxydes s'avère, par un effet de synergie de différents sites actifs, particulièrement prometteuse pour la conversion d'éthanol en butadiène par la réaction de Lebedev [33, 121, 122].

4.2.1.6 L'oxyde mixte $Nb_2O_5-SiO_2$

Ce système a fait l'objet d'une étude plus approfondie que les autres oxydes mixtes. En effet, de par leur stabilité en conditions hydrothermales et leur réactivité particulièrement intéressante, les solides contenant du Nb sont particulièrement prometteurs pour la conversion de composés biosourcés. La réactivité des oxydes de Nb et de leurs dérivés peut être modifiée *via* leur taux d'hydratation, et donc de l'atmosphère ou des traitements hydrothermaux auxquels les solides sont exposés. Cette section tente de rendre compte en détail des données de la littérature concernant la réactivité de l'oxyde de Nb pur, de l'oxyde mixte $Nb_2O_5-SiO_2$ ainsi que l'évolution de cette réactivité au contact de l'eau.

4.2.1.6.1 L'oxyde de Nb

L'oxyde Nb_2O_5 est un matériau présentant des propriétés atypiques par rapport aux autres oxydes de métaux de transition. En effet, contrairement à la plupart des oxydes qui perdent leur réactivité dans les milieux humides [133], l'acidité du Nb_2O_5 augmente fortement en présence d'eau [114, 130, 133]. De plus, il se montre fortement actif, sélectif et stable en tant que catalyseur vis-à-vis de certaines réactions chimiques pour lesquelles l'eau joue le rôle de solvant et/ou réactifs et/ou produits de la réaction [134].

Ce solide présente des propriétés acides, principalement de Lewis (Nb=O). Au contact de l'eau, des sites acides de Brønsted (Nb-OH) et des ions oxoniums (H_3O^+) apparaissent, augmentant ainsi la quantité et la force des sites acides [114]. La surface de l'oxyde de Nb peut adsorber plus de 5,3 molécules d'eau par site acide de Brønsted [114]. De plus, Nakajima *et al.* [34] observent que les sites acides de Lewis NbO_4 de l'oxyde Nb_2O_5 forment des adduits NbO_4-H_2O en présence d'eau, donnant lieu à des sites acides de Brønsted mais qu'une partie des adduits peut néanmoins exprimer ses propriétés acides de Lewis. L'oxyde Nb_2O_5 fortement hydraté est appelé acide niobique [134].

L'acide niobique, dispose donc d'une très forte acidité, principalement de Brønsted [134]. Si ce dernier est chauffé et déshydraté, on obtient de l'oxyde de Nb. Le traitement thermique provoque la désorption des molécules d'eau présentes sur le matériau et donc une diminution de l'acidité [130]. Le type et la force d'acidité de ces sites sont donc modulables *via* le taux d'hydratation du solide.

Jehng et Wachs [135] ont étudié l'acidité de l'oxyde de Nb par spectroscopie Raman et Py-FTIR et démontrent que les sites NbO_6 avec une haute distorsion donnent lieu à des sites acides de Lewis Nb=O (bande à 850-1000 cm^{-1} en spectroscopie Raman), tandis que les sites NbO_6, NbO_7 et NbO_8 avec une faible distorsion sont associés à des sites acides de Brønsted Nb-OH (bandes à 500-700 cm^{-1} en spectroscopie Raman).

L'oxyde de Nb présente donc trois types de sites acides : des sites acides de Lewis (Nb=O) [114, 135], de Brønsted (Nb-OH) [114, 135] et des ions oxoniums (H_3O^+)[114]. La distribution entre ces sites peut être modulée *via* le taux d'hydratation du solide, qui dépend à la fois de la méthode de préparation du solide et de l'atmosphère à laquelle l'oxyde est exposé, mais ce phénomène n'est décrit que partiellement dans la littérature.

Des catalyseurs contenant du Nb sont particulièrement efficaces pour des réactions d'estérification d'éthanol avec de l'acide acétique (sélectivité de 100 %), de déshydratation pour la synthèse de méthyl tert butyl éther (MTBE) ou de 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF), de condensation, d'alkylation et de photocatalyse [133]. Sa réactivité et sa stabilité en milieu aqueux en font un matériau de choix pour la conversion de composés biosourcés hautement oxygénés.

De plus, l'ajout de petite quantités de Nb sur des catalyseurs usuels utilisés en pétrochimie permet d'augmenter leur activité, de modifier les sélectivités et améliore leur stabilité, prolongeant ainsi la durée de leur utilisation [133]. Ce composé, en améliorant des catalyseurs déjà existants, peut rendre les procédés plus durables et permettre de transposer des catalyseurs classiques connus à des milieux oxygénés.

4.2.1.6.2 L'oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2

Plusieurs exemples d'oxydes mixtes de Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par imprégnation [114, 133] et sol-gel hydrolytique [16, 101, 114, 136-138] figurent dans la littérature. Ils constituent de bons catalyseurs pour des réactions d'hydratation [133], de déshydratation [16, 133], de condensation [133] et d'époxidation [139]. Cet oxyde mixte a montré des propriétés principalement acides de Lewis et de Brønsted [114, 133]. Par ailleurs, plusieurs travaux montrent que le Nb améliore la stabilité hydrothermale de matériaux siliciques [67].

Selon la méthode de synthèse employée, l'oxyde de Nb dispersé dans la silice peut se trouver sous deux types de configurations : sous forme d'atomes de Nb isolés dans la silice et sous forme d'agrégats de Nb_2O_5 de dispersés dans/sur la silice. Les atomes de Nb isolés dans la silice peuvent être identifiés par spectroscopie Raman (bande 790-830 cm^{-1} [114]) et UV-Vis [50, 140].

L'acidité de l'oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 semble évoluer au contact de l'eau en suivant les tendances identifiées pour l'oxyde Nb_2O_5 pur.

En conditions anhydres, ce solide semble disposer principalement de sites acides de Lewis. En effet, Gao *et al.* [140] mettent en évidence que les atomes de Nb isolés en surface de la silice donnent lieu à des sites acides de Lewis de force faible par oxydation du méthanol. Nowak [141] met en évidence que ces mêmes matériaux possèdent des sites Nb^+ acides de Lewis et de NbO^- oxydants par adsorption de NO analysée par FTIR (NO-FTIR). Ziolek [101] précise que les électrons ne sont pas concentrés sur l'oxygène issu de la fonction hydroxyde, mais sur l'ensemble des atomes d'oxygène qui entourent le Nb. Par modélisation à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (« Density Functional Theory » : DFT) sur des zéolithes contenant du Nb dispersé dans un réseau silicique, des paires acide-base sont prédits en conditions anhydres [142], rejoignant la thèse de Nowak [141] et de Ziolek [101].

En conditions hydratées, pour le Nb isolé dans la silice sur des zéolithes substituées, il y aurait compétition entre les sites Nb-OH et Nb=O [142]. La présence de sites Nb=O···H_2O et Nb–OH···H_2O métastables est fortement probable [142]. Aucune étude mentionnant le type d'acidité résultant de ces sites n'a été trouvée dans la littérature. Nous supposons que les configurations Nb-OH donnent lieu à des sites acides de Brønsted et les configurations Nb=O à des sites acides de Lewis. La coordination d'une molécule d'eau sur les sites Nb=O···H_2O et Nb–OH···H_2O modifie potentiellement le type et la force d'acidité des sites, en donnant éventuellement lieu à des ions oxoniums, comme pour l'oxyde Nb_2O_5 pur.

L'analyse en UV-Vis permet de distinguer lorsqu'un atome de Nb isolé dans la silice est anhydre ou hydraté. En atmosphère anhydre, les cations Nb isolés dans la silice ont la coordinance NbO_4 [50, 140]. En atmosphère humide la coordinance évolue à NbO_6 suite à l'adsorption et à la coordination d'une molécule d'eau [140].

Concernant la basicité de tels oxydes mixtes, Boffa *et al.* [55] constatent par CO_2-FTIR que du CO_2 est fortement adsorbé sur des groupements hydroxyles à la surface de membranes d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2. Ils présument que ces molécules sont adsorbées sur les groupements hydroxyles directement liés au Nb, mettant en évidence de la basicité de Brønsted. La présence de paires acide-base a été évoquée ci-dessus [101, 141, 142], notamment l'existence d'une charge négative répartie sur plusieurs atomes d'oxygène en conditions anhydres tel que décrit par Nowak [141].

5 Choix expérimentaux pour la thèse

Sur base de cette étude bibliographique, les choix expérimentaux effectués pour la thèse sont expliqués par catégorie ci-dessous.

Concernant la **synthèse des oxydes mixtes**, les **formulations** choisies se sont portées sur de la **silice dopée**, la silice étant très abondante. Les oxydes dopants sont choisis car ils ont des propriétés acides mais aussi basiques pour certains. De plus, les oxydes **ZrO_2**, **TiO_2** et **Nb_2O_5** sont particulièrement résistants en conditions hydrothermales [4]. Les oxydes mixtes associant la silice à chacun de ces oxydes de métaux ont fait leur preuve pour des procédés de conversion de composés biosourcés. Ainsi, les oxydes **MgO-SiO_2** et **Ta_2O_5-SiO_2** sont particulièrement prometteurs pour la conversion d'éthanol en butadiène, le **WO_3-SiO_2** pour la conversion de xylane en furfural [6] et plusieurs catalyseurs contenant du Nb sont performants pour des réactions d'estérification, de déshydratation et de condensation [133]. Le Nb se montre également efficace pour améliorer la stabilité hydrothermale de différents matériaux catalytiques [4]. Cet élément dopant particulièrement prometteur a donc été inclut dans chacun des oxydes mixtes ternaires. La teneur en éléments dopants de 4,6%at. (définition p.43) a été choisie afin de comparer l'oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH a un échantillon de référence synthétisés par sol-gel hydrolytique contenant cette composition chimique. Les autres oxydes mixtes contiennent la même teneur en éléments dopants afin d'évaluer l'impact de la nature de l'hétéroatome dans la silice pour une même quantité d'atomes.

La méthode de **synthèse SGNH par voie éther** est la plus étudiée à l'heure actuelle et des oxydes mixtes tels que le TiO_2-SiO_2, WO_3-SiO_2 et le ZrO_2-SiO_2 ont déjà été synthétisés avec succès dans ces conditions [22]. Elle est donc choisie pour cette étude. Dans un premier temps, nous avons fait le choix de ne pas exposer les gels humides à l'air ambiant car les chlorures sont susceptibles de réagir avec l'eau et l'oxygène présents dans l'air. Ils ne sont pas lavés pour éviter d'introduire un facteur de variation des propriétés des matériaux. La calcination des gels séchés est effectuée à 600°C sous flux d'air sec pour évacuer l'entièreté des résidus organiques de la surface. Certaines de ces conditions ont été modifiées pour les oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2 (Chapitre 4) et Ta_2O_5-SiO_2 (Chapitre 5).

Concernant les caractérisations des solides, la **texture** est investiguée par **physisorption d'azote** (phy-N_2) et la **structure par DRX**. Les **compositions chimiques** des oxydes mixtes sont investiguées par spectroscopie photoélectronique X (« X-ray photoelectron spectroscopy » : XPS) **et** spectroscopie à plasma à couplage inductif (« Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy » : ICP-AES). Pour étudier l'**homogénéité**, la stratégie utilisée vise à recouper les différentes méthodes d'analyses citées dans cette étude bibliographique afin de **définir des tendances en termes de degré d'homogénéité des oxydes mixtes**. La **MET-EDS** permet d'identifier un **degré d'homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique des oxydes mixtes** (définition p.15). **L'ATR-FTIR** donne une **indication de l'existence de liaisons Si-O-M** et permet de différencier le degré d'homogénéité entre différents oxydes mixtes de compositions proches. Enfin, l'analyse par **ToF-SIMS** a été utilisée pour différentier la **proportion des liaisons Nb-O-Si** en surface de différents oxydes mixtes contenant du Nb.

Pour mesurer l'**acidité**, deux molécules sondes basiques très couramment utilisées sont choisies, le NH_3 qui est une base forte « dure » et le CO qui est une base faible « molle » [73]. Ces deux molécules sondes de différents types vont permettre de représenter l'acidité de surface des solides de façon détaillée et leurs petites tailles permettent de sonder les sites acides situés dans des mésopores et des micropores [73]. Les analyses effectuées sont la désorption en température programmée de NH_3 (« Temperature Programmed Desporption » : **TPD-NH_3**) et l'adsorption de CO à froid suivie par IR (**CO-FTIR**). La **basicité** est mesurée par **TPD-CO_2** et **CO_2-FTIR**.

Le test catalytique molécules modèles mettant en jeu la **conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone** permet de donner un aperçu des performances et la stabilité des catalyseurs en conditions réelles pour des réactions de déshydratation et de transfert d'hydrogène en phase gaz. Ces réactions interviennent largement dans des procédés de valorisation des composés biosourcés. Ce test catalytique permet aussi de mettre en évidence la présence de sites acides de Lewis et/ou de paires acide-base qui catalysent le transfert d'hydrogène.

La **stabilité en conditions hydrothermales** est investiguée *via* une **calcination durant 7 h sous flux d'air humide (50%at. H_2O) à 400°C** à pression atmosphérique. Ces conditions correspondent à plusieurs procédés de conversion de composés biosourcés notamment le reformage en phase gaz.

Le chapitre suivant décrit en détail les conditions de chacune de ces expériences.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

1 Synthèse SGNH

Tel que vu dans l'introduction, pour certains oxydes mixtes, les protocoles de synthèses ont été adaptés de façon à améliorer le degré d'homogénéité des oxydes mixtes ou afin d'étudier l'impact des paramètres de synthèse sur les propriétés des matériaux. Les différents protocoles employés au cours de cette thèse sont décrits ci-dessous et seront mentionnés dans les chapitres suivants.

PROTOCOLE N°1

Le Protocole n°1 est inspiré de l'étude de Debecker *et al.* [62]. Il est schématisé en Figure 6. Les quantités de précurseurs chlorés de Si et de M (Nb, Ta, W, Zr, Ti et Mg) ont été calculées de façon à synthétiser 3,5 g d'oxyde mixte contenant 4,6%at. M ou 20%at. M. Ces pourcentages sont calculés selon la formule suivante :

- pour les oxydes mixtes binaires

$$\%\ at.M = \frac{n_M}{n_M + n_{Si}} \times 100$$

- pour les oxydes mixtes ternaires

$$\%\ at.M = \frac{n_{M1\ ou\ M2}}{n_{M1} + n_{M2} + n_{Si}} \times 100$$

La quantité de donneur d'oxygène (diisopopyléther) est calculée à partir de la quantité de précurseurs, de façon à apporter le nombre de mol d'oxygène nécessaire à la formation de l'oxyde mixte dans les conditions stœchiométriques.

Le protocole comporte les étapes suivantes :

Etape n°1 : Mélange des réactifs

Dans une boîte à gant, les chlorures de métaux sont solubilisés ou dispersés dans 23 ml de dichlorométhane (CH_2Cl_2) (teneur en H_2O < 15 ppm), le milieu étant brièvement agité à l'aide d'une spatule. Le $SiCl_4$ est ajouté, puis le diisopopyléther ($^{i}Pr_2O$) (teneur en H_2O < 15 ppm). Cette solution constitue le **mélange réactionnel** de la synthèse.

Etape n°2 : Autoclavage

Après transvasement sous inerte dans un autoclave de 100 ml, le mélange est chauffé sous pression autogène durant 4 jours à 110°C. Lors de cette étape, les réactions successives d'étherolyse et de condensation des précurseurs aboutissent à la formation d'un **gel humide.** Il s'agit d'un réseau oxyde tridimensionnel gonflé de solvants et de sous-produits des réactions.

Etape n°3 : Séchage des gels

Le gel humide formé n'est pas exposé à l'atmosphère ambiante. Il est séché sous vide à température ambiante pendant 1 h, puis sous vide à 120°C pendant 4 h. La poudre obtenue (réseau d'oxyde contenant des résidus chlorés et organiques) forme le **gel séché**.

Etape n°4 : Calcination

Le gel séché est calciné à 600°C pendant 5 h avec une rampe de 10°C/min sous flux d'air sec en lit traversé pour évacuer les résidus organiques et chlorés et donner lieu à **l'oxyde**.

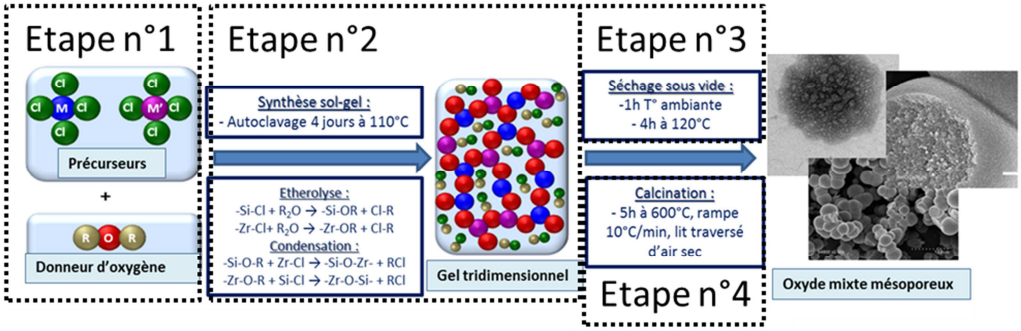

Figure 6 : Conditions de synthèse des oxydes mixtes par Sol-Gel Non-Hydrolytique pour le Protocole n°1

Références des produits chimiques utilisés :

- CH_2Cl_2 : VWR, Hypersolv Chromanorm, 100 %,
- $^{i}Pr_2O$: Acros Organic, for analysis, stabilized N_2-flushed,
- $NbCl_5$: Sigma Aldrich, anhydrous, purity > 99,9 %,
- $TaCl_5$: Sigma Aldrich, anhydrous, purity > 99,99 %,
- WCl_6 : Acros Organic, 98 %,
- $ZrCl_4$: Sigma Aldrich, anhydrous, purity > 99,99 %,
- $SiCl_4$: Acros Organic, purity > 99,8 %,
- $TiCl_4$: Acros Organic 99,9 %,
- $MgCl_2$: Alfa Aesar 99,9% Ultra-dry.

Séchage des composés organiques

L'éther et les solvants organiques sont séchés à reflux pendant 4 h sur agent séchant ($Na_{(s)}$ – Sigma Aldrich > 99% - et benzophénone -Sigma Aldrich, Reagent plus, 99 %- pour $^{i}Pr_2O$. P_2O_5 -Acros organic, 98 %, extra pure - pour CH_2Cl_2), distillés, transvasés et conservés en milieu anhydre à l'aide d'une rampe à vide *via* la méthode Schlenk. Les solvants sont stockés en ballon, séchés sur tamis moléculaire 4 Å (Sigma Aldrich, beads 4-8 mesh) activé durant 12 h à 200°C. Leur teneur en H_2O est garantie < 15 ppm d'eau, dosée grâce à un appareil Karl-Fisher (Metrohm 899 coulometer).

Références autoclaves : autoclave en inox muni d'un revêtement en Teflon, volume intérieur 100 ml TOP INDUSTRIES -120 bar – 200°C, Réf. : 2148 2000.

Référence boite à gant : Labstar Mbraun, teneur H_2O < 15 ppm.

Quantités de réactifs engagés : voir Table 5.

Table 5 : Quantités de réactifs engagées pour les échantillons synthétisés avec le Protocole n°1

Oxyde mixte	Nomenclature	Masse précurseur de métal (g)	Masse $SiCl_4$ (g)	Masse $^{i}Pr_2O$ (g)	Volume CH_2Cl_2 (ml)
ZrO_2-SiO_2	ZrSi-P1	$ZrCl_4$: 0,5880	9,3592	11,3200	23,3
TiO_2-SiO_2	TiSi-P1	$TiCl_4$: 0,5289	9,3842	11,7420	23,3
Nb_2O_5-SiO_2	NbSi-P1	$NbCl_5$: 0,6745	9,0920	11,3064	23,3
WO_3-SiO_2	WSi-P1	WCl_3 : 0,9415	8,5255	10,6115	23,3
Ta_2O_5-SiO_2	TaSi-P1	$TaCl_5$: 0,8475	8,5120	10,5900	23,3
ZrO_2-SiO_2	Zr20Si-P1	$ZrCl_4$: 2,6446	6,0897	9,3727	23,3

PROTOCOLE N°2

Ce protocole se réfère à la synthèse un oxyde MgO-SiO_2 portant la nomenclature MgSi-P2 mentionné dans le Chapitre 3 (p.64). Ce protocole particulier a été mis au point car le précurseur chloré de Mg commercial est insoluble dans le milieu réactionnel de synthèse SGNH. Cette non-solubilité a été attribuée à la présence d'impuretés et/ou à la passivation du $MgCl_2$ ultra-dry sous forme de cristaux en présence de traces d'eau. Le $MgCl_2$ ne peut donc pas être utilisé directement selon le Protocole n°1. Il est donc synthétisé in situ en atmosphère inerte et ajouté directement au milieu réactionnel.

Ce protocole de synthèse a été réalisé dans les laboratoires de l'Institut Charles Gerhardt de l'Université de Montpellier par Karim Bouchmella.

Synthèse du $MgCl_2$:

0,145 g de Mg(s) sont introduits dans un ballon contenant 2 ml de THF et chauffés à reflux. Puis quelques gouttes d'$EtBr_2$, quelques gouttes d'$EtCl_2$ (0,4 g) et 6 ml de THF sont ajoutés. Le milieu est chauffé à reflux. Le Mg(s) est introduit en excès afin d'améliorer le rendement de la réaction. Afin de séparer $MgCl_2$ formé du Mg(s) résiduel, la solution est transférée *via* une canule dans un Schlenk. Le THF est évaporé mais pas à sec afin de pouvoir re-disperser les sels dans le diisopropyléther.

L'étape n°1 de mélange des réactifs et l'étape n°2 d'autoclavage sont effectuées tels que décrits par le Protocole n°1.

Néanmoins, les étapes suivantes diffèrent :

Etape n°3 : le gel humide formé est lavé en atmosphère ambiante, sur un fritté avec du dichlorométhane, il est ensuite séché sous vide à température ambiante pendant 1 h, puis sous vide à 120°C pendant 4 h.

Etape n°4 : le gel séché obtenu est calciné à 550°C pendant 5 h avec une rampe de 10°C/min en four à moufle sous air statique.

PROTOCOLE N°3

Ce protocole a été mis en œuvre pour synthétiser une silice pure par la voie SGNH.

Le protocole de synthèse a été effectué à l'identique du Protocole n°1. Seule la composition du milieu réactionnel varie. Il est composé selon le mélange de réactifs figurant en Table 6.

Table 6 : Quantités de réactifs engagées pour l'échantillon synthétisé avec le Protocole n°3

Oxyde mixte	Nomenclature	Masse précurseur de métal (g)	Masse $SiCl_4$ (g)	Masse $^{i}Pr_2O$ (g)	Volume CH_2Cl_2 (mL)
SiO_2	SiO_2	$AlCl_3$: 0,0105	9,8760	11,9127	23,3

PROTOCOLE N°4

Ce protocole a été employé pour synthétiser un oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 pour lequel l'intégralité de $NbCl_5$ introduit dans le milieu réactionnel est solubilisée à la température ambiante avant que le mélange soit chauffé sous pression autogène.

Ce protocole diffère du Protocole n°1 uniquement au niveau des étapes suivantes.

Etape n°1 : lors du mélange des réactifs dans la boîte à gant, en plus de la quantité de diisopropyléther calculée de façon à apporter le nombre de moles d'oxygène nécessaire à la formation de l'oxyde mixte dans les conditions stœchiométriques (soit 15,7 ml), un excès de 6 % volumique par rapport à cette quantité (soit un volume total de diisopropyléther de 16,7 ml), est ajouté. Le milieu réactionnel est conservé dans un flacon fermé durant 15 h. Au bout de ce délai, une solution claire est obtenue. Le reste du protocole correspond à ce qui est décrit dans le Protocole n°1. Les quantités de réactifs figurent en Table 7.

Table 7 : Quantités de réactifs engagées pour l'échantillon synthétisé avec le Protocole n°4

Oxyde mixte	Nomenclature	Masse précurseur de métal (g)	Masse $SiCl_4$ (g)	Masse $^{i}Pr_2O$ (g)	Volume CH_2Cl_2 (mL)
Nb_2O_5-SiO_2	NbSi-P4	$NbCl_5$: 0,6873	9,0078	12,1087	23,3
Nb_2O_5-SiO_2	NbSi-P4-450 NbSi-P4-500 NbSi-P4-550 NbSi-P4-600	$NbCl_5$: 0,6324	9,2546	12,2145	23,3
Nb_2O_5-WO_3-SiO_2	NbWSi-P4	$NbCl_5$: 0,3287 WCl_3 : 0,4837	8,5709	11,2192	23,3
Nb_2O_5-TiO_2-SiO_2	NbTiSi-P4	$NbCl_5$: 0,3559 $TiCl_4$: 0,3333	9,2788	11,7036	23,3
Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2	NbZrSi-P4	$NbCl_5$: 0,3427 $ZrCl_4$: 0,2926	9,0724	11,5985	23,3
Nb_2O_5-SiO_2	Nb20Si-P4	$NbCl_5$: 2,8486	6,2183	9,5995	23,3
Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2	NbZr20Si-P4	$NbCl_5$: 1,4802 $ZrCl_4$: 1,2746	6,2816	9,7568	23,3

PROTOCOLE N°5

Ce protocole s'inspire du Protocole n°4. Le mélange réactionnel est formulé de façon à produire un oxyde mixte contenant 3,1%at. Nb avec un excès de 6 % de diisopropyléther (quantités de réactifs en Table 8) et solubilisé une nuit à température ambiante. Le gel humide résultant de l'autoclavage est divisé en 3 fractions qui subissent chacune un traitement différent pour éliminer la phase organique :

- pas de lavage (Protocole n°5, P5-NL pour « non lavé »),
- lavage en atmosphère ambiante : le gel est lavé dans un ballon avec 150 ml de dichlorométhane sous agitation magnétique durant 15 minutes en atmosphère ambiante, puis filtré sur fritté, il est lavé à trois reprises (Protocole n°5, P5-AMB),
- lavage en atmosphère anhydre : le gel est lavé dans un ballon avec 150 ml de dichlorométhane séché (teneur en H_2O < 15 ppm) sous agitation magnétique durant 15

minutes en atmosphère inerte, puis filtré sur fritté. Il est lavé à trois reprises (Protocole n°5, P5-ANH),

puis les trois échantillons portant respectivement les nomenclatures NbSi-P5-NL, NbSi-P5-AMB et NbSi-P5-ANH sont séchés comme pour le Protocole n°4 sous vide à température ambiante pendant 1 h et à 120°C pendant 4 h. Enfin, l'étape n°4 de calcination est effectuée à 500°C sous flux d'air sec.

Table 8 : Quantités de réactifs engagées pour les échantillons synthétisés avec le Protocole n°5

Oxyde mixte	Nomenclature	Masse précurseur de métal (g)	Masse $SiCl_4$ (g)	Masse $^{i}Pr_2O$ (g)	Volume CH_2Cl_2 (mL)
Nb_2O_5-SiO_2	NbSi-P5-NL NbSi-P5-AMB NbSi-P5-ANH	$NbCl_5$: 0,4857	9,4040	12,2920	23,3

PROTOCOLE N°6

Ce protocole diffère du Protocole n°1 uniquement au niveau des étapes suivantes (quantités de réactifs en Table 10).

Etape n°3 : le gel humide formé est lavé sur fritté en atmosphère ambiante avec du dichlorométhane à trois reprises. Il est séché sous vide à température ambiante pendant 1 h, puis sous vide à 120°C pendant 4h.

Etape n°4 : le gel séché est calciné à 500°C pendant 5 h avec une rampe de 10°C/min sous air statique en four à moufle.

Table 9 : Quantités de réactifs engagées pour l'échantillon synthétisé avec le Protocole n°6

Oxyde mixte	Nomenclature	Masse précurseur de métal (g)	Masse $SiCl_4$ (g)	Masse $^{i}Pr_2O$ (g)	Volume CH_2Cl_2 (mL)
Nb_2O_5-SiO_2	NbSi-P6 NbSi-SGNH	$NbCl_5$: 0,6922	8,9479	11,3861	23,3

PROTOCOLE N°7

Ce protocole diffère du Protocole n°1 uniquement au niveau de l'étape suivante (quantités de réactifs en Table 10).

Etape n°4 : le gel séché est calciné à 500°C pendant 5h avec une rampe de 10°C/min sous flux d'air sec en lit traversé.

Table 10 : Quantités de réactifs engagées pour l'échantillon synthétisé avec le Protocole n°7

Oxyde mixte	Nomenclature	Masse précurseur de métal (g)	Masse $SiCl_4$ (g)	Masse $^{i}Pr_2O$ (g)	Volume CH_2Cl_2 (mL)
Nb_2O_5-SiO_2	NbSi-P7	$NbCl_5$: 0,6803	8,9981	11,3954	23,3

PROTOCOLE N°8

Ce protocole diffère du Protocole n°1 uniquement au niveau de l'étape suivante (quantités de réactifs en Table 11).

Etape n°1 : lors du mélange des réactifs, une quantité de méthanol anhydre correspondant à 1ml(MeOH)/1g($TaCl_5$) est ajouté au milieu réactionnel afin de solubiliser l'intégralité du $TaCl_5$.

Table 11 : Quantités de réactifs engagées pour l'échantillon synthétisé avec le Protocole n°8

Oxyde mixte	Nomenclature	Masse précurseur de métal (g)	Masse $SiCl_4$ (g)	Masse $^{i}Pr_2O$ (g)	Volume CH_2Cl_2 (mL)	Masse MeOH (g)
Ta_2O_5-SiO_2	TaSi-P8	$TaCl_5$: 0,8569	8,6032	10,8564	23,3	0,8456

PROTOCOLE N°9

L'oxyde mixte est formulé de façon à contenir 3,2%at. Ta dans la silice. Ce pourcentage est calculé selon la formule citée dans le Protocole n°1 (quantités de réactifs en Table 12).

La quantité de donneur d'oxygène (diisopopyléther) est calculée à partir de la quantité de précurseurs, de façon à apporter le nombre de mol d'oxygène nécessaire à la formation de l'oxyde mixte dans les conditions stœchiométrique. Le volume de diisopropyléther ajouté lors de cette

synthèse correspond au double du volume de diisopropyléther calculé dans les conditions stœchiométriques. Le volume de dichlorométhane est également doublé par rapport au Protocole n°1.

Les étapes suivantes se distinguent du Protocole n°1.

Etape n°1 : dans une boîte à gant, les chlorures de métaux sont solubilisés ou dispersés dans 47 ml de CH_2Cl_2 (teneur en H_2O < 15 ppm). Le milieu a été brièvement agité à l'aide d'une spatule. Le $SiCl_4$ est ajouté, puis le diisopopyléther (teneur en H_2O < 15 ppm).

Etape n°2 : le mélange est divisé en 4 et chauffé sous pression autogène dans des autoclaves de 100 ml durant 4 jours à 50, 80, 110 ou 150°C.

Table 12 : Quantités de réactifs engagées pour l'échantillon synthétisé avec le Protocole n°9

Oxyde mixte	Nomenclatures	Masse précurseur de métal (g)	Masse $SiCl_4$ (g)	Masse $^{i}Pr_2O$ (g)	Masse CH_2Cl_2 (g)
Ta_2O_5-SiO_2	TaSi-P9	$TaCl_5$: 0,6194	9,1170	21,5855	61,5322

PROTOCOLE N°10

Ce protocole diffère du Protocole n°9 uniquement au niveau de l'étape suivante (quantités de réactifs en Table 13).

Etape n°1 : la solution de précurseurs est conservée dans un flacon fermé en atmosphère inerte durant 1 semaine. Au bout de ce délai le milieu réactionnel est filtré (toujours en atmosphère inerte) afin d'évacuer les résidus solides de $TaCl_5$ non solubilisés.

Le reste du protocole correspond à ce qui est décrit dans le Protocole n°8.

Table 13 : Quantités de réactifs engagées pour les échantillons synthétisés avec le Protocole n°10

Oxyde mixte	Nomenclatures	Masse précurseur de métal (g)	Masse $SiCl_4$ (g)	Masse $^{i}Pr_2O$ (g)	Masse CH_2Cl_2 (g)
Ta_2O_5-SiO_2	TaSi-P10 TaSi-P10-80 TaSi-P10-110 TaSi-P10-150	$TaCl_5$: 0,6188	8,9186	21,7968	61,1023

Les principaux paramètres de synthèses clés de l'ensemble des protocoles de synthèses est résumé sur la **Erreur ! Référence non valide pour un signet.**.

Table 14 : Résumé des protocoles de synthèses

Nomenclature	*Etape n°1 : Mélange des réactifs*	*Etape n°2 : Autoclavage*	*Etape n°3 : Séchage des gels*	*Etape n°4 : Calcination*
P1 ZrSi-P1 TiSi-P1 NbSi-P1 WSi-P1 TaSi-P1 Zr20Si-P1	- $^{i}Pr_2O$: proportions stœchiométriques - CH_2Cl_2 : 23 ml - Durée : 30 min	- 110°C	- Pas de lavage - Atmosphère anhydre	- 600°C sous flux d'air sec
P2 MgSi-P2	- Synthèse de $MgCl_2$ in situ - Teneur en Mg initiale inconnue	- 110°C	- Lavage sur fritté en atmosphère ambiante	- 550°C sous air statique ambiant
P3 SiO_2 SGNH	- $^{i}Pr_2O$: proportions stœchiométriques - CH_2Cl_2 : 23 ml - Durée : 30 min - Pas d'élément dopant	- 110°C	- Pas de lavage - Atmosphère anhydre	- 600°C sous flux d'air sec
P4 NbSi-P4 NbWSi-P4 NbTiSi-P4 NbZrSi-P4 Nb20Si-P4 NbZr20Si-P4 NbSi-P4-450 NbSi-P4-500 NbSi-P4-550 NbSi-P4-600	- $^{i}Pr_2O$: excès 6% vol. par rapport aux proportions stœchiométriques - CH_2Cl_2 : 23 ml - Durée : 15 h	- 110°C	- Pas de lavage - Atmosphère anhydre	- 600°C sous flux d'air sec Sauf pour : *NbSi-P4-450* 450°C *NbSi-P4-500* 500°C *NbSi-P4-550* 550°C
P5 NbSi-P5-AMB NbSi-P5-ANH NbSi-P5-NL	- $^{i}Pr_2O$: excès 6% vol. par rapport aux proportions stœchiométriques - CH_2Cl_2 : 23 ml - Durée : 15 h	- 110°C	*NbSi-P5-AMB* - Lavage sous agitation atmosphère ambiante (durée ≈ 1 h) *NbSi-P5-ANH* - Lavage sous agitation en atmosphère anhydre (durée ≈ 1 h) *NbSi-P5-NL* - Pas de lavage - Atmosphère anhydre	- 600°C sous flux d'air sec
P6 NbSi-P6-AMB NbSi SGNH	- $^{i}Pr_2O$: proportions stœchiométriques - CH_2Cl_2 : 23 ml - Durée : 30 min	- 110°C	- Lavage en atmosphère ambiante sur fritté (durée ≈ 20 min)	- 500°C sous air statique ambiant
P7 NbSi-P7-ANH	- $^{i}Pr_2O$: proportions stœchiométriques - CH_2Cl_2 : 23 ml - Durée : 30 min	- 110°C	- Pas de lavage - Atmosphère anhydre	- 500°C sous flux d'air sec
P8 TaSi-P8	- $^{i}Pr_2O$: proportions stœchiométriques - CH_2Cl_2 : 23 ml - Durée : 30 min - 1ml(MeOH)/1g($TaCl_5$)	- 110°C	- Pas de lavage - Atmosphère anhydre	- 600°C sous flux d'air sec
P9 TaSi-P9	- $^{i}Pr_2O$: doublement du volume - CH_2Cl_2 : doublement du volume - Durée : 30 min	- 110°C	- Pas de lavage - Atmosphère anhydre	- 600°C sous flux d'air sec
P10 TaSi-P10 TaSi-P10-80 TaSi-P10-110 TaSi-P10-150	- $^{i}Pr_2O$: doublement du volume - CH_2Cl_2 : doublement du volume - Durée : 1 semaine	*TaSi-P10-80* - 80°C *TaSi-P10* *TaSi-P10-110* - 110°C *TaSi-P10-150* -150°C	- Pas de lavage - Atmosphère anhydre	- 600°C sous flux d'air sec

2 Synthèses sol-gel hydrolytique et imprégnation

Synthèse sol-gel hydrolytique (sol-gel classique)

Cette synthèse a été effectuée dans les laboratoires d'IFPEN (Référence : 133975). Dans le réacteur de synthèse double-enveloppe (thermostatée à 21°C), on introduit 55 ml de TEOS, 150 ml d'éthanol anhydre et 12,5 ml d'acide nitrique (68%vol.). Le système est placé sous agitation à 250 tr/min et sous parafilm pendant 30 minutes. L'éthoxide de niobium (2,67 g) est prélevé sous inerte et ajouté au goutte à goutte, l'agitation étant alors augmentée à 400 tr/min durant toute la phase d'ajout. Une fois l'ajout terminé, l'agitation est abaissée à 250 tr/min puis l'ammoniaque est ajouté à l'aide d'une ampoule de coulée (50 ml ; 14%vol.). Le système se trouble puis prend rapidement en masse : l'agitation est arrêtée. On ajoute 19 ml d'éthanol pour casser le gel à la spatule puis le système est de nouveau placé sous agitation (250 tr/min) sous parafilm pour une étape de mûrissement de 3 heures. Le gel mûri est filtré sur fritté 4, puis lavé avec 150 ml d'éthanol anhydre et de nouveau filtré. Le gâteau de filtration est ensuite transvasé dans un cristallisoir pour être séché 2 heures sous l'air de la sorbonne puis 19 heures à l'étuve à 100°C. Le solide est enfin calciné 4 heures à 550°C en four à moufle (rampe 3°C/min).

Synthèse par imprégnation

Le support de silice Grace commerciale (Davisil 636) est calciné à 500°C pendant 12 h puis mis à l'étuve à 100°C pendant une nuit. La quantité d'oxalate de Nb souhaitée est pesée et est dissoute dans 100 ml d'eau distillée. Dans un ballon rodé, le support de silice (4 g) et la solution de précurseur de Nb sont introduits. Ce mélange est mis sous agitation magnétique pendant 2 h à température ambiante. L'eau est ensuite évaporée au rotavapor sous vide afin que le précurseur de Nb se dépose à la surface de la silice. Le solide ainsi obtenu est séché à l'étuve pendant une nuit. Le lendemain, le solide est calciné à 500°C pendant 5 h, afin de décomposer le précurseur et de générer l'oxyde de Nb.

3 Caractérisations physiques et composition chimique

3.1 Physisorption d'azote

L'analyse est effectuée à -196°C sur un appareil Micromeretics Tristar 3000. Un dégazage de l'échantillon est préalablement effectué à 150°C sous vide primaire pendant une dizaine d'heures afin de désorber l'eau et d'éventuelles impuretés présentes dans les pores du solide. L'appareil utilisé est un Micrometrics Tristar 3000. Les surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode de Brunauer-Emett-Teller (BET) entre 0,05 et 0,30 P/P_0. Les volumes poreux (V_p) représentent le volume de N_2 adsorbé à la pression relative maximale. Les diamètres poreux sont déterminés à partir du maximum de la courbe de distribution de taille des pores obtenue par la méthode de Barett-

Joyner-Halenda (BJH) à la désorption ($D_{p\text{-max. dés.}}$) mais également évalués sur la base de l'hypothèse de pores cylindriques comme étant égal à quatre fois le V_p divisé par la S_{BET} ($D_{p\ 4V/A}$). Une estimation de la surface microporeuse (S_μ) a été calculée à l'aide de la méthode t-plot. Concernant la surface spécifique, on estime l'erreur expérimentale à 10%.

3.2 DRX

L'appareil utilisé est un Siemens Diffraktometer D5000 avec la raie Kα du cuivre (λ = 1,5418 Å). Le balayage de l'angle 2θ est réalisé entre 0 et 90° avec un pas de 0,02°.

3.3 XPS

Les analyses sont réalisées sur un spectromètre de photoélectrons SSX 100/206 provenant de Surface Science Instruments (USA) équipé d'une source Al RX micro-focalisée et monochromatisée. Les échantillons ont été pressés dans des cupules puis disposés dans un porte-échantillon carrousel isolant en céramique. La pression résiduelle dans la chambre d'analyse est d'environ 10^{-6} Pa. L'angle entre la normale à la surface et l'axe de la lentille d'entrée de l'analyseur est de 55°. Un canon à électrons réglé à 8 eV et une grille de nickel placée 3 mm au-dessus de la surface de l'échantillon sont utilisés pour stabiliser la charge [143]. La surface analysée est d'environ 1,4 mm^2 et l'énergie de passage est fixée à 150 eV. La composante C-(C,H) du pic C1s du carbone est fixée à 284,8 eV pour fixer l'échelle en énergie de liaison. Le traitement des données est réalisé avec le programme CasaXPS (Casa Software Ltd, UK). Les fractions molaires ont été calculées en utilisant les aires des pics normalisés sur base des paramètres d'acquisition et des facteurs de sensibilité fournis par le fabriquant.

L'erreur expérimentale a été déterminée pour un échantillon à l'aide de la loi de Student pour 3 répétitions et une limite de confiance de 99%. L'erreur relative s'élève à 14% (Annexe n°2, p.213). Nous faisons l'approximation que cette erreur s'applique aux autres échantillons analysés mais il conviendrait de recalculer l'erreur expérimentale pour chaque mesure ou pour chaque famille d'oxyde mixte.

3.4 ICP-AES

Une minéralisation des échantillons par fusion au peroxyde de sodium a été réalisée. Les éléments ont ensuite été dosés par spectrophotométrie d'émission atomique ICP AES sur l'ICAP 6500 de Thermo Scientific.

L'erreur expérimentale a été déterminée pour un échantillon à l'aide de la loi de Student pour 4 répétitions et une limite de confiance de 99%. L'erreur relative s'élève à 2% (Annexe n°2, p.213). Nous faisons l'approximation que cette erreur s'applique aux autres échantillons analysés mais il conviendrait de recalculer l'erreur expérimentale pour chaque mesure ou pour chaque famille d'oxyde mixte.

3.5 Analyses de C,H,N,S

L'analyse C, H, N, S a été réalisée sur un appareil Flash 2000-CHNS/O. L'échantillon, pesé précisément et placé dans une nacelle en étain. Il subit une brutale exposition à 950°C sous un débit de 140 ml/h d'hélium et de 120 ml/h d'oxygène dans un réacteur en quartz vertical (durée d'analyse de 10 minutes). Le gaz de combustion véhiculé par le gaz vecteur est envoyé sur un catalyseur d'oxydation et de réduction puis séparé par une colonne chromatographique. Les gaz en sortie sont analysés par un détecteur détecteur à conductivité thermique (« Thermal Conductivity Detector », TCD). Le signal obtenu est traité par le logiciel Eager Xperience.

4 Caractérisation de l'homogénéité

4.1 FTIR à réflectance totale atténuée (« Attenuated Total Reflectance » : ATR)

Pour les mesures en FTIR, l'analyse en ATR a été choisie car elle est rapide, aisée (pas besoin de pastillage) et évite les problèmes liés à la saturation du signal. La cellule ATR ainsi que le spectromètre proviennent de Bruker, et il s'agit d'un appareil Bruker Equinox 55. Le cristal est en diamant. Le détecteur est un diélectrique DTGS avec une ouverture iris 5500 µm. 200 scans sont effectués par spectre. La résolution spatiale est de 4 cm-1. Le logiciel utilisé pour traiter les données est Opus 2.2 de Bruker. Lors du traitement des données, une correction spécifique à l'ATR est appliquée aux spectres (réflexion : 1, Angle d'incidence : 45°, Index de réfraction : 1,5).

4.2 MET-EDS

Les images MET et les analyses EDS ont été effectuées sur des appareils Jeol JEM-2100F et FEI Tecnai F-20 Ultra-Twin à 200 kV. Pour les analyses, les échantillons ont été mis en suspension dans l'éthanol et soniqués, une goutte de la suspension a été déposée sur une grille de MET (cuivre ou nickel) recouverte d'un film à trous de carbone. Les images ont été acquises avec une camera CCD Ultrascan de Gatan à l'aide du logiciel Digital Micrograph. Le détecteur EDS est de marque JEOL, de type Si-Li. Le temps de comptage pour chaque analyse est de 60 s. Certaines images sont prises en mode microscope électronique à balayage en transmission (MEBT) associé à un détecteur annulaire à grand angle en champ sombre (« High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy » : HAADF STEM), ce qui donne un contraste en numéro atomique plus « pur » qu'en imagerie conventionnelle. Pour l'imagerie classique en MET, la résolution spatiale (taille minimale des objets mesurables) est de l'ordre de 1 nm. Pour l'imagerie en MEBT, la résolution spatiale est de l'ordre de 1 nm. Les analyses en EDS sont effectuées sur des disques d'un rayon allant de 10 à 50 nm de diamètre.

Pour le calcul quantitatif en EDS, les concentrations sont calculées à partir de l'intensité des pics à laquelle des facteurs de proportionnalité sont appliqués (k-factor ou coefficient de Cliff-Lorimer) [144] qui sont fournis par le constructeur du système EDS. La justesse relative de ces analyses est de l'ordre de 20% environ (très variable d'un échantillon à l'autre). Pour obtenir une meilleure précision, il conviendrait de mesurer des échantillons de référence de nature proche des échantillons analysés, afin de déterminer les « k-factors » lors de chaque analyse.

4.3 ToF-SIMS

Des mesures en ToF-SIMS sur des ions positifs et négatifs ont été effectuées à l'aide d'un appareil IONTOF V instrument (IONTOF, GmbH, Münster, Germany). Les échantillons ont été pressés manuellement avec une spatule sur la partie adhésive d'un post-it®.

Les échantillons ont été bombardés avec des ions Bi_5^+ pulsés avec une tension d'accélération de 30 keV. Un courant pulsé de 0,1 pA est utilisé sur l'échantillon. Un carré de 100 µm x 100 µm est analysé sur l'échantillon. L'impulsion du courant est comprimée jusqu'à 1 ns. Les ions secondaires positifs et négatifs ont été analysés. L'intensité du faisceau total d'ions primaires a été maintenue à 4.10^{11} ions.cm^{-2}, assurant des conditions statiques. La résolution latérale d'environ 3 µm et la résolution massique de m/Δm > 4000 à 29 m/z ont été maintenus pour l'acquisition des spectres positifs et négatifs. La compensation de la charge a été effectuée en intercalant un courant d'électron (Ek = 20 eV). Les données ont été traitées sur le logiciel SurfaceLab (version 6.5). Les ions positifs pris en considération sont les suivants : Si^+, $SiHO^+$, Si_2^+,Si_2O^+, $SiH_3O_3^+$, $Si_2O_2^+$, Nb^+, NbH^+, NbO^+, $NbOH^+$, NbO_2^+, NbO_2H^+, **$NbOSi^+$**, $NbO_3H_2^+$, Nb_2O^+, $Nb_2O_2^+$, $Nb_2O_3^+$, $Nb_2O_4^+$, $Nb_2O_5H^+$, $Nb_3O_4^+$, $Nb_3O_5^+$, $Nb_3O_6^+$, $Nb_3O_7^+$, $Nb_4O_6^+$, $Nb_4O_7^+$, $Nb_4O_8^+$ et $Nb_4O_9^+$. Les rapports suivants sont pris en considération :

- somme des fragments contenant du Nb sur la somme de l'ensemble des fragments inorganiques,
- fragments $NbOSi^+$ sur la somme des fragments contenant du Nb,
- somme des fragments contenant 2 atomes de Nb ou plus (« fragments PolyNb ») sur la somme des fragments contenant du Nb.

Les analyses sont effectuées 3 ou 4 fois par échantillon. L'erreur de Student est calculée pour chaque ion pour une limite de confiance de 80%.

5 Caractérisation de la réactivité de surface

5.1 TPD-NH_3 et TPD-CO_2

Les analyses de désorption de molécules sondes programmées en température sont effectuées sur un équipement Catlab-PCS de Hiden Analytical associé à un spectromètre de masse QGA. Le programme d'analyse effectué est indiqué à la Figure 7 pour la mesure d'acidité et à la Figure 8 pour la mesure de basicité.

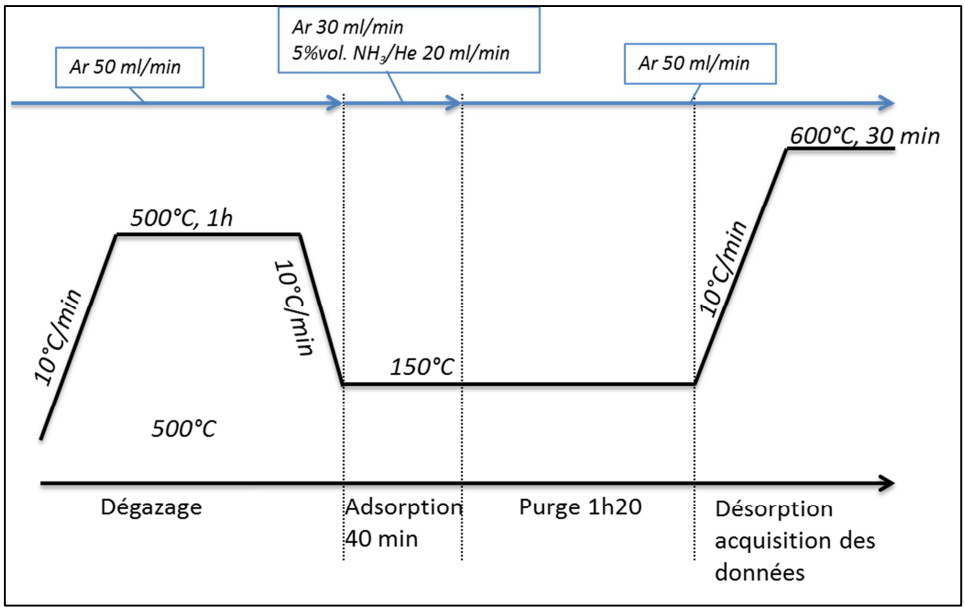

Figure 7 : Programme d'analyse pour la TPD-NH_3

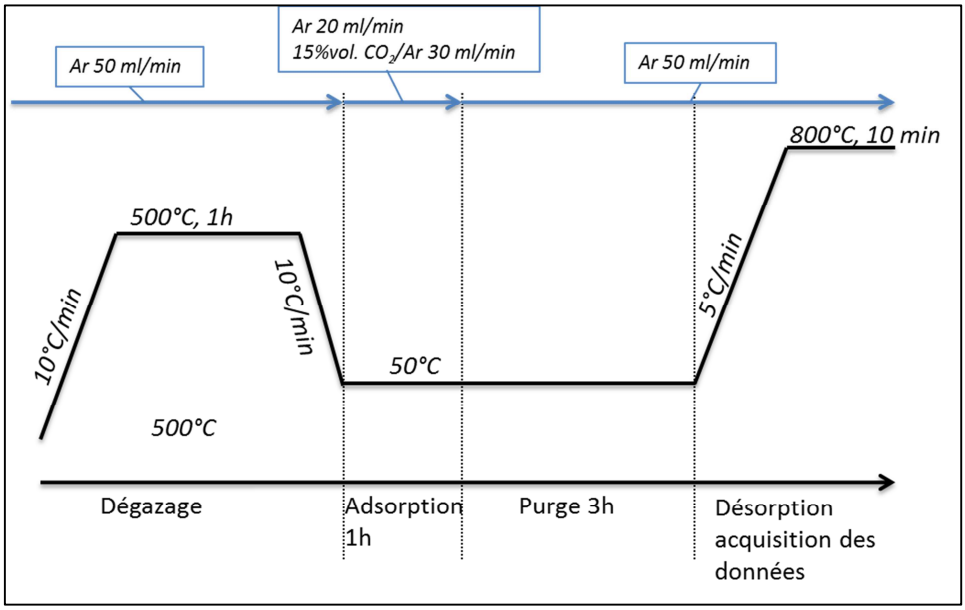

Figure 8 : Programme d'analyse pour la TPD-CO_2

5.2 CO-FTIR et CO_2-FTIR

L'échantillon est analysé par IR sur le spectromètre Bruker Vertex70 équipé d'une cellule d'adsorption de CO à la température de l'azote liquide. Préalablement à l'adsorption de CO, l'échantillon sous forme de pastille est prétraité avec une montée en température de 25°C à 450°C en 4 h avec un palier de 1 h à 150°C. Puis l'échantillon est laissé 10 h à 450°C sous vide secondaire. L'adsorption de CO par pulses est réalisée à la température de l'azote liquide (caractérisation de l'acidité).

Dans certains cas, le CO est évacué sous vide secondaire pendant 2 h et le CO_2 est ajouté à saturation. Les étapes de thermodésorptions de 30 minutes à 25, 100, 150 et 200°C se succèdent ensuite (mesure de la basicité).

Concernant l'aspect quantitatif, le tracé de l'aire de la bande générée par les sites acides de Lewis moyens et faibles (qui évolue de 2200 à 2192 cm^{-1}), des sites acides de Lewis forts (qui évolue de 2250 à 2220 cm^{-1}) ou des sites acides de Brønsted de type SiOHAl (qui évolue de 2186 à 2163 cm^{-1}) en fonction du nombre de moles de CO cumulées permet de déterminer l'aire de la bande IR à saturation (trait en pointillé sur la Figure 9). Cet aire est intégrée et normalisée par la masse de l'échantillon (unité arbitraire/g), ce qui donne une indication relative de la densité de sites acides d'un échantillon à l'autre.

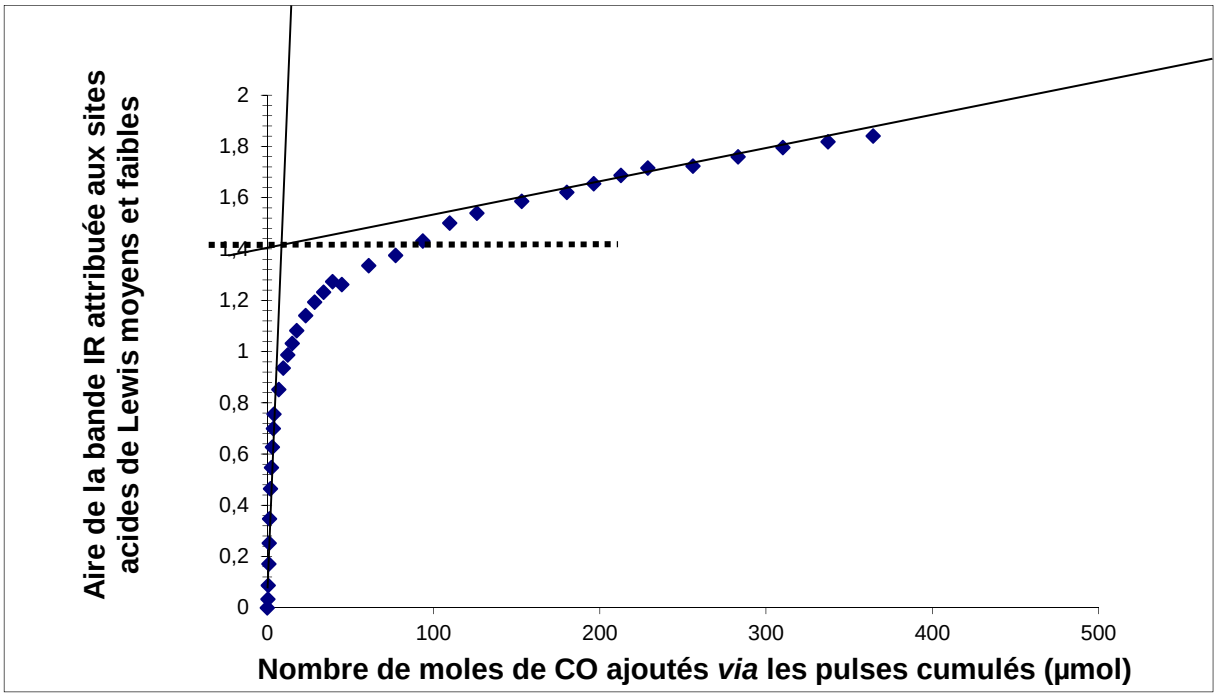

Figure 9 : Graphique représentant l'évolution des aires de l'interaction du CO avec les sites acides de Lewis moyens et faibles en fonction du nombre de moles de CO introduites cumulés

5.3 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone

- Préparation des catalyseurs : les solides utilisés ont une granulométrie située entre 315 et 500 µm.
- Réactifs : le cyclopentanol et la cyclohexanone (> 99 %, Alfa Aesar) sont utilisés sans purification préalable et injectés par le perfuseur (Figure 10). Le perfuseur, d'un volume de 50 ml, contient un mélange équimolaire de cyclopentanol et de cyclohexanone avec 5% en poids d'octane.
- Montage expérimental : les tests catalytiques sont réalisés dans un réacteur dynamique à lit fixe sous pression atmosphérique en présence d'un gaz inerte (azote) tel que présenté à la Figure 10. Le réacteur en verre pyrex est en forme de U et est muni d'un fritté. L'évaporateur est constitué d'un réacteur en inox rempli de billes en verre. La totalité de la ligne entre

l'évaporateur et l'injecteur du chromatographe est chauffée à une température supérieure ou égale à 180°C.

- Déroulement du test catalytique :
  - préparation du catalyseur : 50 mg de catalyseur sont dilués dans 615 mg de billes de verre de diamètre situé entre 500 et 800 µm. Le catalyseur est chauffé à 200°C sous flux de N_2 (191 ml/min) et maintenu à cette température durant 1h30. La vanne 4 voies est en position « lit catalytique » de façon à laisser le flux de N_2 passer dans le réacteur,
  - stabilisation du flux de réactifs et calibration : la vanne 4 voies est placée en position « bypass », le flux gazeux ne passe pas à travers le réacteur et va directement vers le chromatographe en phase gaz (« Gas Chromatograph » : GC). A l'aide du perfuseur, on injecte un débit de mélange des réactifs liquides de 11,5 ml/h (temps de contact = 0,005 h) pendant 50 minutes, 10 minutes après le début de l'allumage de l'injecteur, 3 analyses sont effectuées à l'aide du GC (explication ci-dessous). De cette façon, les teneurs initiales en réactifs sont déterminées en calculant la moyenne des trois analyses pour chaque test catalytique,
  - test catalytique : la vanne 4 voies est placée en position « lit catalytique ». 3 minutes après, 9 analyses sont effectuées à l'aide du GC (1h50),
  - vérification des teneurs initiales en réactifs : la vanne 4 voies est placée en position « bypass » et deux analyses sont effectuées à l'aide du GC.

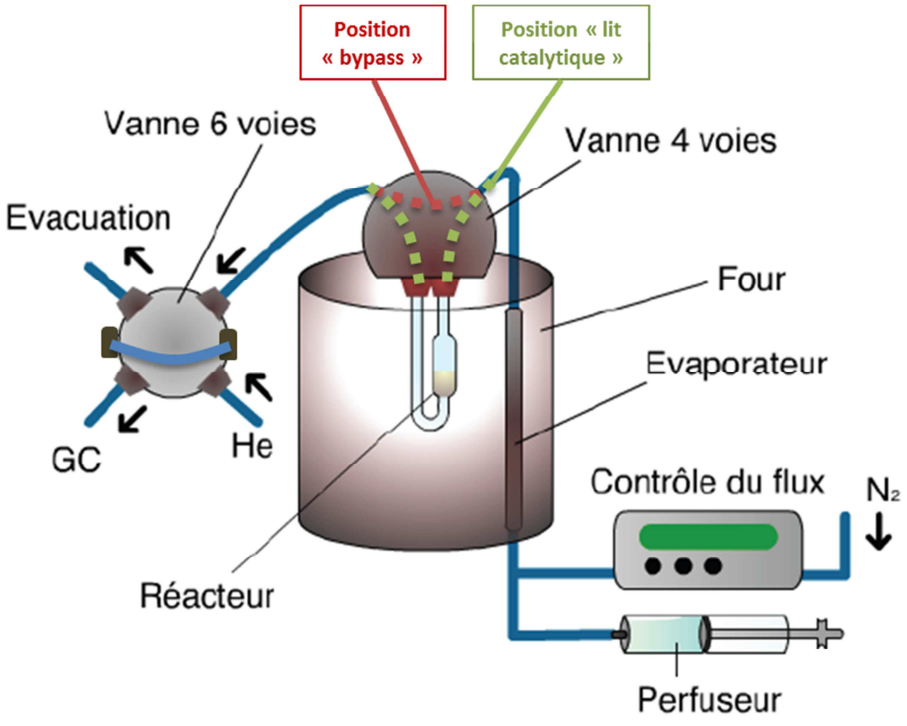

Figure 10 : Schéma du montage catalytique

- Analyse chromatographique : à l'aide de la vanne 6 voies, le flux gazeux sortant de la vanne 6 voies peut-être analysé *via* le GC. La Figure 11 montre le schéma global des réactions mises

en jeu lors de ce test catalytique, les 6 composés organiques présents sur ce schéma sont donc identifiés par chromatographie.

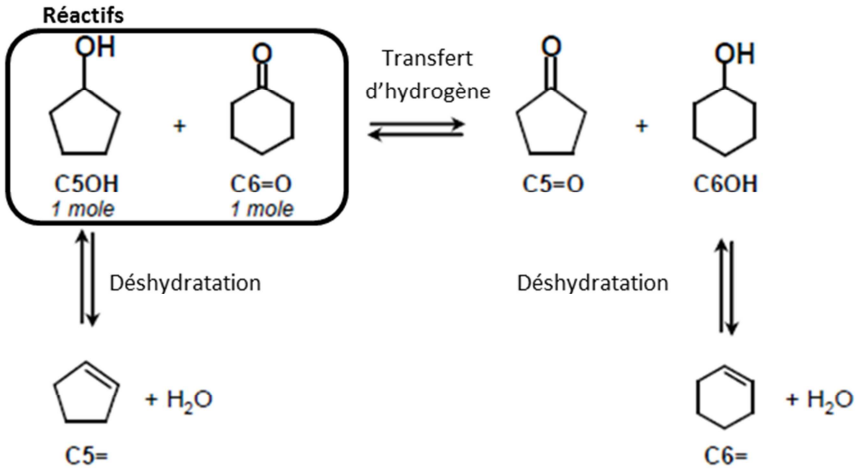

Figure 11 : Schéma global des réactions mises en jeu lors de la transformation du mélange cyclopentanol/cyclohexanone et abréviation pour chaque composé organique

L'appareil utilisé est un GC VARIAN 3800 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme équipé d'une colonne capillaire Cydex B, d'une longueur de 25 mètres, de diamètre intérieur de 0,22 mm et d'épaisseur de film de 0,25 µm. Les conditions d'analyses sont les suivantes :

- gaz vecteur : hélium,
- pression en tête de colonne : 9 psi,
- température de l'injecteur : 230°C,
- température du détecteur : 250°C,
- programme de température du four : voir Figure 12.

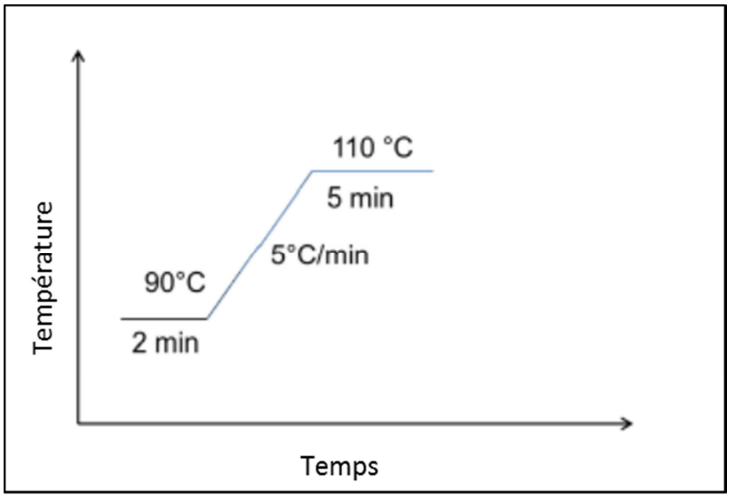

Figure 12 : Rampe de température du four du chromatographe lors d'une analyse

La Figure 13 montre l'exemple d'un chromatogramme des produits obtenus pour un solide catalysant à la fois la réaction de déshydratation et de transfert d'hydrogène lors de ce test catalytique.

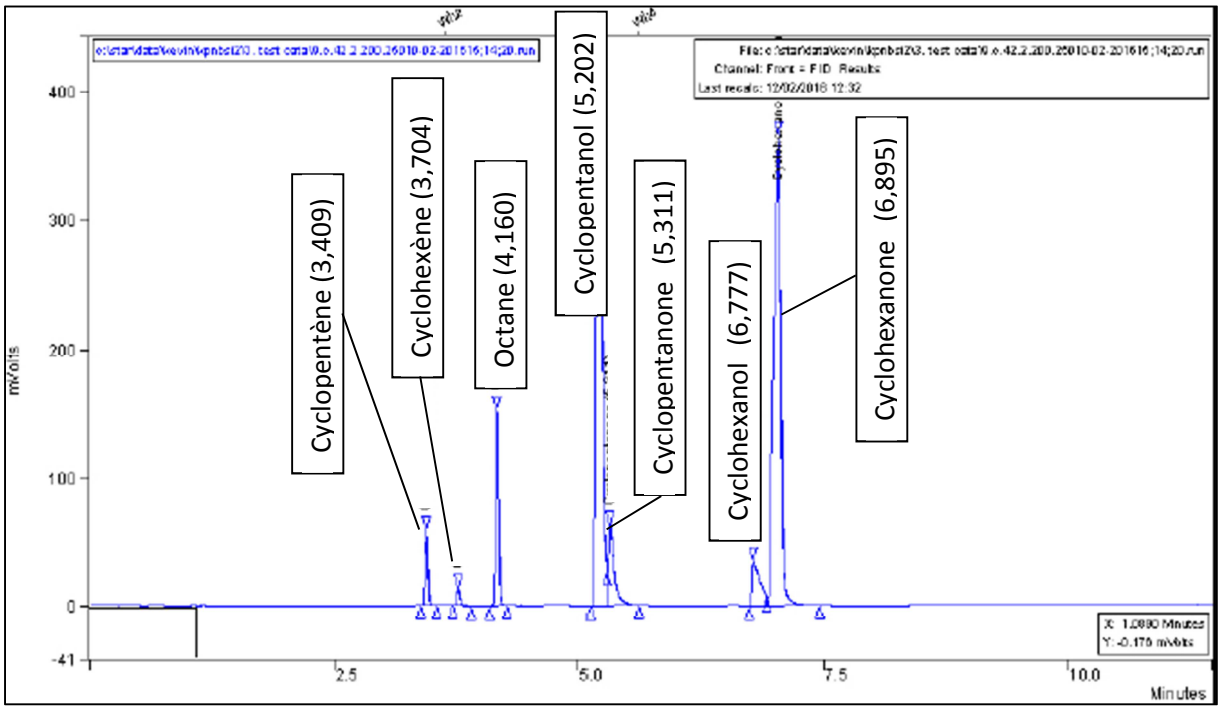

Figure 13 : Exemple de chromatogramme des produits obtenus lors de la transformation du mélange cyclopentanol/cyclohexanone par des réactions de déshydratation et de transfert d'hydrogène

Un étalonnage identique à celui décrit dans la thèse de Carré [145] a été réalisé. Il est basé sur une méthode de normalisation interne. Cette méthode s'appuie sur des coefficients de réponse relatifs des différents composés afin de déterminer des pourcentages molaires de chaque produit. Les coefficients sont déterminés à l'aide de mélanges binaires de différentes concentrations avec un composé de référence. Ainsi, les coefficients relatifs sont déterminés avec l'équation suivante :

$$\frac{A_i}{A_{réf}} = K_{i/réf} \frac{C_i}{C_{réf}}$$

Avec :

- $K_{i/réf}$, le coefficient de réponse relatif du composé i,
- C_i, la concentration molaire du produit i dans la solution d'étalonnage,
- $C_{réf}$, la concentration de la référence dans la solution d'étalonnage,
- A_i, l'aire du produit dans la solution d'étalonnage,
- $A_{réf}$, l'aire de la référence dans la solution d'étalonnage.

Le cyclopentanol est choisi comme composé de référence. Son coefficient de réponse est donc par définition fixé à 1. Des mélanges binaires entre le composé à analyser et le cyclopentanol à divers rapports massiques, (30/70, 20/80, 10/90 et 5/95) ont été réalisés,

puis injectés. Les rapports des aires en fonction des rapports des concentrations ont permis de déterminer les coefficients de réponses figurant sur la Table 15.

Table 15 : Coefficients de réponses relatifs des composés selon la méthode de normalisation interne, *i* étant un composé

Composé	Coefficient de réponse relatif $K_{i/réf}$
Cyclopentène	0,7576
Cyclohexène	1,0596
Cyclopentanone	0,919
Cyclopentanol	1,000
Cyclohexanone	1,2098
Cyclohexanol	1,2303

Pour chaque analyse lors du test catalytique, la formule suivante est utilisée afin de déterminer le pourcentage molaire de chaque composant *i* à l'instant t :

$$x_{i,t} = \frac{A_{i,t}/K_{i/réf}}{\sum_j A_{j,t}/K_{j/réf}}$$

Le rendement en déshydratation à l'instant t ($Y_{DES,t}$) est calculé comme la proportion de fonctions alcools initiales issues du cyclopentanol (C5OH, $x_{C5OH,i}$) déshydratées à l'instant t en cyclopentène (C5=, $x_{C5=,t}$) et cyclohexène (C6=, $x_{C6=,t}$) :

$$Y_{DES,t} = \frac{x_{C5=,t} + x_{C6=,t}}{x_{C5OH,i}} . 100$$

Le rendement en transfert d'hydrogène à l'instant t ($Y_{TH,t}$) est calculé comme la proportion de molécules de cyclopentanol initiales converties à l'instant t en cyclopentanone (C5=O, $x_{C5=O,t}$) :

$$Y_{TH,t} = \frac{x_{C5=O,t}}{x_{C5OH,i}} . 100$$

Ces grandeurs sont représentées en fonction de la durée du test catalytique ou « time on stream » (TOS). La première analyse en chromatographie est effectuée après 3 minutes de TOS et une analyse est faite toutes les 12 minutes jusque 99 minutes de TOS. L'erreur expérimentale a été déterminée à 10% pour les rendements en déshydratation et en transfert d'hydrogène (Annexe n°2, p.214). Cette erreur est appliquée aux rendements représentés par gramme de catalyseur (rendements à isomasse). Etant donné qu'une incertitude expérimentale de 10% est associée à la surface spécifique, pour les rendements représentés par unité de surface (rendements à isosurface), l'incertitude appliquée est de 20% (par la méthode algébrique du calcul d'incertitude). Etant donné qu'une erreur

expérimentale de 14% est associée à la teneur en XPS, pour les rendements représentés par %at. M mesuré en XPS, l'incertitude appliquée est de 34%.

6 Test de résistance hydrothermale en phase gaz

Une quantité de 0,4 g de catalyseur d'une granulométrie de 315 à 500 µm est balayée sous flux d'air sec (21,6 ml/min) et chauffée à 400°C avec une rampe de 10°C/min. Lorsque la température du milieu atteint 300°C, de l'eau liquide vaporisée avant contact avec le catalyseur est injectée à l'aide d'un pousse-seringue avec un débit de 0,98 ml/h. A 400°C, un palier de 7 h est maintenu à la fin duquel l'injection d'eau est interrompue et l'échantillon refroidi sous flux d'air sec.

Chapitre 3 : Oxydes mixtes binaires associant la silice aux éléments Zr, W, Ti, Nb, Ta et Mg synthétisés par SGNH

1 Introduction

Des oxydes mixtes de ZrO_2-SiO_2, WO_3-SiO_2 [95], TiO_2-SiO_2 [53] ont déjà été synthétisés avec succès par SGNH *via* la voie éther. Ces solides possèdent des degrés d'homogénéité élevés (Chapitre 1, p.30).

Aucun article mentionnant des oxydes mixtes de MgO-SiO_2, Ta_2O_5-SiO_2 et Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH *via* la voie éther n'a été répertorié dans la littérature. Pourtant, l'oxyde mixte MgO-SiO_2 synthétisé par sol-gel classique se présente comme un solide clé pour la conversion de l'éthanol en butadiène [33, 122]. L'oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2 a également montré son intérêt pour ce procédé [17], ainsi que pour d'autres procédés de conversion de composés biosourcés [116]. Enfin, le Nb_2O_5-SiO_2 est un oxyde mixte encore peu étudié, mais très prometteur par sa grande stabilité en conditions hydrothermales [4] et par son acidité qui augmente fortement en présence d'eau [114].

L'objectif de ce chapitre consiste donc à évaluer le potentiel de la méthode de synthèse SGNH pour la préparation de ces divers oxydes mixtes, dans le but de les utiliser comme matériaux catalytiques pour la conversion de composés biosourcés. Pour cela, il convient de s'assurer que les synthèses donnent lieu à des matériaux poreux (de préférence mésoporeux), où l'entièreté de l'élément « dopant » engagée est intégrée intimement au réseau silicique. Une attention particulière est portée sur le degré d'homogénéité.

Pour cela, des oxydes mixtes binaires associant la silice aux éléments Zr, W, Ti, Mg, Nb et Ta avec 4,6%at. d'élément dopant ont été synthétisés avec la méthode sol-gel non-hydrolytique par la voie éther dans les conditions décrites dans la partie expérimentale p.43 (Protocole n°1). Les oxydes mixtes porteront respectivement les nomenclatures suivantes : ZrSi-P1, WSi-P1, TiSi-P1, MgSi-P1, NbSi-P1 et TaSi-P1.

Afin de s'assurer de l'obtention des propriétés attendues, les solides ont été caractérisés et décrits à différents niveaux :

- observations macroscopiques lors des différentes étapes de la synthèse afin de vérifier la solubilisation des précurseurs, l'obtention de gels et l'uniformité visuelle de ces gels,
- texture par physisorption d'azote,
- structure cristallographique par DRX,
- composition chimique par analyse en ICP-AES et XPS,
- homogénéité : l'analyse en ATR-FTIR identifie la présence de liaisons Si-O-M et l'analyse par MET-EDS permet d'identifier un degré d'homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique des oxydes mixtes.

2 Caractéristiques macroscopiques

Lors de la synthèse sol-gel non-hydrolytique par la méthode éther, des précurseurs chlorés et des donneurs d'oxygène de type éther sont mis en solution, afin de réagir, pour former le réseau tridimensionnel qui constitue l'oxyde mixte (mécanismes dans le Chapitre 1, p.28). Si le milieu réactionnel se présente sous la forme d'une solution homogène des précurseurs, le sol qui en est issu

possède une plus grande probabilité de donner lieu à un gel comportant un degré d'intimité élevé entre les éléments à l'échelle atomique. Si, au contraire, certains des précurseurs de métaux ne sont pas correctement solubilisés, il existe un risque d'apparition de phases enrichies en oxyde de métal dans le réseau silicique. C'est pourquoi, une attention particulière a été portée à la solubilisation des précurseurs de métaux dans le milieu réactionnel.

La Table 16 révèle, pour chaque synthèse par SGNH avec le Protocole n°1 des oxydes mixtes ZrO_2-SiO_2, WO_3-SiO_2, TiO_2-SiO_2, MgO-SiO_2, Nb_2O_5-SiO_2 et Ta_2O_5-SiO_2, si les précurseurs de métaux sont solubilisés dans le milieu réactionnel à température ambiante, si un gel est formé et si ce gel est d'aspect uniforme.

Table 16 : Solubilisation des précurseurs et obtention de gels pour les synthèses SGNH des oxydes mixtes de ZrO_2-SiO_2, WO_3-SiO_2, TiO_2-SiO_2, MgO-SiO_2, Nb_2O_5-SiO_2, Ta_2O_5-SiO_2

Echantillon	Solubilisation de l'intégralité des précurseurs chlorés à température ambiante dans le milieu réactionnel	Obtention d'un gel d'aspect homogène
ZrSi-P1	Oui	Oui
TiSi-P1	Oui	Oui
NbSi-P1	Non	Oui (grains noirs dimension mm au fond de l'autoclave)
WSi-P1	Non	Oui
TaSi-P1	Non	Oui
MgSi-P1	Non	Non

Vis-à-vis de ces paramètres, quatre tendances sont constatées.

- Pour les oxydes mixtes contenant du Zr et du Ti, les précurseurs de $ZrCl_4$ et $TiCl_4$ sont dissous intégralement à température ambiante dans leurs milieux réactionnels respectifs. Les deux solutions translucides forment des gels humides d'aspect homogène. Dans ce cas de figure, afin d'obtenir une grande proportion de ponts oxo Si-O-M, il est nécessaire que les cinétiques d'étherolyse et de condensation des précurseurs siliciques et des précurseurs de métaux soient nivelées. Des exemples de la littérature montrent qu'un autoclavage à 110°C pendant quatre jours permet d'obtenir des oxydes mixtes présentant des degrés d'homogénéité intéressants [52, 53]. Les deux oxydes mixtes, ZrO_2-SiO_2 et TiO_2-SiO_2, synthétisés dans ces mêmes conditions *via* le Protocole n°1 donnent lieu à des oxydes mixtes visuellement homogènes qui devraient donner un degré homogénéité élevé, ce qui sera vérifié par la suite.

- Lors de la synthèse de Nb_2O_5-SiO_2 *via* le Protocole n°1, les précurseurs chlorés ne sont pas entièrement solubilisés à température ambiante dans le milieu réactionnel, mais un gel est toutefois obtenu. Ce gel est séparé en deux phases : une phase majoritaire d'aspect uniforme, ainsi que des grains noirs situés au fond de l'autoclave largement minoritaires. Dans ce cas de figure, lors de la montée en température dans l'autoclave, il y a probablement une compétition entre les cinétiques de solubilisation des précurseurs et celles des réactions d'étherolyse et de condensation. Si un gel se forme avant que l'intégralité des précurseurs $NbCl_5$ solides ne soit solubilisée, des zones enrichies en métal dans l'oxyde mixte peuvent apparaître. L'apparition de grains noirs au fond de l'autoclave est vraisemblablement liée à ce phénomène. En effet, une étude de la synthèse de cet oxyde mixte en tube scellé (Annexe n°3, p.216) a permis de vérifier qu'à 110°C, l'intégralité du $NbCl_5$ introduit dans le milieu n'est pas solubilisée. De plus, au bout de 10 h, un gel visuellement uniforme apparaît avec des grains noirs au fond du tube. Ces grains noirs sont situés à l'emplacement des résidus de $NbCl_5$ non solubilisés. Ces grains noirs sont poreux, contiennent 20%at. Nb et restent noirs et amorphes en DRX après calcination à 600°C, tandis que le reste du gel (contenant 4,6%at. Nb) devient blanc. Or la silice [97], l'oxyde de Nb [97] et l'oxyde mixte de Nb_2O_5-SiO_2 [140] sont classiquement incolores après calcination complète, ce qui donne une poudre blanche. Un unique exemple d'oxyde mixte de Nb_2O_5-SiO_2 noir synthétisé par sol-gel avec une teneur de 25%at. de Nb calciné à 500°C a toutefois été trouvé dans la littérature [55]. Les grains noirs n'étant pas composés à 100% d'oxyde de Nb, il semblerait que la dissolution des précurseurs solides ait tout de même été effectuée, mais que le gel se soit formé avant que les chlorures de Nb ne diffusent dans la solution, ce qui a donné lieu à des zones enrichies en Nb. Les deux phases ont été séparées et analysées indépendamment l'une de l'autre. Dans ce chapitre et le reste de la thèse, les résultats relatifs à la phase majoritaire sont présentés pour cet échantillon de Nb_2O_5-SiO_2 synthétisé avec le Protocole n°1. Les grains noirs ne seront pas considérés.

- Dans le cas des synthèses de WO_3-SiO_2 et de Ta_2O_5-SiO_2 *via* le Protocole n°1, les précurseurs chlorés WCl_6 et $TaCl_5$ ne sont pas intégralement dissous à température ambiante dans leurs milieux réactionnels. Ils conduisent toutefois à la formation de gels visuellement homogènes. Il est possible que les précurseurs se soient solubilisés intégralement lors de la montée en température à 110°C du milieu réactionnel dans l'autoclave avant de former le gel. Il reste toutefois une probabilité qu'une partie du précurseur solide ne soit pas solubilisée et que le gel présente une certaine inhomogénéité invisible à l'échelle macroscopique.

- Enfin, la synthèse de MgO-SiO_2 par voie éther à l'aide de précurseurs chlorés *via* le Protocole n°1, n'a pas permis l'obtention d'un gel à partir du précurseur $MgCl_2$ commercial car le précurseur est insoluble dans le milieu de synthèse. Des essais de solubilisation avec de l'acétonitrile, du méthanol et du toluène ont été réalisés sans succès (Annexe n°4, n°219). Des essais de synthèse d'oxyde MgO-SiO_2 *via* la méthode alkoxyde se sont également révélés infructueux à cause de la difficulté à solubiliser le précurseur $Mg(OEt)_2$ dans le milieu

réactionnel (Annexe n°4, n°219). Ce phénomène est attribué au fait que le $MgCl_2$ et le $Mg(OEt)_2$, très réactifs en présence d'eau, auraient pu être passivés en surface. En effet, malgré la manipulation en boîte à gant, des traces d'eau peuvent avoir interagi avec le précurseur rendant le solide insoluble dans les solvants cités ci-dessus. Afin de contourner cette contrainte, le précurseur $MgCl_2$ a été fraichement synthétisé à partir de $Mg_{(s)}$ via la réaction de Grignard (synthèse d'un organomagnésien) suivie d'une substitution nucléophile sur un chlorure et/ou bromure d'alkyle. La quantité de $MgCl_2$ de départ n'est pas contrôlée car il est synthétisé in-situ et car son rendement de synthèse n'est pas de 100%. La quantité exacte de $MgCl_2$ obtenue in-situ est donc inconnue. La teneur visée en élément dopant est donc en excès par rapport aux autres oxydes (>4,6%at. Mg dans la silice). Dans ces conditions de synthèse particulières (Protocole n°2, p.45), un gel d'aspect uniforme, conduisant donc potentiellement à un oxyde mixte homogène, a pu être obtenu. Cet échantillon est donc étudié et comparé aux autres dans la suite de ce chapitre bien qu'il ne soit pas synthétisé avec le même protocole et qu'il ne contienne pas la même teneur en élément dopant que les autres échantillons, il porte la nomenclature MgSi-P2.

Les oxydes mixtes cités ci-dessus comportent une homogénéité visuelle à l'échelle macroscopique. Dans les paragraphes suivants, cette homogénéité est étudiée plus en détail. Les autres propriétés intrinsèques de ces solides sont préalablement décrites.

3 Texture

Tous les solides disposent de grandes surfaces spécifiques allant de 310 à 850 m^2/g, ainsi que de grands volumes poreux allant de 0,8 à 1,7 cm^3/g (Table 17). Ils présentent des isothermes de type IV avec une boucle d'hystérèse de type H2 selon la classification IUPAC [146] (Figure 14 et Figure 16). Ces données sont associées à des solides majoritairement mésoporeux comportant une porosité non organisée (en particulier, taille et forme des pores non uniformes) et pour lesquels les effets de réseaux (interconnexions des pores) jouent un rôle important, ce qui est attendu en l'absence d'agents structurants de type tensioactifs [146]. Certains contiennent également de la microporosité, notamment le $MgO\text{-}SiO_2$ et le $ZrO_2\text{-}SiO_2$ dont respectivement 33 et 20% de la surface spécifique est développée par des micropores.

Table 17 : Texture des oxydes mixtes obtenus par SGNH

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. dés}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$(nm)	Distribution de taille de pores	Type isotherme	S_μ (m^2/g)	% S_μ
ZrSi-P1	410	1,46	12	14	Jusqu'à 30 nm	IV-H2	82	20
MgSi-P2	510	0,82	3,7	6,4	Jusqu'à 40 nm	IV-H2	170	33
TaSi-P1	310	1,19	16	15	Jusqu'à 150 nm	IV-H2	84	26
TiSi-P1	570	1,74	22	12	Jusqu'à 40 nm	IV-H2	30	5
WSi-P1	620	1,29	12	8	Jusqu'à 20 nm	IV-H2	12	2
NbSi-P1	750	0,82	5	4	Jusqu'à 10 nm	IV-H2	100	13

Deux types de textures sont identifiés parmi ces échantillons.

- Les solides ZrO_2-SiO_2, MgO-SiO_2, Ta_2O_5-SiO_2 possèdent plus de 20% de microporosité ainsi qu'une répartition relativement étalée de leur taille de pores, dont le diamètre peut aller jusque 150 nm à l'adsorption et 100 nm à la désorption (Figure 15).

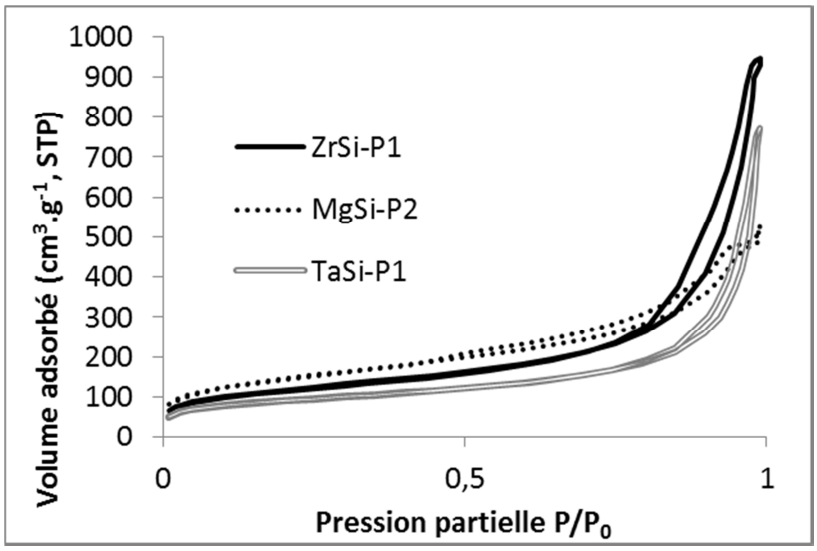

Figure 14 : Isothermes de physisorption d'azote des oxydes ZrO_2-SiO_2, MgO-SiO_2, Ta_2O_5-SiO_2 obtenus par synthèse SGNH

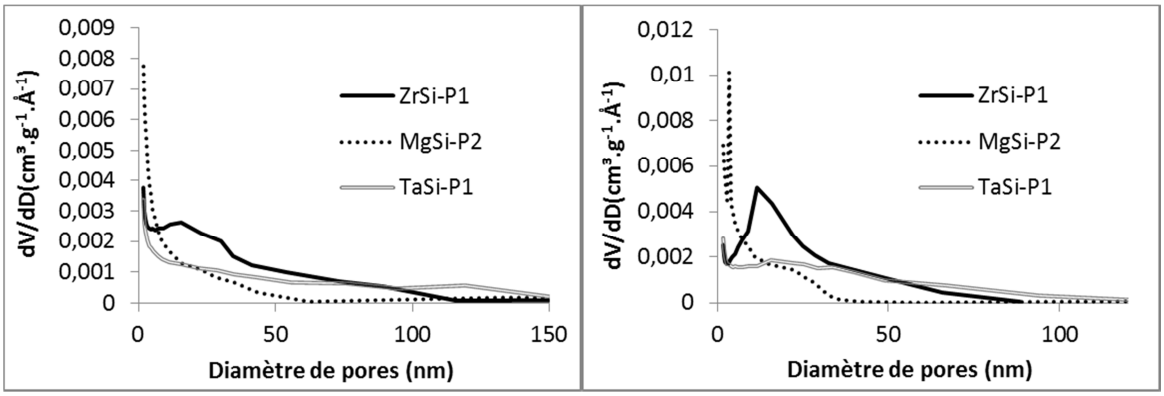

Figure 15 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) des oxydes ZrO_2-SiO_2, MgO-SiO_2, Ta_2O_5-SiO_2 obtenus par synthèse SGNH

- Les solides TiO_2-SiO_2, WO_3-SiO_2, Nb_2O_5-SiO_2 possèdent moins de 20% de microporosité ainsi qu'une distribution de taille de pores plus étroite que les solides précédents avec des diamètres de pores centrés autour de 22, 12 et 5 nm respectivement pour les échantillons de TiO_2-SiO_2, WO_3-SiO_2, Nb_2O_5-SiO_2 (Figure 17).

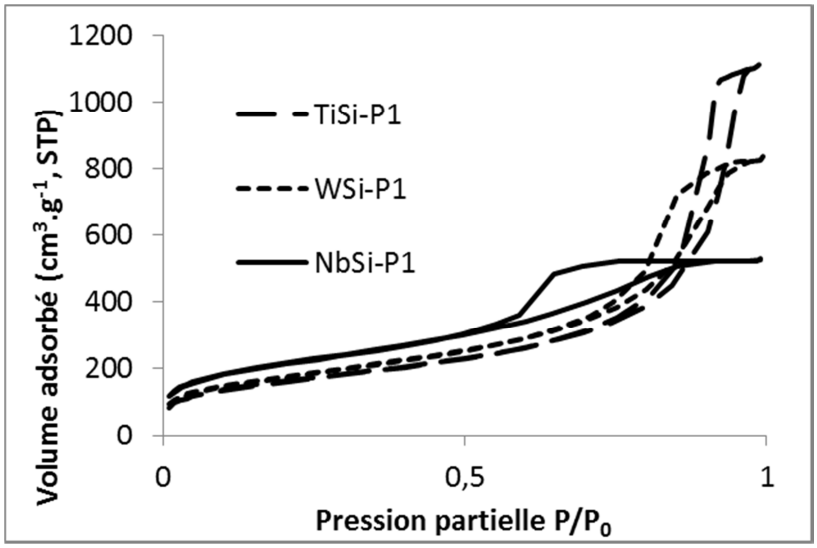

Figure 16 : Isothermes de physisorption d'azote des oxydes TiO_2-SiO_2, WO_3-SiO_2, Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par synthèse SGNH

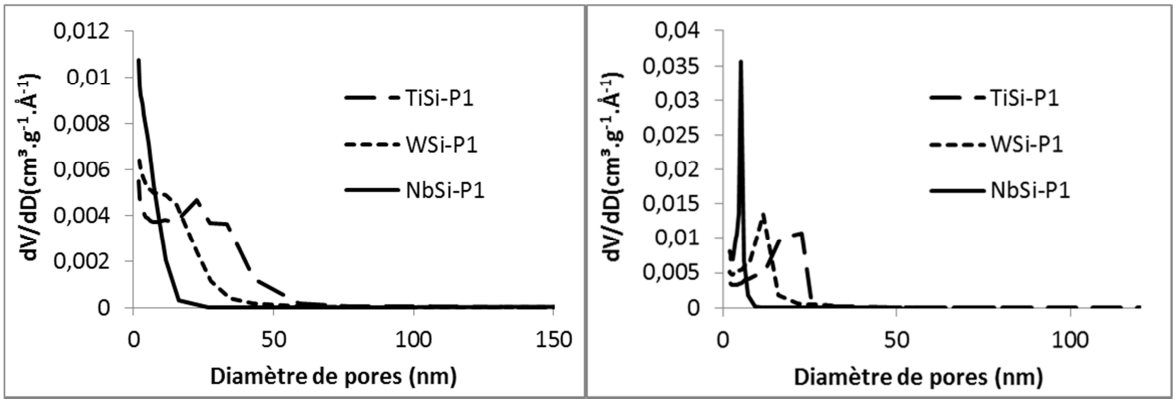

Figure 17 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) des oxydes TiO_2-SiO_2, WO_3-SiO_2, Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par synthèse SGNH

Ces textures sont prévisibles pour des matériaux synthétisés par sol-gel sans agents texturants. En effet, la porosité obtenue résulte de la formation d'agrégats/agglomérats des particules élémentaires constitutives des matériaux générés *via* la succession des réactions d'étherolyse et de condensation des précurseurs chlorés (morphologie vérifiée par les analyses MET décrites plus loin dans le manuscrit).

Les matériaux synthétisés présentent un type de porosité compatible avec une utilisation en catalyse. Cette porosité peut, de plus, être en partie contrôlée en fonction d'une application spécifique visée en variant les paramètres de synthèse [21, 22], bien que cet aspect n'ai pas été traité spécifiquement pour tous les systèmes étudiés au cours de cette thèse.

4 Structure cristallographique

A l'exception de l'échantillon de Ta_2O_5-SiO_2, les oxydes mixtes présentent des diffractogrammes caractéristiques de matériaux amorphes, comme celui du solide Nb_2O_5-SiO_2 représenté sur la Figure 18. Ces observations vont dans le sens d'une bonne dispersion du métal dans le réseau silicique. En

effet, les oxydes purs de Zr, W, Ti, Mg et Nb forment normalement des phases cristallines lors d'une calcination à des températures de 600°C. Une bonne dispersion dans la silice inhibe ce processus de formation cristalline [44, 49, 56]. Mais ceci n'exclut pas la présence éventuelle de nanoparticules enrichies en oxyde de métal amorphe ou qui auraient formé des phases cristallines trop petites pour être détectables en DRX.

L'oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2, pour sa part, présente des raies très faibles aux positions 2θ 23,8° ; 28,7° et 37,5°, proches des réflexions caractéristiques de cristaux de β-Ta_2O_5 de structure orthorhombique à 22,9°, 28,3° et 36,7° [102]. Ce matériau contient vraisemblablement une faible quantité de phases cristallines, comme le suggère la très faible intensité des raies.

Lors de la synthèse du Ta_2O_5-SiO_2 par SGNH *via* le Protocole n°1, le $TaCl_5$ ne s'est probablement pas entièrement solubilisé avant la formation du gel. Ceci a pu donner lieu à des zones enrichies en oxyde Ta_2O_5 pur qui ont formé des phases cristallines en faible proportion à 600°C (Figure 18). Notons que le Ta_2O_5 pur amorphe cristallise à partir de 650°C sous air ambiant à pression atmosphérique [102, 147]. Or, la calcination est effectuée à 600°C pour les oxydes mixtes présentés dans ce chapitre. L'apparition de phases cristallines de Ta_2O_5 ne devrait donc pas être observée. Néanmoins, Gonzalez *et al.* montrent que du Ta_2O_5 pur peut donner des phases cristallines à partir de 480°C dans une atmosphère contenant du carbone et du chlore [147]. L'oxyde mixte TaSi-P1 comprend donc des zones de Ta_2O_5 pur ayant formé des phases cristallines d'une dimension suffisamment grande pour être visible en DRX durant la calcination à 600°C, grâce à la présence de carbone et de chlore résiduels issus du milieu réactionnel.

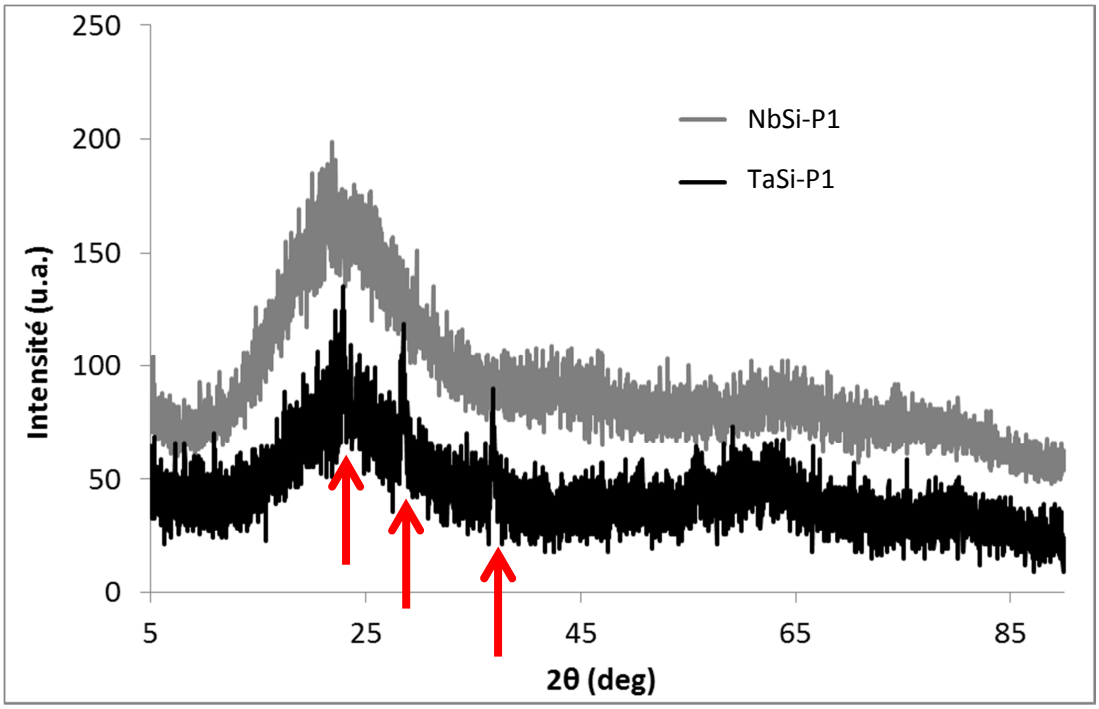

Figure 18 : Diffractogrammes des échantillons de Nb_2O_5-SiO_2 et Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH

5 Composition chimique

Dans tous les oxydes mixtes, exceptés les oxydes TiO_2-SiO_2 et MgO-SiO_2, la quantité de métal engagée dans la synthèse du matériau est retrouvée dans le solide lors de l'analyse en ICP-AES (Table 18). Dans le cas de l'échantillon TiO_2-SiO_2, la quantité de Ti est plus faible qu'attendue. La volatilité du précurseur $TiCl_4$ a probablement causé une inexactitude lors de la pesée du composé. Comme vu précédemment, dans le cas du solide MgO-SiO_2, la quantité de $MgCl_2$ de départ n'est pas contrôlée.

Table 18 : Compositions attendues, analysées en ICP-AES et en XPS pour des oxydes mixtes obtenus par SGNH

Echantillon	%at. M attendu	%at. M ICP-AES	%at. M XPS
ZrSi-P1	4,4	4,5 ± 0,1	2,9 ± 0,4
WSi-P1	4,5	4,5 ± 0,1	3,0 ± 0,4
TiSi-P1	4,5	3,4 ± 0,1	2,9 ± 0,4
MgSi-P4	?	7 ± 0,1	13 ± 1,8
NbSi-P1	4,5	4,4 ± 0,1	3,4 ± 0,5
TaSi-P1	4,6	4,5 ± 0,1	1,5 ± 0,2

Au regard des grandes surfaces spécifiques développées par ces solides, on pourrait penser que la dimension des particules qui les compose est très faible. L'analyse en XPS, qui permet de mesurer sur une profondeur de 5 nm, effectuée sur des particules d'une dimension inférieure à 5 nm devient alors une analyse globale et non surfacique. Or, les images MET présentées dans la section suivante montrent que les matériaux sont constitués de particules de plusieurs dizaines de nm pour les plus petites.

Par ailleurs, à part pour le MgO-SiO_2, la teneur en métal dopant en surface (XPS) est inférieure à la teneur globale. Ceci indique que les oxydes mixtes sont appauvris en éléments dopants en surface par rapport au cœur des grains qui composent les solides. Ceci peut s'expliquer par le fait que les vitesses des réactions d'étherolyse/condensation des précurseurs ne sont pas totalement nivelées. Des réactions plus rapides autour des précurseurs de dopants peuvent en effet aboutir à un matériau avec une surface enrichie en silice. Il reste néanmoins une quantité importante d'oxyde de métal dans la couche superficielle mesurée.

Les solides contenant du Ti sont les moins appauvris en métal en surface, ce qui suggère que les vitesses d'étherolyse et de condensation des précurseurs de Si sont plus proches de celles des précurseurs de Ti que celles des autres précurseurs dans les mêmes conditions de synthèse. A l'inverse, le solide contenant du Ta est le plus appauvri en métal en surface. Dans le cas du MgO-SiO_2, la teneur de Mg mesurée en XPS est doublée par rapport à la teneur globale. Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat surprenant. Il est possible que l'oxyde mixte soit très inhomogène et que la zone analysée en XPS (ellipse de 1,4 mm^2) soit enrichie en Mg par rapport à d'autres zones de l'échantillon. Il conviendrait donc d'effectuer d'autres analyses en XPS, voire en MET-EDS sur différentes zones de l'échantillon. Il est également probable que les précurseurs siliciques aient réagi dans un premier temps et que les précurseurs de Mg aient réagi dans un second temps pour s'accumuler en surface. Contrairement aux autres chlorures de métaux de transition, le chlorure de Mg est très ionique et stabilisé par les éthers présents dans le milieu. Il joue le rôle d'acide de Lewis,

catalysant les réactions autour du Si. Il est probable que le $MgCl_2$ catalyse la formation de silice dans un premier temps pour ensuite enrichir la surface en oxyde de Mg. Des études en ^{29}Si RMN au cours de la synthèse sol-gel, tel qu'effectué par Bourget *et al.* [148], pourraient permettre de répondre à cette question.

6 Homogénéité

A l'exception de l'échantillon de Ta_2O_5-SiO_2, les oxydes mixtes sont amorphes. Ces indications vont dans le sens d'une bonne dispersion du métal dans le réseau silicique.

Comme vu dans la section précédente, l'échantillon Ta_2O_5-SiO_2 développe, pour sa part, des phases cristallines de Ta_2O_5, montrant qu'une partie considérable du Ta n'est pas suffisamment dispersée dans la silice pour que le processus de cristallisation soit inhibé.

6.1 ATR-FTIR

Tel qu'expliqué dans l'étude bibliographique (p.18), la vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O des groupements silanols (ν_{as}Si-O(-H)) vibre, pour une silice pure, à une fréquence située autour de 980 cm^{-1} [47, 49]. Sur la Figure 19, on observe effectivement la bande relative à cette vibration, pour une silice pure obtenue par SGNH (Protocole n°3, p. 46, propriétés en Annexe n°5, p.221) à un nombre d'onde de 981 cm^{-1}.

Dans le cas d'un oxyde mixte, une bande résultant de la superposition des ν_{as}Si-O des silanols et des ponts Si-O-M (ν_{as}Si-O(-H) + ν_{as}Si-O(-M)) apparaît également dans cette zone. Sa position varie en fonction de la nature du métal dopant intégré dans la silice et est généralement différente de celle d'une silice pure [46]. Cette tendance est confirmée sur la Figure 19. En effet, la silice pure présente cette bande au nombre d'onde 981 cm^{-1}, tandis que les oxydes mixtes comportant du W, du Ti, du Nb, du Ta et du Mg présentent cette bande à des nombres d'onde significativement inférieurs (respectivement 955, 955, 968, 970 et 952 cm^{-1}). Ces mêmes oxydes mixtes analysés par FTIR reportés dans la littérature présentent cette bande entre 970 et 950 cm^{-1}. Selon l'étude de Francisco et Gushikem [49], ces observations indiquent la présence de liaisons Si-O-M.

Concernant l'oxyde mixte dopé au Zr, la position de la bande relative aux ν_{as}Si-O est difficile à identifier car il s'agit d'un épaulement de la bande relative aux ν_{as}Si-O-Si. Elle a été cependant estimée à 989 cm^{-1}, ce qui est situé à une fréquence de vibration supérieure à celle d'une silice pure. Des oxydes mixtes de ZrO_2-SiO_2 rencontrés dans la littérature montrent cette bande à 970 [52] et 975 [57] cm^{-1}, ce qui rend ce résultat difficile à interpréter. Il est possible que ce solide présente une forte proportion de fonctions siloxanes en surface, la grande proportion de ν_{as}Si-O(-H) décalant cette bande vers des nombres d'onde plus élevés.

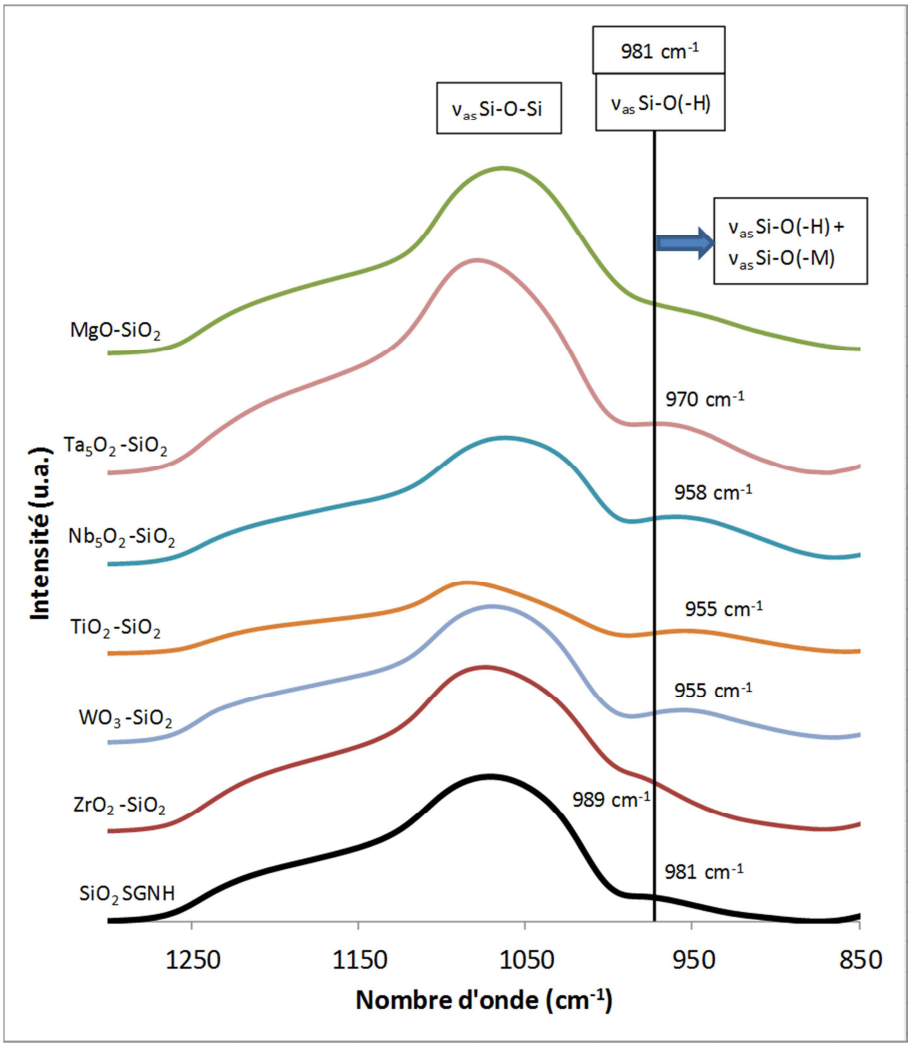

Figure 19 : Spectres obtenus par ATR-FTIR d'une silice pure et d'oxydes mixtes obtenus par SGNH sur une gamme de 1300 à 850 cm^{-1}

Une autre approche pour évaluer le degré d'intimité entre les éléments consiste à décrire les matériaux plus finement, notamment par rapport à la répartition des éléments dopants dans la silice grâce aux images obtenues par MET et aux analyses semi-quantitatives effectuées en EDS.

6.2 MET-EDS

Les échantillons Nb_2O_5-SiO_2 et TiO_2-SiO_2 se présentent sous forme de nanograins agglomérés de silice dopée. Aucune particule enrichie en élément dopant n'est observable sur les clichés MET (Figure 20), ce qui montre que l'élément dopant est soit dispersé sous forme d'élément isolé dans la silice, soit sous forme d'amas polymériques d'oxyde de Nb ou de Ti de dimension inférieure à 1 nm (limite de détection de la MET). Pour l'oxyde Nb_2O_5-SiO_2, la concentration en Nb varie de 5 à 9% selon la zone analysée (10 à 50 nm de diamètre) pour une moyenne de 6% et un écart-type de 1 (Figure 21). Pour l'échantillon TiO_2-SiO_2, la concentration en Ti varie de 0,8 à 3,5%, pour une moyenne de 3% et un écart-type de 1. (La concentration varie légèrement selon la zone de l'échantillon analysée). Nous considérons qu'une valeur de 1 pour l'écart-type est suffisamment faible pour dire que les éléments dopants sont répartis de façon uniforme dans la silice. Les deux échantillons présentent une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique tel que défini p.15 car aucune particule enrichie en

élément dopant n'est observable en MET et que les éléments dopants sont répartis de façon uniforme dans la silice.

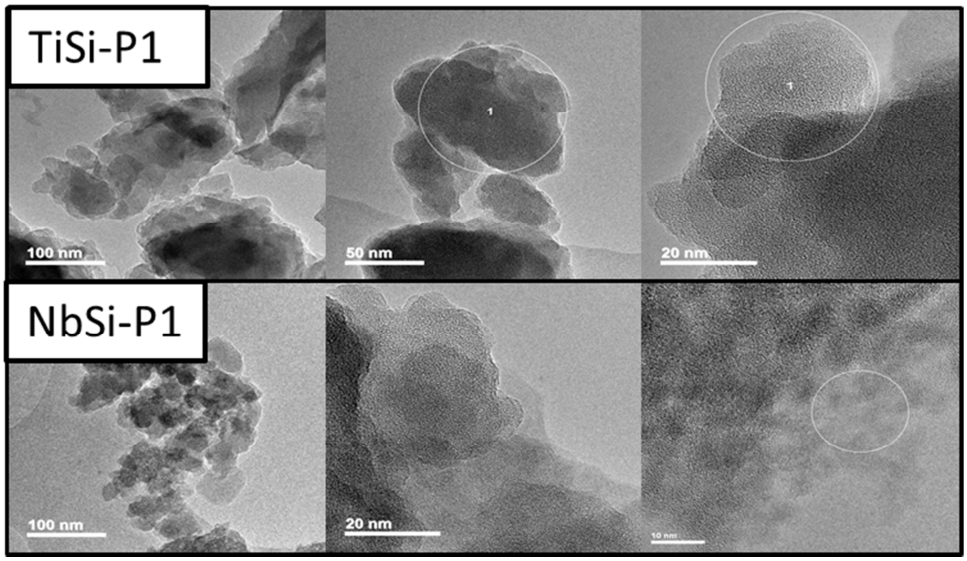

Figure 20 : Images obtenues par MET des particules constituant les échantillons TiO_2-SiO2 et Nb_2O_5-SiO_2, les cercles blancs représentent des zones analysées en EDS

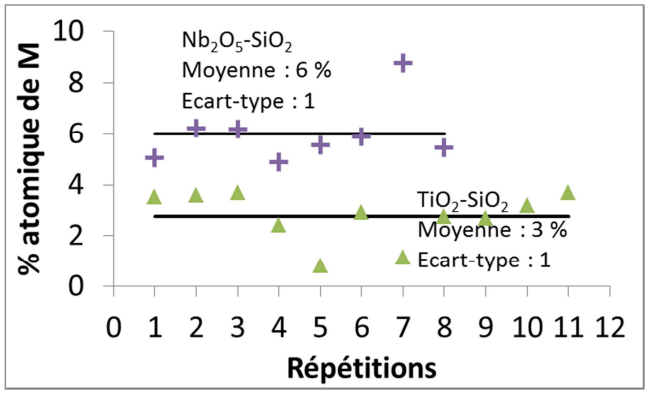

Figure 21 : Analyses semi-quantitative en EDS[1] sur différentes zones des échantillons Nb_2O_5-SiO_2 (à gauche) et TiO_2-SiO_2 (à droite) déterminés par EDS sur différentes zones des échantillons (fenêtres de 10 à 50 nm)

L'oxyde mixte ZrO_2-SiO_2 se présente également sous la forme de nanograins agglomérés de silice dopée sans particules inhomogènes sur la majorité des clichés réalisés en MET, à l'exception d'une zone contenant des particules d'environ 100 nm enrichies en Zr (Figure 22).

Les analyses en EDS montrent que la concentration en Zr varie autour de 6% avec un écart-type de 0,4 (Figure 23). La concentration en Zr reste visiblement stable sur la majorité du matériau. Cependant, l'une des analyses détecte 50% de Zr, mettant en évidence la présence des grosses particules enrichies en Zr.

[1] Concernant les analyses semi-quantitatives en EDS, la concentration atomique en élément dopant est calculée à partir de l'intensité du pic obtenu expérimentalement par EDX auquel un facteur de proportionnalité (k-factor ou coefficient de Cliff-Lorimer) fourni par le constructeur du système EDS est appliqué. Il s'agit d'un facteur théorique qui ne provient pas d'un échantillon de référence de nature proche des échantillons analysés. Les analystes estiment la justesse relative de ces analyses à environ 20% et elle est très variable d'un échantillon à l'autre. Pour cette raison, la valeur absolue du %at. n'est pas à considérer avec pertinence. Cependant, plusieurs analyses ont été effectuées sur des fenêtres d'analyse de 10 à 50 nm sur diverses zones d'un échantillon. L'écart-type à la moyenne de ces pourcentages donne une idée de l'homogénéité des oxydes mixtes.

La majorité du matériau présente une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique à l'exception de ces particules anecdotiques enrichis en Zr.

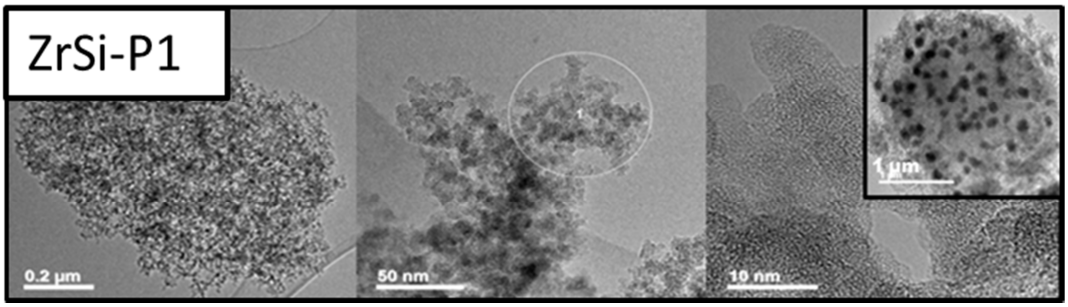

Figure 22 : Images obtenues par MET des particules constituant l'échantillon ZrO_2-SiO_2

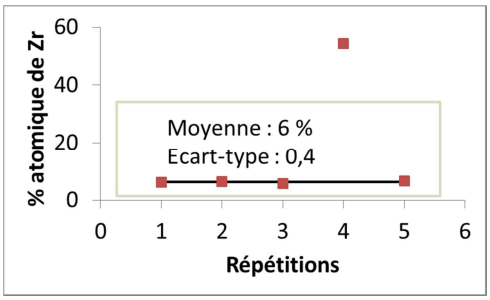

Figure 23 : Analyses semi-quantitative en EDS sur différentes zones de l'échantillon oxyde mixte ZrO_2-SiO_2

L'oxyde mixte WO_3-SiO_2 contient des particules de dimensions variables d'environ 2 nm enrichies en W réparties de façon inhomogène observables en MET et MEBT sur l'ensemble de l'échantillon (Figure 24). Il contient aussi, de façon plus anecdotique, des particules de plusieurs dizaines de nm (indiquée avec une flèche). Les mesures en EDS montrent une moyenne de 23% de W pour un écart type de 26, ce qui témoigne d'une grande variation de la concentration en W dans le matériau. Une analyse effectuée dans une zone enrichie en élément dopant mesure jusqu'à 74%at. de W à (Figure 25). Mais à la différence de l'échantillon contenant du Zr, la moyenne et l'écart-type des autres points se situent à 11% et 7 respectivement. La concentration en W varie donc de façon considérable au sein de l'échantillon.

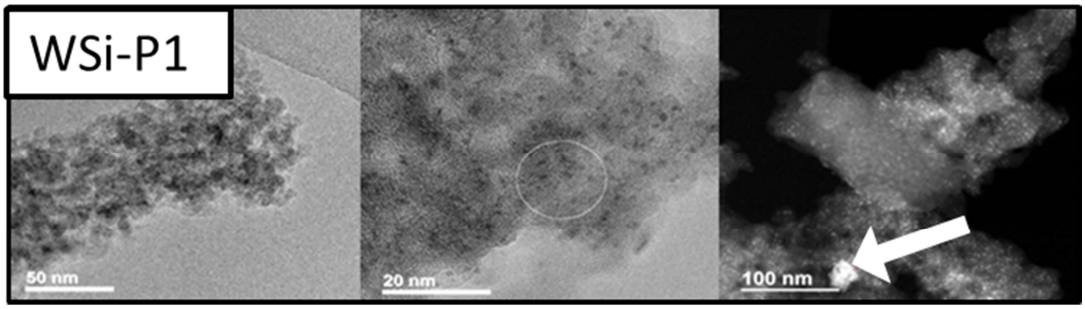

Figure 24 : Images obtenues par MET (fond gris) et MEBT (fond noir) des particules constituant l'échantillon WO_3-SiO_2, le cercle blanc indique une zone analysée par EDS

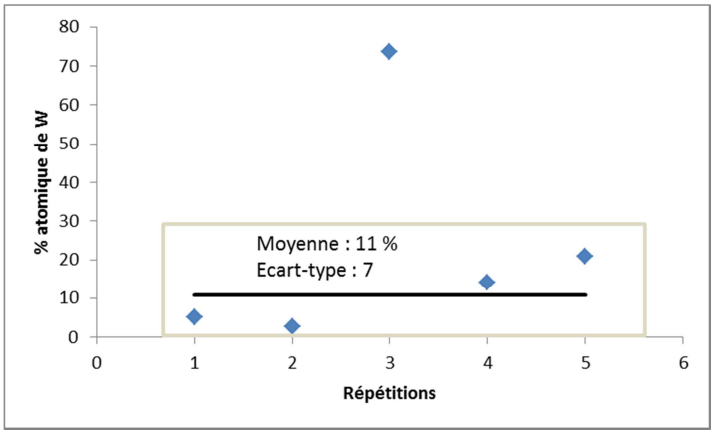

Figure 25 : Analyses semi-quantitative en EDS sur différentes zones de l'échantillon oxyde mixte WO_3-SiO_2

L'oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2 se présentent également sous la forme de nanograins agglomérés de silice dopée sans particules inhomogènes observables sur la majorité des clichés réalisés en MET (Figure 26). Cependant, l'oxyde mixte contient quelques zones avec des particules distinctes de la dimension du micron enrichies en Ta (images MEBT en Figure 27) qui constituent certainement les phases de Ta_2O_5 cristallines observées en DRX. De plus, la Figure 28 montre que la proportion de Ta est relativement variable sur l'ensemble des analyses (%at. Ta allant de 4 à 15, moyenne : 7, écart-type : 3).

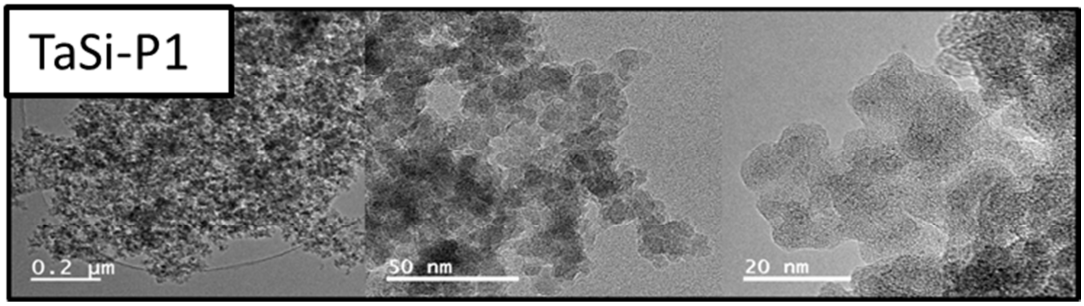

Figure 26 : Images obtenues par MET des particules constituant l'oxyde Ta_2O_5-SiO_2

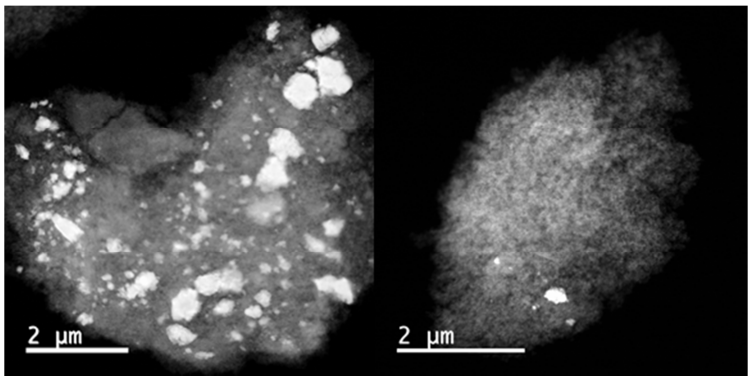

Figure 27 : Présence d'amas riches en Ta sur une zone de l'échantillon Ta_2O_5-SiO_2 analysé par MEBT

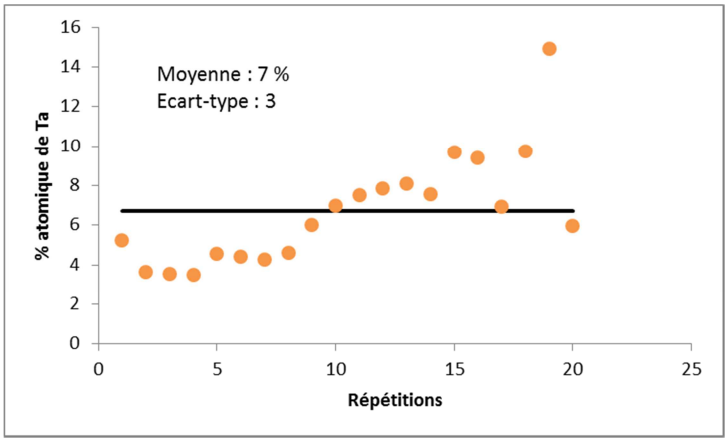

Figure 28 : Analyses semi-quantitative en EDS sur différentes zones de l'échantillon oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2

L'oxyde mixte MgO-SiO_2 n'a pas été analysé en MET-EDS.

6.3 Bilan par oxyde mixte

A l'aide des différents résultats collectés, nous tentons de représenter le degré d'homogénéité de chaque oxyde mixte. Chaque analyse renseigne sur une gamme de résolution donnée sans pouvoir déterminer la proportion exacte de liaisons Si-O-M. Dans cette étude, ce l'homogénéité a premièrement été estimée en vérifiant l'aspect des gels obtenus après autoclavage et la structure par DRX, qui indique la présence d'éventuelles phases cristallines de dimension suffisamment étendue pour être identifies. La comparaison des spectres obtenus en ATR-FTIR des oxydes mixtes et de la silice pure permet également de confirmer l'insertion d'hétéroatomes dans le réseau de silice et suggère la présence de liaisons Si-O-M. La comparaison entre la teneur globale d'un échantillon mesurée par ICP-AES et la teneur en surface (2nm) par XPS constitue une autre indication, qui informe notamment de la différence de la vitesses des réactions des précurseurs de différentes natures et de l'hétérogénéité qu'elle génère . Enfin, l'analyse du solide par MET permet de mettre en évidence une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique ou de détecter la présence de certaines particules enrichies en oxyde de métal. L'analyse en EDS permet d'évaluer si la concentration en élément dopant est uniforme sur l'échantillon.

6.3.1 L'oxyde MgO-SiO_2

Le caractère amorphe de l'oxyde mixte et l'analyse en ATR-FTIR suggèrent qu'une partie du métal est intégrée dans le réseau de silice et qu'il existe des liaisons Si-O-M. Les analyses en XPS et ICP-AES révèlent néanmoins que certaines phases sont enrichies en Mg (Table 18). Cette inhomogénéité est due à des différences en termes de vitesses des réactions des précurseurs. Il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation sans l'analyse en MET-EDS. Or étant donné la différence entre les mesures en ICP et en XPS, nous faisons l'hypothèse que ce solide présente une homogénéité faible.

6.3.2 L'oxyde Ta_2O_5-SiO_2

Bien que l'analyse en ATR-FTIR suggère qu'une partie du métal est intégré dans le réseau de silice et qu'il existe des liaisons Si-O-Ta, les autres analyses décrivent un solide peu homogène. En effet, ce solide dispose d'une surface appauvrie en Ta à hauteur de 70% par rapport à la masse (Table 18). De plus, cet oxyde mixte présente des phases cristallines de Ta_2O_5, preuve d'une pauvre intimité entre les oxydes. En effet, les images MET montrent la présence de phases enrichies en Ta de dimensions

micrométriques et une concentration variable en Ta sur différentes zones analysées en EDS. Pourtant, l'ATR-FTIR suggère qu'une partie du métal est intégré dans le réseau de silice et qu'il existe des liaisons Si-O-Ta.

Ce matériau contient donc plusieurs zones où le Ta est dispersé de façon peu uniforme sous forme d'atome isolé ou de particules de dimension inférieure au nanomètre, cohabitant avec des particules de dimensions micrométriques enrichies en Ta. Certaines de ces particules forment des phases de Ta_2O_5 cristallines.

Rappelons que l'intégralité des précurseurs de Ta engagée dans le milieu réactionnel n'est pas solubilisée à température ambiante. Lors de la synthèse de ce matériau, deux hypothèses sont possibles. Premièrement, lors de la montée en température, la totalité des précurseurs de Ta s'est solubilisée et forme un réseau oxyde avec les précurseurs siliciques. Encore une fois, les précurseurs de métaux ont réagi plus rapidement que les précurseurs siliciques, formant des particules enrichies en Ta et enrichissant le cœur du matériau. Dans le cas de la deuxième hypothèse, il est possible qu'une partie des précurseurs de Ta engagées dans le milieu réactionnel ne soit pas solubilisée quand la température augmente générant les particules enrichies en Ta. Dans les deux cas, le mélange des précurseurs étant peu homogène, les concentrations en Ta sont variables dans le matériau.

6.3.3 L'oxyde WO_3-SiO_2

Bien que la présence de liaisons Si-O-W soit suggérée par ATR-FTIR et que le solide ne montre pas de phases de WO_3 cristallines par DRX après calcination à 600°C, les autres analyses montrent un solide peu homogène. En effet, la surface de ce solide est appauvrie à hauteur de 36% at. W par rapport à la masse. Les analyses par MET mettent en évidence des nanoparticules d'environ 2 nm enrichies en WO_3 dispersées de façon irrégulières dans la silice mais aussi, plus rarement, des particules de l'ordre de 10 nm. Les analyses en EDS montrent que les concentrations en W sont très variables au sein de l'échantillon.

Deux configurations sont possibles pour cet oxyde mixte. La première est que le WO_3 est dispersé irrégulièrement dans la silice sous forme de nanoparticules enrichies en W d'environ 2 nm ou plus, dans ce cas, les liaisons Si-O-W se situe à la frontière entre la silice est les nanoparticules de W. La deuxième configuration associe ces nanoparticules avec du W dispersé sous forme d'atome isolé dans la silice ou de particules de dimension inférieure au nanomètre.

A température ambiante, l'intégralité des précurseurs de W n'est pas solubilisée dans le milieu réactionnel. Les hypothèses concernant la formation de cette structure sont les mêmes que pour l'oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2. La formation des nanoparticules peut de plus être accentuée par le traitement thermique à 600°C.

6.3.4 L'oxyde ZrO_2-SiO_2

Bien que l'analyse en ATR-FTIR ne confirme pas la présence de liaisons Si-O-M, que la surface de ce solide soit appauvrie à hauteur de 33%at. Zr par rapport à la masse et que quelques particules anecdotiques enrichies en Zr soient observables en MET-EDS, l'ensemble des analyses montrent un solide présentant l'élément dopant bien dispersé dans la silice. En effet, l'oxyde ZrO_2-SiO_2 est amorphe en DRX après calcination à 600°C. De plus, les analyses en MET-EDS montrent que l'élément

dopant est très majoritairement uniformément dispersé dans la silice soit sous forme d'atomes isolés, soit sous formes d'amas de dimensions subnanométriques.

Ce solide présente donc majoritairement une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique, bien que la surface soit légèrement appauvrie en Zr.

Notons que les précurseurs de Zr sont visuellement solubilisés à température ambiante dans le milieu réactionnel. La solution de précurseurs chlorés est donc homogène et les réactions impliquées dans la synthèse sol-gel non-hydrolytique se produisent uniformément dans le milieu. Des vitesses des réactions plus rapides autour du Zr enrichissent légèrement la masse du solide en élément dopant.
La présence de rares particules enrichies en Zr est certainement due à une mauvaise solubilisation d'une fraction des précurseurs de Zr non visible à l'œil nu, ou à leur réaction avec de l'eau présente de façon résiduelle dans le milieu.

6.3.5 L'oxyde Nb_2O_5-SiO_2

Le gel humide d'oxyde Nb_2O_5-SiO_2 contenait des grains noirs enrichis en Nb de la dimension du mm qui ont été séparés du reste du gel avant analyses. L'ATR-FTIR suggère qu'une partie du métal est intégré dans le réseau de silice et qu'il existe des liaisons Si-O-Nb. De plus, les analyses en MET-EDS montrent que l'oxyde mixte, en excluant les grains noirs, présente une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique. La surface est néanmoins appauvrie à hauteur de 25% en Nb par rapport à la masse.

L'intégralité des précurseurs chlorés de Nb engagée dans le milieu réactionnel n'est pas solubilisée à température ambiante, ce qui est à l'origine de la formation de grains noirs (preuve en Annexe n°3, 216). Le mélange réactionnel des réactifs est, quant à lui, homogène et donne lieu à un oxyde mixte homogène, même si des réactions plus rapides autour du Nb enrichissent légèrement la masse en élément dopant.

6.3.6 L'oxyde TiO_2-SiO_2

L'oxyde TiO_2-SiO_2 montre la meilleure homogénéité entre les oxydes parmi l'ensemble des matériaux étudiés. En effet, sa surface est appauvrie seulement à hauteur de 15% en élément dopant, l'analyse en ATR-FTIR suggère la présence de liaisons Si-O-Ti et les analyses MET-EDS montrent qu'il présente une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique.

Notons que le précurseur de Ti est sous forme liquide à température ambiante et qu'il est parfaitement miscible avec le milieu réactionnel. La forte volatilité de ce composé requière néanmoins des précautions particulières pour le doser correctement. Les vitesses des réactions des précurseurs de Si et de Ti sont vraisemblablement proches dans ces conditions de réaction, ce qui se traduit par un faible appauvrissement de la surface en élément dopant.

6.4 Amélioration de l'homogénéité

Dans chaque cas, une fraction de l'élément dopant est intégré intimement (présence de liaisons Si-O-M, homogénéité à l'échelle nanométrique) dans la silice même si les degrés d'homogénéité sont variables d'un solide à l'autre. Leurs degrés d'homogénéité sont cependant perfectibles. Pour cela, deux stratégies d'amélioration ont été identifiées :

- la solubilisation des précurseurs chlorés peut être améliorée. En effet, dans plusieurs cas, l'intégralité des précurseurs de métaux n'est pas solubilisée dans le milieu réactionnel à température ambiante. Dans ces conditions, lors de la montée en température dans l'autoclave, il y a une compétition entre les vitesses de solubilisation des précurseurs et celles des réactions chimiques. Si un gel se forme avant que l'intégralité des chlorures de métaux solides ne soit solubilisée, des zones enrichies en métal dans l'oxyde mixte peuvent apparaître. Pour pallier à ce problème, la mise sous agitation du milieu chauffé en autoclave et/ou le chauffage de l'autoclave avec une rampe de température peuvent être envisagés pour résoudre ce problème. Dans ces cas-là, la méthode de synthèse en tube scellé permet de suivre l'aspect visuel du milieu réactionnel afin de vérifier si les réactifs sont solubilisés. Une autre solution consiste à solubiliser l'intégralité des réactifs à température ambiante en employant d'autres solvants que celui utilisé classiquement (CH_2Cl_2), en utilisant des précurseurs de nature différente (fluorures, iodures, alkoxydes) et/ou en ajoutant de plus grandes proportions de solvant. Le degré de pureté des chlorures de métaux peut également influencer leur solubilisation. Ces composés étant très sensibles à l'eau et à l'oxygène, ils peuvent aussi se passiver après ouverture des flacons, même conservés en boite à gant. Il convient donc de les commander les plus purs possible, en très petites quantités et de les stocker dans les conditions les plus inertes possible.
- les vitesses des réactions des précurseurs de différente nature peuvent être nivelées *via* les paramètres de synthèse. Dans les cas où l'intégralité des précurseurs de métaux est solubilisée dans le milieu réactionnel à température ambiante, le milieu réactionnel forme une solution homogène. Dans ce cas de figure, afin d'obtenir une grande proportion de liaisons Si-O-M, les cinétiques d'étherolyse et de condensation des précurseurs de différentes natures doivent être les plus proches possibles. Afin de les niveler, il est possible de modifier la température d'autoclavage, d'utiliser un donneur d'oxygène différent ou alors d'avoir recours à la méthode alkoxyde.

Ces stratégies peuvent être accompagnées d'un suivi des synthèses par RMN (synthèse en tube de RMN scellés) tel qu'effectué par Bourget *et al.* [149] et Arnal *et al.* [150]. En effet, le suivi par RMN permet de vérifier la nature des espèces présentes dans le milieu réactionnel afin de déterminer les conditions qui permettent de mieux niveler les vitesses des réactions entre les différents précurseurs.

7 Conclusions et perspectives

7.1 Remarques générales

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer le potentiel de la méthode de synthèse SGNH pour la préparation de divers oxydes mixtes notamment en termes d'homogénéité. Pour cela, nous avons cherché à vérifier que les synthèses donnent lieu à des matériaux poreux, de préférence mésoporeux, où l'entièreté de l'élément « dopant » engagée est intégrée intimement au réseau silicique.

Les solides sont tous majoritairement mésoporeux, avec de grandes surfaces spécifiques et volumes poreux. Ils sont également tous amorphes sauf l'oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2 qui contient des phases cristallines de Ta_2O_5. De plus, dans tous les cas (hors solide dopé au Mg) et quel que soit le degré d'intimité entre les éléments, la surface est appauvrie en élément dopant à des degrés variables.

Au bilan, la combinaison des différentes méthodes d'évaluation de l'homogénéité nous permet de classer les familles d'oxydes mixtes par ordre d'homogénéité selon la classification suivante :

$$TiO_2\text{-}SiO_2 > Nb_2O_5\text{-}SiO_2 > ZrO_2\text{-}SiO_2 > WO_3\text{-}SiO_2 > MgO\text{-}SiO_2 > Ta_2O_5\text{-}SiO_2$$

Cependant, les solides sont difficilement comparables entre eux et les liaisons Si-O-M ne sont pas directement mises en évidence ni quantifiées. L'étude de l'homogénéité pourrait être complétée par des analyses en spectroscopies UV-Vis [63-65], Raman [43], XANES [66], EXAFS [66], RMN ^{29}Si [44, 52] et ToF-SIMS. Il est également possible de mettre en évidence et de quantifier les liaisons Si-O-M par FTIR à condition d'évacuer tous les silanols de la surface tel qui mis en œuvre par Seco *et al.* [51], mais ces méthodes n'ont pas pu être mises en œuvre dans cadre de cette thèse à l'exception du ToF-SIMS dans le Chapitre 4 pour l'analyse de l'oxyde Nb_2O_5-SiO_2.

7.2 Perspectives par matériau

7.2.1 L'oxyde mixte MgO-SiO_2

Les essais d'obtention par SGNH *via* la méthode éther se sont révélés très complexes de par la difficulté à solubiliser le $MgCl_2$. D'autre part, le solide obtenu se révèle peu homogène. De plus, des analyses complémentaires (Annexe n°6, 223) montrent que ce solide présente une très faible acidité (pour des caractérisations en TPD-NH_3 et conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone) et les sites basiques ne sont pas visibles par TPD-CO_2. Tous ces éléments nous ont conduits à ne pas poursuivre nos efforts sur l'obtention de cet oxyde mixte par SGNH.

7.2.2 Les oxydes mixtes TiO_2-SiO_2, ZrO_2-SiO_2 et WO_3-SiO_2

Pour ces trois oxydes mixtes, des optimisations telles que citées auparavant sont envisageables mais n'ont pas été menées dans le cadre de cette thèse. De plus les oxydes mixtes TiO_2-SiO_2 et ZrO_2-SiO_2 font partie des plus homogènes.

Dans le Chapitre 6, les solides ZrO_2-SiO_2, WO_3-SiO_2, TiO_2-SiO_2 et Nb_2O_5-SiO_2 sont comparés en termes de réactivité de surface *via* des analyses de TPD-NH_3, TPD-CO_2, CO-FTIR et la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone. Leur évolution en condition hydrothermale est également investiguée.

7.2.3 L'oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2

Cet oxyde mixte fait partie des oxydes les plus homogènes. Cependant, lors de sa synthèse des grains noirs enrichis en Nb se forment car le $NbCl_5$ n'est pas totalement solubilisé dans le milieu réactionnel. Pour un oxyde mixte contenant 4,5%at. Nb, l'élimination de ces grains noirs n'appauvrit pas significativement le solide en Nb. Par contre, cet effet pourrait être gênant dans le cas de synthèses d'oxydes mixtes contenant de plus hautes teneurs en Nb. Il pourrait être évité en suivant les stratégies décrites précédemment. Cet oxyde mixte est très prometteur pour la conversion de composés biosourcés. De plus, aucune référence de Nb_2O_5-SiO_2 synthétisé par SGNH ne figure dans la littérature. Des optimisations du protocole de synthèse visant à supprimer les grains noirs et une étude de l'impact des paramètres de synthèse sur les propriétés de ce matériau sont donc présentées dans le Chapitre 4 de cette thèse.

7.2.4 L'oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2

Ce solide est le moins homogène de tous. Néanmoins comme pour le solide Nb_2O_5-SiO_2, aucune référence d'oxyde Ta_2O_5-SiO_2 synthétisé par SGNH par la voie éther ne figure dans la littérature. De plus, l'oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2 a aussi montré son intérêt pour des procédés de conversion de composés biosourcés [116], notamment pour le procédé de conversion de l'éthanol en butadiène [17]. C'est pourquoi une attention particulière est portée pour ce solide et des optimisations visant à améliorer l'homogénéité entre les oxydes sont décrites dans le Chapitre 5 de cette thèse.

Chapitre 4 : Développement d'oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH

1 Introduction

Plusieurs exemples d'oxydes mixtes de Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par imprégnation [114, 133] et sol-gel hydrolytique [16, 101, 114, 136-138] figurent dans la littérature. Il constituent de bons catalyseurs pour des réactions d'hydratation [133], de déshydratation [16, 133], de condensation [133] et d'époxidation [139]. Ces oxydes mixtes ont montré des propriétés principalement acides de Lewis et de Brønsted [114, 133]. Par ailleurs, plusieurs travaux montrent que le Nb améliore la stabilité hydrothermale de matériaux siliciques [67]. Ces particularités font de l'oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 un solide particulièrement prometteur pour la conversion de composés biosourcés.

Dans le Chapitre 3, nous avons présenté un matériau de Nb_2O_5-SiO_2 synthétisé par SGNH avec une porosité intéressante pour une application en catalyse et une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique (MET-EDS). Cependant, cet oxyde contient également, de façon minoritaire, des zones inhomogènes noires enrichies en Nb de la dimension du millimètre. Même si l'élimination de ces grains noirs n'appauvrit pas considérablement l'oxyde mixte pour un dopage à 4,6%at de Nb, il est possible qu'il soit gênant pour des teneurs en éléments dopants plus élevées.

Nous avons donc cherché à améliorer le Protocole n°1 afin de mieux contrôler la teneur de l'oxyde mixte obtenu et en assurant toujours une bonne dispersion du Nb dans la silice. De plus, pour des synthèses sol-gel hydrolytique et SGNH, plusieurs exemples de la littérature montrent que les propriétés de divers oxydes mixtes peuvent être modifiées *via* les paramètres de synthèse [22]. En identifiant l'impact de différents paramètres de synthèse SGNH sur les propriétés des matériaux, il sera possible de « designer » des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 en fonction des propriétés recherchées.

Ce chapitre résume les optimisations ainsi réalisées. L'ambition est d'établir des liens entre la méthode de synthèse, le degré d'homogénéité, l'état de surface et l'occurrence des sites actifs en surface, de façon à avoir un contrôle sur les propriétés catalytiques des matériaux *via* les paramètres de synthèse.

Dans cette optique, les paramètres de synthèses suivants ont été explorés :

- conditions de mélange des précurseurs,
- températures de calcination des gels séchés,
- conditions de lavages des gels humides,
- impact combiné de l'atmosphère de lavage et de calcination.

Les propriétés évaluées afin de situer les oxydes mixtes les uns par rapport aux autres ont été les suivantes :

- observations macroscopiques (solubilisation du $NbCl_5$, aspect des gels humides et solides après calcination),
- texture par physisorption d'azote,
- composition chimique par ICP-AES, XPS et analyse CHNS pour certains échantillons,
- réactivité de surface *via* la réalisation de tests catalytiques « molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone. Pour certains échantillons, la force et

la nature des sites acides est caractérisée par l'adsorption de molécules sondes (NH_3, CO_2 et CO).

Dans certains cas, la caractérisation du degré d'intimité entre les éléments est approfondie à l'aide des évaluations suivantes :

- morphologie et homogénéité à l'échelle du nanomètre par MET-EDS,
- proportion des liaisons Si-O-M et perturbation de la liaison Si-O-Si par ATR-FTIR,
- proportions relatives des liaisons Si-O-Nb et Nb-O-Nb par ToF-SIMS.

Tous les solides Nb_2O_5-SiO_2 ont été analysés en DRX et sont amorphes. Les diffractogrammes ne sont donc pas présentés dans ce chapitre.

Une première partie du chapitre dresse ainsi un aperçu de l'impact des paramètres de synthèse sur les propriétés citées ci-dessus, recommande un protocole de synthèse d'oxyde Nb_2O_5-Si_2O par SGNH et propose des perspectives pour approfondir la connaissance et l'amélioration de cette famille de matériaux.

Dans la dernière section, l'oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 le plus prometteur en termes de propriétés catalytiques est comparé à des oxydes mixtes synthétisés par sol-gel hydrolytique et imprégnation humide afin de mettre en évidence les particularités de la méthode SGNH.

2 Impact des conditions de mélange des précurseurs

Afin de résoudre le problème lié à la présence des grains noirs lors de l'obtention du solide Nb_2O_5-SiO_2 *via* le Protocole n°1, une étude visant à solubiliser l'intégralité du $NbCl_5$ dans le milieu réactionnel a été effectuée (Annexe n°3, p.216). Les paramètres suivants ont ainsi été évalués : la nature du (des) solvant(s) (CCl_4, $CHCl_3$, toluène, acétonitrile), la quantité de solvant, la température, le temps de solubilisation et l'ordre d'ajouts des réactifs dans le milieu. Il en ressort que le $NbCl_5$ est entièrement solubilisé dans le milieu réactionnel après une nuit à température ambiante à l'aide d'un excès de 6% massique en diisopropyléther ($^{i}Pr_2O$, donneur d'oxygène) par rapport à la quantité classiquement employée (conditions stœchiométriques).

Dans cette partie, deux oxydes mixtes de Nb_2O_5-SiO_2 contenant 4,6%at. Nb sont donc comparés : l'un synthétisé *via* le Protocole n°1 (nomenclature de l'échantillon NbSi-P1), l'autre, synthétisé *via* le Protocole n°4 (p.46, nomenclature de l'échantillon NbSi-P4) pour lequel l'entièreté du $NbCl_5$ est solubilisée dans le milieu réactionnel comme décrit ci-dessus. L'$^{i}Pr_2O$ étant un réactif donneur d'oxygène dans le processus de synthèse, il est probable qu'une variation de sa quantité dans le milieu réactionnel induise des modifications au niveau des propriétés des solides obtenus, ce qu'il convient de vérifier.

2.1 Caractéristiques macroscopiques

Comparativement au Protocole n°1, le Protocole n°4 permet non seulement de solubiliser l'intégralité des précurseurs engagés dans le milieu réactionnel, mais aussi d'obtenir un gel final de couleur uniforme sans grains noirs.

Dans le cas du Protocole n°4, les molécules de $NbCl_5$ sont pré-solubilisées une nuit à température ambiante, puis le milieu est autoclavé à 110°C. A température ambiante, ces précurseurs peuvent :

- être solubilisés,
- avoir réagi avec l'éther et former des précurseurs intermédiaires possédant des fonctions chlorées et alkoxydes. Dans ce cas de figure, il est alors possible :
    - o que ces intermédiaires aient condensé avec d'autres précurseurs de Nb pour former des particules colloïdales exclusivement de Nb,
    - o qu'ils aient condensé avec d'autres précurseurs de Nb et de Si pour former des particules colloïdales « Nb/Si » (ce cas étant moins probable de par la moindre réactivité des précurseurs de Si comparativement à ceux de Nb).

Lorsque ce milieu réactionnel est autoclavé à 110°C, un gel tridimensionnel se forme après réaction des précurseurs de Nb et de Si. Dans le cas où les précurseurs réagissent à température ambiante pendant le délai de pré-solubilisation, les vitesses de ces réactions sont plus lentes que celles opérées directement à 110°C. Les intermédiaires formés sont donc probablement de nature différente, ce qui conduit potentiellement à un solide final aux propriétés modifiées.

Au vu de ces observations macroscopiques, le gel issu de la synthétisé avec le Protocole n°4 semble prometteur en termes de contrôle de la composition chimique et d'homogénéité, ce qui sera vérifié par la suite.

2.2 Texture

Pour les deux échantillons NbSi-P1 et NbSi-P4, l'analyse de physisorption d'azote génère des isothermes similaires (Figure 29). La Table 19 montre que ces deux oxydes développent des surfaces spécifiques et des volumes poreux élevés et proches, bien que la surface de l'échantillon NbSi-P4 soit plus élevée de 13% (proche de l'erreur expérimentale). Les diamètres de pores estimés par la méthode BJH et par le calcul de 4V/A sont proches. Enfin, la surface microporeuse est également proche pour les deux solides. Les modifications potentiellement opérées avec le Protocole n°4 n'induisent donc pas d'effets considérables au niveau de la texture des matériaux.

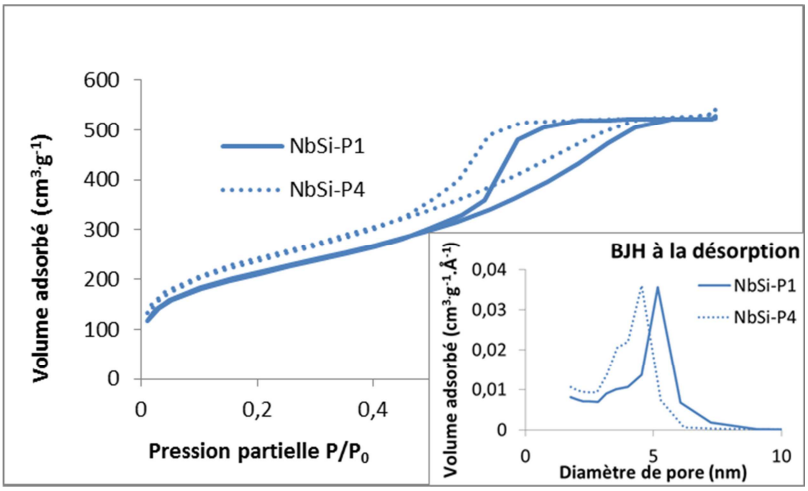

Figure 29 : Isothermes de physisorption d'azote (à gauche) et distribution poreuse (à droite) des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH avec le Protocole n°1 et le Protocole n°4

Table 19 : Propriétés texturales obtenues par physisorption d'azote des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH avec le Protocole n°1 et le Protocole n°4

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. des.}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)	$\%S_\mu$
NbSi-P1	750	0,82	5	4	100	13
NbSi-P4	850	0,84	5	4	164	20

2.3 Composition chimique

La composition des échantillons NbSi-P1 et NbSi-P4 attendue, mesurée en ICP-AES et en XPS sont comparables (Table 20).

Pour cette teneur en Nb faible, l'évacuation des grains noirs n'affecte pas considérablement la teneur du reste de l'oxyde mixte dans le cas du Protocole n°1. Mais ce phénomène risque d'être gênant pour des teneurs plus élevées. Bien que le Protocole n°4 résolve ce problème, il n'a pas permis de niveler les vitesses des réactions des précurseurs de Nb et de Si afin de réduire l'écart entre les teneurs en surface et le cœur des grains.

Table 20 : Comparaison des compositions attendues, analysées en XPS et en ICP-AES des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH avec le Protocole n°1 et le Protocole n°4

%at. Nb/Si	Attendue	ICP-AES – Masse	XPS - Surface	% de différence entre XPS et ICP-AES
NbSi-P1	4,5	4,4 ± 0,1	3,4 ± 0,5	*23*
NbSi-P4	4,5	4,4 ± 0,1	3,3 ± 0,5	*25*

2.4 Homogénéité

2.4.1 MET

Les clichés pris par MET (Figure 30) permettent de visualiser que les deux oxydes mixtes se présentent sous la forme d'agrégats de particules de silice dopée de Nb. Aucune particule enrichie en Nb n'est visible. Les deux oxydes mixtes présentent une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique et aucune différence n'est observée entre les deux solides. Les données des analyses en EDS pour l'oxyde mixte obtenu *via* le Protocole n°4 ne sont pas disponibles. Cependant, l'analyste a précisé qu'à l'instar de l'échantillon NbSi-P1, l'échantillon NbSi-P4 présentait une concentration uniforme de Nb au sein du matériau.

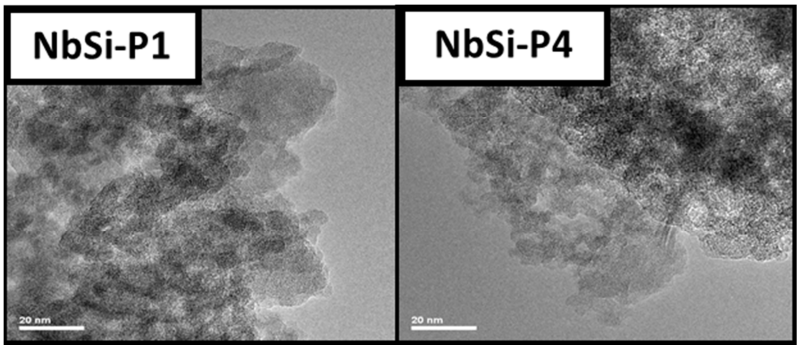

Figure 30 : Images obtenues par MET des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH avec le Protocole n°1 et le Protocole n°4

2.4.2 ToF-SIMS

Tel que décrit dans la partie bibliographique (p.20), lors de l'analyse ToF-SIMS, la surface de l'échantillon est ionisée et les fragments qui en résultent sont identifiés et quantifiés. Dans la population d'ions positifs, plusieurs espèces intéressantes ont été identifiées : les ions contenant du silicium et/ou du Nb (la nomenclature « fragments inorganiques » se réfère à la somme de ces ions), les ions contenant au moins un atome de Nb (la nomenclature « fragments de Nb » se réfère à la somme de ces ions), les ions contenant plusieurs atomes de Nb (dimériques, trimériques et tétramériques, la nomenclature « fragments polyNb » se réfère à la somme de ces ions) ainsi que les ions Nb-O-Si^+, qui révèlent la présence de liaisons Nb-O-Si en surface. L'ensemble de ces ions sont détaillés dans la partie expérimentale.

La Figure 31 montre que les solides obtenus avec le Protocole n°1 et avec le Protocole n°4 ont la même proportion de Nb en surface, ce qui confirme les résultats précédents. Les deux oxydes mixtes possèdent des liaisons Nb-O-Si car des fragments de Nb-O-Si^+ sont détectés. Ces fragments se trouvent dans des proportions comparables pour les solides synthétisés *via* le Protocole n°1 et le Protocole n°4. Ces deux solides contiennent également des agrégats de Nb_2O_5 polymérique car des fragments contenant plusieurs atomes de Nb sont détectés. Ils sont vraisemblablement d'une dimension inférieure à celle du nanomètre car non visibles sur les images MET. La proportion de ces fragments polymériques est également comparable pour les deux échantillons.

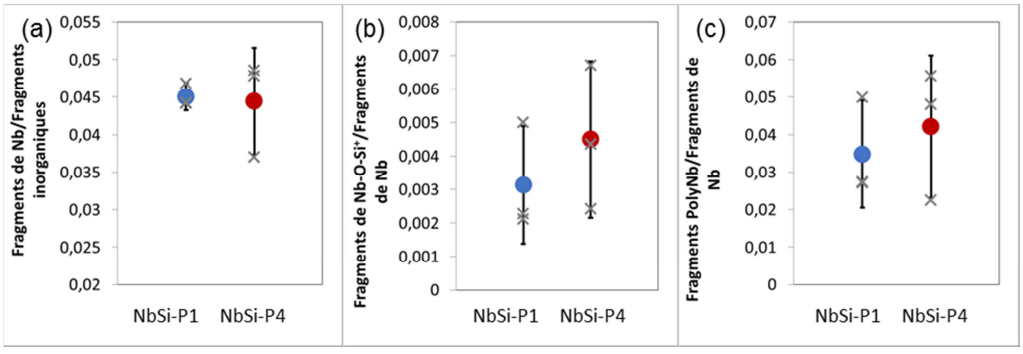

Figure 31 : Proportions de Nb en surface (a), proportions de liaisons Nb-O-Si (b), et proportions de fragments polyNb (c) évaluées par ToF-SIMS pour des ions positifs des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH avec le Protocole n°1 et le Protocole n°4

2.4.3 ATR-FTIR

Les deux oxydes mixtes préparés *via* le Protocole n°1 et le Protocole n°4 sont comparés à la silice pure synthétisée par SGNH de référence sur la Figure 32. Tel qu'expliqué dans le Chapitre 3, les bandes associées aux ν_{as}Si-O suggèrent la présence de liaisons Si-O-Nb. Les nombres d'onde de ces vibrations sont très proches pour les deux oxydes mixtes (respectivement 958 et 959 cm^{-1} pour les échantillons NbSi-P1 et NbSi-P4), ce qui suggère aussi que la proportion de liaisons Nb-O-Si est proche pour les deux oxydes mixtes. Les ν_{as}Si-O-Si vibrent également à des fréquences comparables, respectivement 1055 et 1051 cm^{-1}. Le réseau silicique est donc perturbé de la même façon pour ces deux solides.

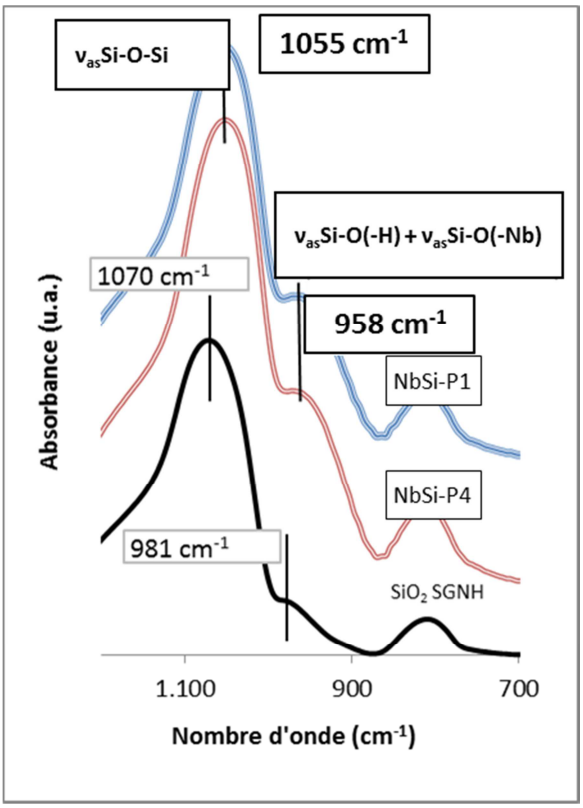

Figure 32 : Spectres obtenus par ATR-FTIR des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH avec le Protocole n°1 et le Protocole n°4 ainsi qu'une silice pure sur une gamme de 1200 à 700 cm^{-1}

En conclusion, toutes les données disponibles pour caractériser l'homogénéité montrent que les solides synthétisés *via* le Protocole n°1 et le Protocole n°4 ont un degré de dispersion du Nb comparable dans la silice.

2.5 Réactivité

2.5.1 TPD-NH_3, TPD-CO_2 et CO_2-FTIR

Les deux échantillons obtenus *via* le Protocole n°1 et le Protocole n°4 répondent vis-à-vis de l'analyse en TPD-NH_3 (Figure 33). Ils se caractérisent par un pic de désorption de NH_3 aux alentours de 250°C associé à des sites acides plutôt faibles. L'aspect traînant de la courbe au-delà de 350°C peut être attribué à la présence de sites de forces moyennes voire fortes dans des proportions très minoritaires par rapport aux sites acides de force faibles.

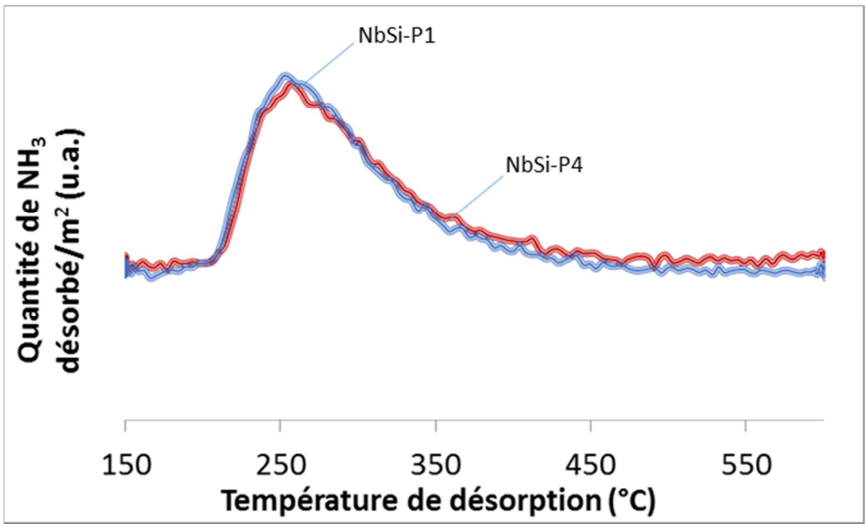

Figure 33 : Thermogrammes obtenus par TPD-NH_3 des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH avec le Protocole n°1 et le Protocole n°4

L'analyse par TPD-CO_2 d'un échantillon basique de MgO de référence conduit à la désorption de molécules de CO_2 entre 90 et 440°C, ce qui indique la présence de sites basiques de forces moyennes et fortes [151] (Figure 34). En comparaison, les deux oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2 ne répondent pas à cette analyse.

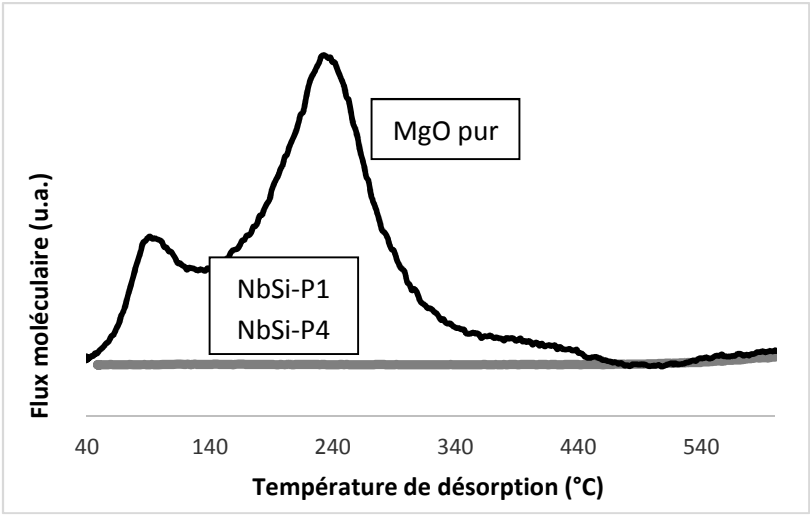

Figure 34 : Thermogrammes obtenus par TPD-CO_2 des solides Nb_2O_5-SiO_2 synthétisé par SGNH avec le Protocole n°1 et le Protocole n°4 comparés à celui d'un oxyde MgO pur

De même, tel que présenté en Figure 35, aucun carbonate n'est visible par FTIR (*via* deux bandes situées à 1646 et 1430 cm^{-1} [152]) à la surface des échantillons NbSi-P1 et NbSi-P4 au contact du CO_2. Ces résultats montrent que les oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2 n'ont pas de sites basiques de forces moyenne ni forte, ce qui n'exclut pas l'existence de sites basiques de force faible n'interagissant pas avec le CO_2 [153] notamment mis en jeu dans une paire acide-base Nb^+-O^-.

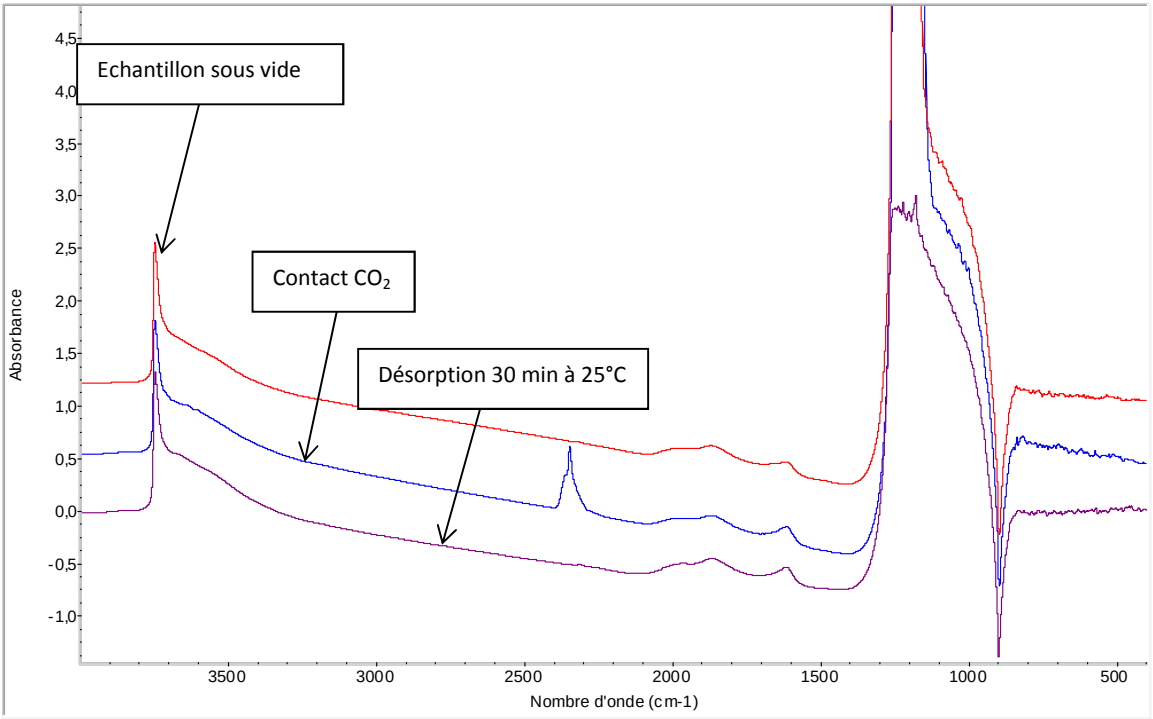

Figure 35 : Spectres obtenus par CO_2-FTIR de l'échantillon NbSi-P1 après dégazage, adsorption puis désorption de CO_2 à température ambiante suivie (spectres identiques pour l'échantillon NbSi-P4)

2.5.2 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone

Les deux solides ont été caractérisés *via* la réaction de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanol (Figure 36). Comme expliqué dans l'étude bibliographique (p.23), la déshydratation de l'alcool est catalysée par l'ensemble des sites acides du matériau (sites acides de Lewis et/ou de Brønsted), tandis que la réaction de transfert d'hydrogène est catalysée par les sites acides de Lewis ou les paires acide-base.

On observe sur la Figure 36 que les deux solides catalysent la déshydratation sur les sites acides de forces faible et moyenne révélés par TPD-NH_3. Ils catalysent également des réactions de transfert d'hydrogène, révélant la présence de sites acides de Lewis et/ou de paires acide-base, sachant que la base potentielle associée est ici trop faible pour interagir avec le CO_2. Les rendements sont similaires pour les deux solides, confirmant qu'ils comportent des propriétés catalytiques comparables. Les rendements à isosurface sont également comparables.

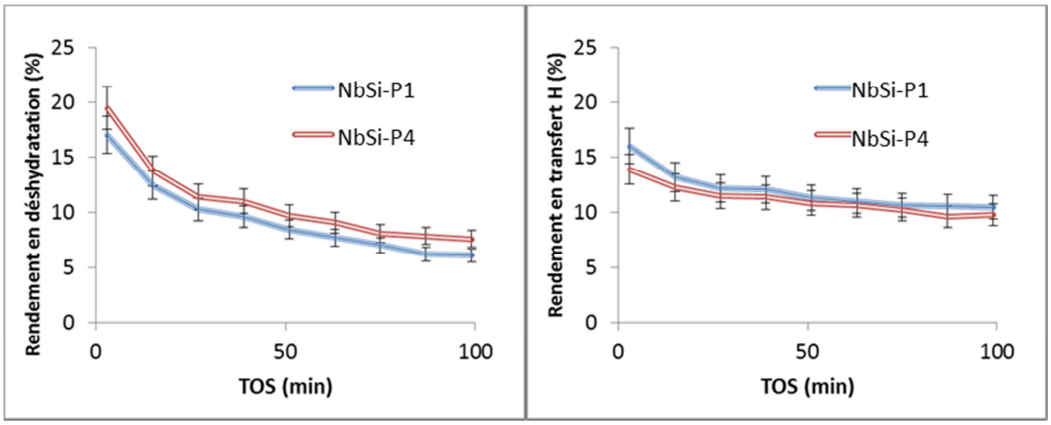

Figure 36 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH avec le Protocole n°1 et le Protocole n°4

2.6 Conclusions sur l'effet des conditions de mélange des précurseurs

Les différences entre les oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus *via* le Protocole n°1 et le Protocole n°4 s'observent uniquement de façon macroscopique. Le Protocole n°4 a permis de solubiliser l'intégralité du $NbCl_5$ engagé dans la synthèse et d'éliminer la formation de grains noirs inhomogènes dans le gel tout en conservant les propriétés texturales, structurales et morphologiques ainsi que le degré d'homogénéité et la réactivité de surface. **Le Protocole n°4 sera donc plus propice à la synthèse d'oxydes mixtes contenant des teneurs plus élevées en Nb tout en contrôlant la composition chimique.**

3 Impact de la température de calcination

Pour des synthèses sol-gel et SGNH, les températures de calcination classiquement employées se situent entre 500 et 600°C. Les oxydes mixtes synthétisés par SGNH présentés dans le chapitre 3 (Protocole n°1) ainsi que les échantillons NbSi-P1 (Protocole n°1) et NbSi-P4 (Protocole n°4) ont été calcinés à 600°C. Or, les conditions de ce traitement thermique peuvent avoir un impact fort sur les textures, les degrés de dispersion des éléments dopants dans la silice et la nature des sites actifs en surface. Il convient donc de déterminer l'impact de la température de calcination sur ces différentes propriétés. Dans cette optique, un gel synthétisé *via* le Protocole n°4 contenant 4,6 %at. Nb a été divisé en 4 fractions et calciné sous air sec en lit traversé avec une rampe de 10°C/min aux températures suivantes : 450, 500, 550 et 600°C. La section suivante décrit les propriétés de ces oxydes afin de déterminer les meilleures conditions de calcination pour l'oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2.

3.1 Carbone résiduel en surface

3.1.1 Aspect des oxydes

La couleur des oxydes mixtes évolue du plus foncé au plus clair lorsque la température de calcination augmente (Figure 37). L'oxyde est blanc pour une calcination à 600°C et très légèrement beige pour une calcination à 550°C. Il comporte respectivement une couleur beige marquée et brune pour les calcinations à 500°C et 450°C, ce qui atteste de la présence de carbone non évacué durant la calcination. Des analyses complémentaires ont donc été réalisées afin de mieux caractériser ces résidus carbonés.



Figure 37 : Aspect des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH calcinés sous flux d'air sec à différentes températures, de gauche à droite 450, 500, 550 et 600°C

3.1.2 Analyse CHNS

Les pourcentages massiques en carbone mesurés *via* l'analyse CHNS confirment que les échantillons calcinés à 450 et 500°C contiennent une proportion considérable de carbone non-évacué lors de la calcination. L'échantillon calciné à 550°C contient une proportion négligeable de carbone tandis que l'échantillon calciné à 600°C est entièrement inorganique.

Table 21 : Pourcentages massiques en carbone résiduel mesurés par analyse CHNS des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH calcinés sous flux d'air sec à différentes températures

T° de calcination (°C)	% massique(C)
450	1,52
500	1,34
550	0,05
600	0

3.1.3 Analyse du carbone par XPS

Sur un échantillon purement inorganique, comme une silice pure auquel nos échantillons peuvent être assimilés sur cet aspect, l'XPS détecte systématiquement du « carbone de contamination » intrinsèque à l'analyse, pour une teneur généralement inférieure à 10% atomique.

Les oxydes mixtes de Nb_2O_5-SiO_2 calcinés à 450, 500 et 550°C possèdent plus de 10% de carbone *via* l'analyse XPS, ce qui confirme la présence de carbone non évacué durant la calcination (Table 22).

Table 22 : Teneurs atomiques en carbone mesurées à l'XPS des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH calcinés sous flux d'air sec à différentes températures

T° de calcination (°C)	%at. C
450	16
500	24
550	14
600	5

De plus, pour ces trois solides, le carbone mesuré n'a pas le même degré d'oxydation que pour le solide calciné à 600°C (Figure 45). En effet, le carbone mesuré à l'XPS peut-être :

- aliphatique (C-(C,H)),
- lié simplement à un O (C-O),
- lié à deux O ou avec une liaison double à un O (C=O).

La Figure 38 montre le pic du carbone qui peut être décomposé en trois contributions selon qu'il soit C-(C,H), C-O ou C=O. Sur une silice pure classique, le « carbone de contamination » contient une grande proportion d'atomes de carbone liés à des atomes d'oxygène. C'est le cas de l'échantillon calciné à 600°C. Or, pour les échantillons calcinés à 450, 550 et 550°C, la contribution des C-(C,H) est beaucoup plus importante. Ceci indique la présence de carbone peu oxydé en surface, d'une autre nature que le « carbone de contamination ». Ce carbone aliphatique résulte de la phase organique présente dans le gel humide, qui n'a pas été correctement évacuée.

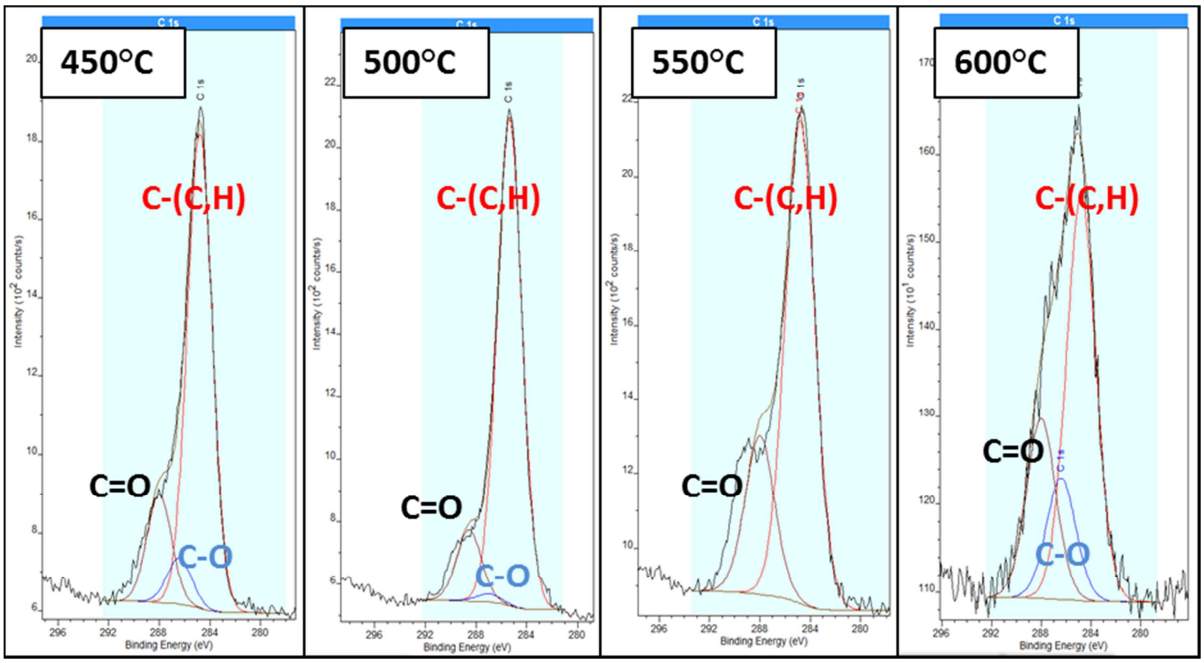

Figure 38 : Profils des spectres XPS du C des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH calcinés sous flux d'air sec à différentes températures

Afin d'évacuer tout le carbone issu de la phase organique du milieu réactionnel, il semble donc que la température de calcination adaptée soit 600°C. Cependant, la température de calcination peut avoir un impact sur d'autres propriétés telles que la texture, l'homogénéité de l'oxyde mixte et la réactivité de surface.

3.2 Texture

Comme tous les oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH présentés précédemment, les quatre échantillons calcinés à différentes températures ont des isothermes de type IV avec une hystérèse de type H2 (Figure 39). La texture est identique pour des calcinations à 450, 500 et 550°C (Table 23). La surface spécifique diminue d'environ 20%, dont une partie de la surface microporeuse, après calcination à 600°C, ce qui est supérieur aux 10% d'erreur classiquement attribués à cette méthode d'analyse. Cette perte de surface spécifique peut être donc considérée comme significative. De plus, l'isotherme de physisorption d'azote de l'oxyde calciné à 600°C est située en dessous des autres isothermes, ce qui montre que le volume poreux est significativement inférieur pour ce solide.

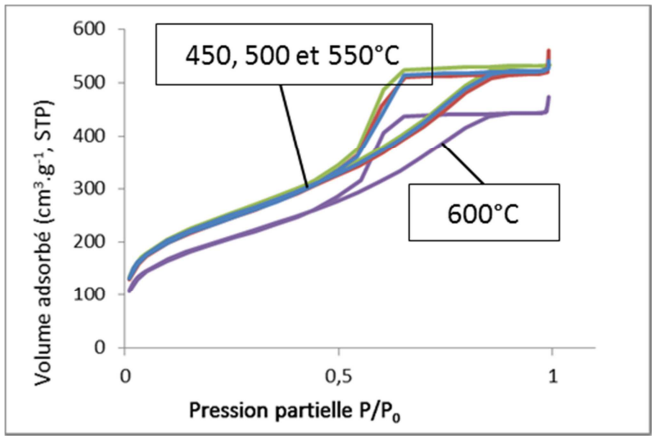

Figure 39 : Isothermes de physisorption d'azote des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH calcinés sous flux d'air sec à différentes températures

Les distributions de diamètres des pores déterminées par la méthode BJH à l'adsorption et à la désorption sont, pour leur part, comparables pour les 3 solides calcinés pour des températures inférieures ou égales à 550°C (Figure 40), le solide calciné à 600°C présentant une légère variation de la distribution poreuse, notamment à la désorption.

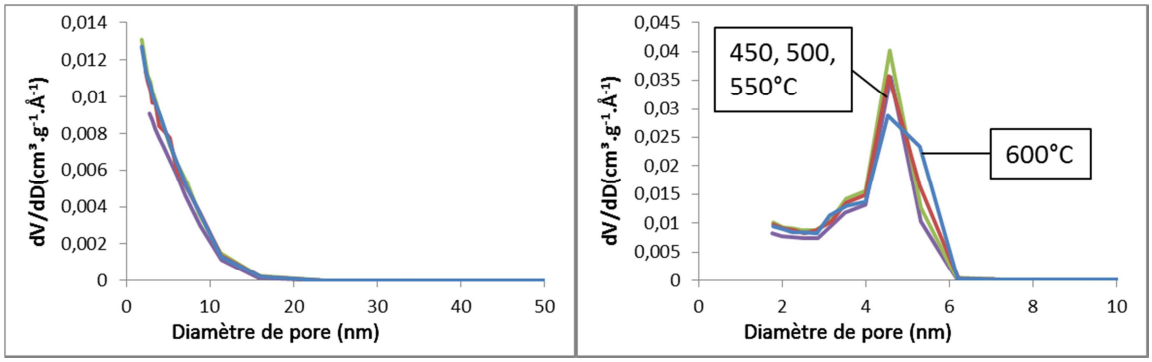

Figure 40 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH calcinés sous flux d'air sec à différentes températures

Table 23 : Propriétés texturales obtenues par physisorption d'azote pour des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH calcinés sous flux d'air sec à différentes températures

T° de calcination (°C)	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. des.}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)	$\%S_\mu$
450	820	0,84	4,6	4,1	122	15
500	810	0,86	4,6	4,3	122	15
550	840	0,82	4,6	3,9	115	14
600	**690**	0,73	4,6	4,2	72	10
% Ecart entre 600 et 550	***18***	*12*	-		*38*	

Il est ainsi plus favorable de calciner l'oxyde mixte à 550°C de façon à préserver la surface spécifique maximale du matériau. Or à 550°C, l'intégralité de la phase organique n'est pas évacuée. Deux stratégies peuvent permettre d'évacuer ces résidus tout en conservant la texture du matériau :

- le lavage des gels humides, ce qui fait l'objet de la section de ce chapitre,
- une calcination à 550°C avec une rampe plus faible et pendant une plus longue durée, qui n'a pas été étudiée dans le cadre de cette thèse.

Lors d'une calcination à 600°C, la surface spécifique diminue très faiblement, reste néanmoins très élevée et la distribution poreuse presque inchangée. Il convient donc de vérifier l'évolution des autres paramètres du matériau catalytique (morphologie, structure, réactivité, homogénéité).

3.3 Composition chimique

La Table 24 montre que la teneur en Nb à la surface est comparable pour les quatre échantillons quelle que soit la température de calcination. On n'observe pas de phénomène de migration du Nb entre la surface et la masse du matériau.

Table 24 : Compositions attendues et analysées en XPS de Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH calcinés sous flux d'air sec à différentes températures

T° de calcination (°C)	%at. Nb attendu	%at. Nb XPS
450	4,6 ± 0,1	3,5 ± 0,5
500	4,6 ± 0,1	3,4 ± 0,5
550	4,6 ± 0,1	3,3 ± 0,5
600	4,6 ± 0,1	3,5 ± 0,5

3.4 Homogénéité

Les analyses en MET n'ont pas été effectuées pour ces échantillons. Cependant, comme aucune particule enrichie en Nb n'a été observée pour des solides Nb_2O_5-SiO_2 calcinés à 600°C montrées précédemment, on peut s'attendre à observer des morphologies comparables pour des calcinations à 450, 500 et 550.

3.4.1 ToF-SIMS

Par manque de temps, seuls les échantillons calcinés à 500 et 600°C ont été analysés par ToF-SIMS. Les proportions de Nb, des liaisons Nb-O-Si et des fragments polyNb sont comparables pour ces deux températures de calcinations (Figure 41).

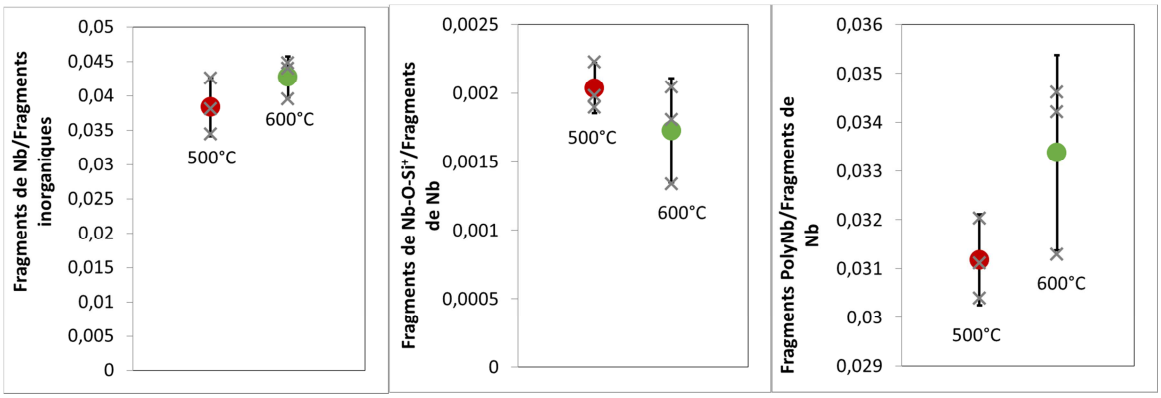

Figure 41 : Proportions de Nb en surface (a), proportions de liaisons Nb-O-Si (b), et proportions de fragments polyNb (c) évaluées par ToF-SIMS pour des ions positifs des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH calcinés à 500°C et 600°C

3.4.2 ATR-FTIR

La Figure 42 montre que les oxydes mixtes ont les deux bandes caractéristiques ν_{as}Si-O et ν_{as}Si-O-Si respectivement à 950 et 1056 cm-1. Le fait que la ν_{as}Si-O ne varie pas suggère que les proportions de liaisons Si-O-Nb et Si-O-H ne sont pas modifiées par la température de calcination. Le fait que la ν_{as}Si-O-Si ne varie pas suggère que le Nb n'a pas migré dans le réseau silicique dans lequel il est intégré et qu'il l'affecte de façon similaire quelle que soit la température de calcination.

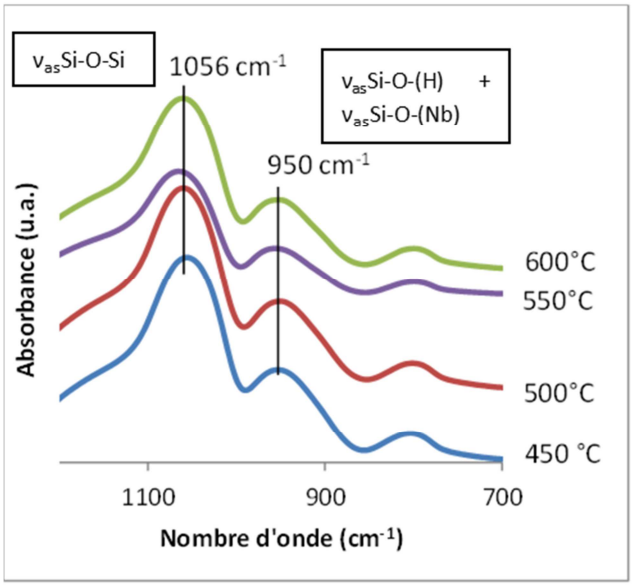

Figure 42 : Spectres obtenus par ATR-FTIR des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH calcinés sous flux d'air sec à différentes températures sur une gamme de 1200 à 700 cm^{-1}

La température de calcination ne semble pas affecter considérablement la répartition du Nb dans le réseau silicique.

3.5 Réactivité

Par manque de temps, les analyses à l'aide des molécules sondes n'ont pas été effectuées sur ces échantillons.

La Figure 43 montre que, pour des masses identiques, les solides calcinés à 500°C et 550°C permettent d'atteindre des rendements en déshydratation plus élevés que celui calciné à 600°C, alors que les trois solides ont les mêmes rendements en transfert d'hydrogène. La diminution en rendement de déshydratation est de 30% alors que la perte de surface spécifique est de 20%. Cette perte texturale ne peut donc que partiellement justifier cette baisse de réactivité. De plus, le rendement en transfert d'hydrogène ne diminue pas malgré la perte de surface spécifique. Les rendements à isosurface en déshydratation et en transfert d'hydrogène sont comparables si on prend l'erreur expérimentale de 20% en compte. Il semble cependant que par unité de surface, pour une calcination à 600°C, le rendement en déshydratation diminue, tandis que le rendement en transfert d'hydrogène augmente. Il conviendrait de confirmer cette tendance en effectuant des essais de répétabilité afin de diminuer l'erreur expérimentale.

Il est possible que le traitement thermique à 600°C modifie la force de certains sites acides de Lewis alors plus propices pour catalyser la réaction de transfert d'hydrogène. Le traitement à haute

température peut aussi éventuellement augmenter la proportion de sites acides de Lewis (catalysant la déshydratation et le transfert d'hydrogène) par rapport à celle des sites acides de Brønsted (catalysant uniquement la réaction de déshydratation).

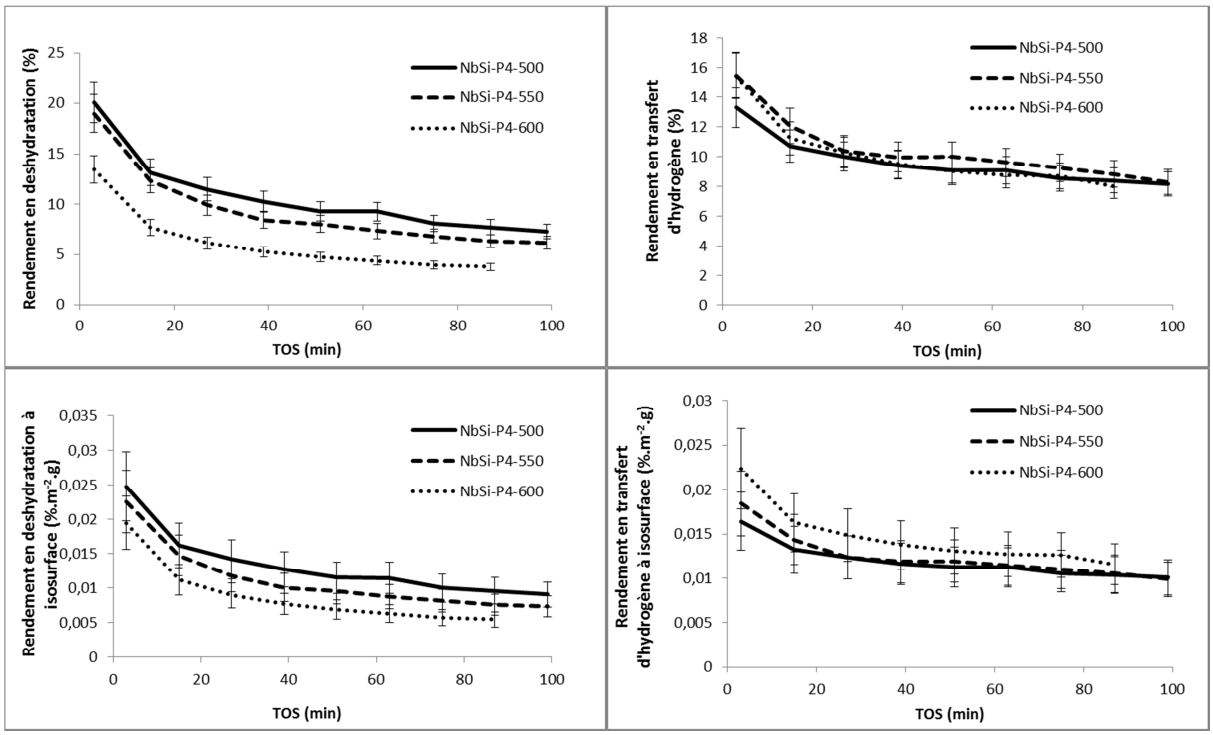

Figure 43 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse (au-dessus) et à isosurface (en-dessous) des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH calcinés sous flux d'air sec à différentes températures

3.6 Conclusions sur l'effet de la température de calcination

Pour une calcination inférieure ou égale à 550°C, l'intégralité des résidus organiques issus du milieu de synthèse n'est pas évacuée (bien que très faible pour une calcination à 550°C). Pour une calcination à 600°C, l'intégralité du C en surface est évacuée, mais la surface spécifique du matériau diminue de 20%. Les analyses ATR-FTIR et ToF-SIMS montrent que la quantité de Nb et la proportion de liaisons Nb-O-Si en surface n'est pas significativement modifiée par la température de calcination. Cependant, pour une calcination à 600°C, la réactivité de surface est modifiée dans ces conditions catalytiques. Il conviendrait d'approfondir l'analyse de la réactivité de surface à l'aide de molécules sondes pour doser la nature, la densité et la force des sites acides des solides pour mieux décrire ce phénomène.

Un lavage des gels humides peut permettre de calciner les oxydes mixtes à 550°C, voire à 500°C tout en évacuant l'intégralité des résidus organiques en surface et en préservant la texture et l'activité en déshydratation. Néanmoins, ce lavage peut impacter d'autres propriétés du matériau, ce qui est présenté dans la section suivante.

4 Impact du lavage des gels humides

Après l'étape d'autoclavage, le gel humide peut-être lavé afin d'évacuer une partie des résidus organiques issus des réactions d'étherolyse et de condensation. Or, la surface du gel contient des

fonctions chlorées et alkoxydes susceptibles de réagir avec l'humidité et l'oxygène de l'air. L'étape de lavage effectuée en atmosphère ambiante est potentiellement un facteur de variation des propriétés du gel, notamment *via* la variation du taux d'humidité de l'air. C'est pourquoi les solides synthétisés *via* les Protocoles n°1 et n°4 n'incluent pas d'étapes de lavage et que leurs gels humides associés sont maintenus en atmosphère anhydre, qu'ils sont séchés et calcinés respectivement sous vide et sous air sec.

L'objectif de cette étude est de vérifier deux choses :

- le lavage en atmosphère anhydre permet-il d'évacuer l'ensemble des résidus organiques à la surface du matériau pour une calcination à 500°C ?
- le lavage en atmosphère ambiante impacte-t-il les propriétés de l'oxyde mixte final au contact de l'humidité et de l'oxygène de l'air ?

Afin de vérifier cela, un échantillon Nb_2O_5-SiO_2 contenant 3,1%at. Nb est synthétisé avec le Protocole n°5 (p.47). Le gel humide résultant est divisé en 3 fractions qui subissent chacune un traitement différent pour éliminer la phase organique (Figure 44).

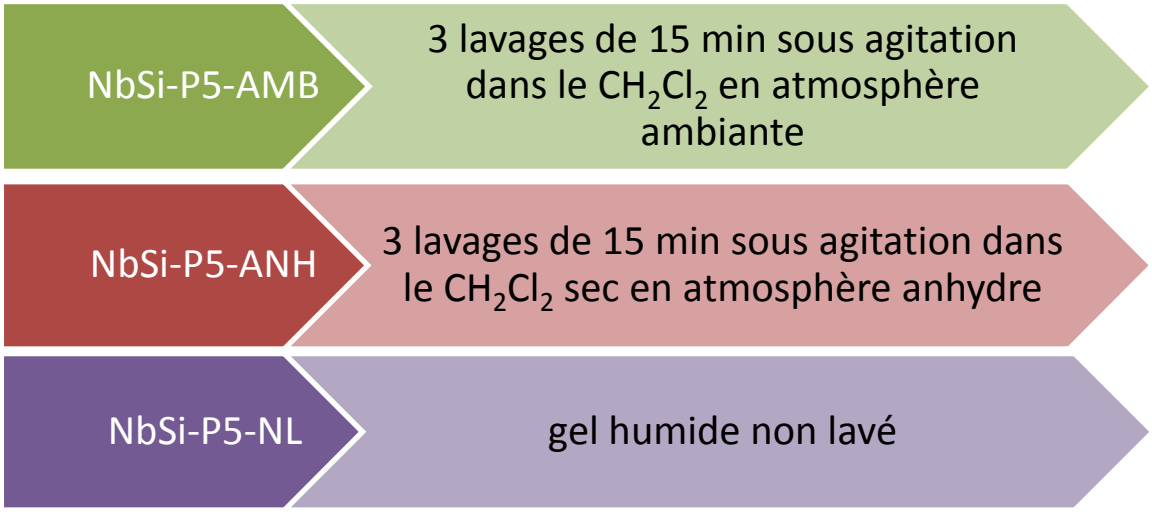

Figure 44 : Différents types de traitement des gels humides de Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH

L'échantillon ayant la nomenclature NbSi-P5-NL ne subit pas de lavage et est séché directement. Les échantillons ayant les nomenclatures NbSi-P5-AMB et NbSi-P5-ANH subissent respectivement un lavage en atmosphère ambiante détaillé dans la partie expérimentale et un lavage en atmosphère anhydre également décrit. Dans les trois cas, les phases organiques résiduelles sont évacuées par séchage sous vide puis par calcination à 500°C sous air sec.

4.1 Caractéristiques macroscopiques

A la sortie de l'autoclave, le gel humide est constitué d'un bloc jaune légèrement opaque de couleur homogène. Le gel est divisé en 3 fractions à l'intérieur de la boîte à gant (sous atmosphère inerte). Notons que deux des fractions ne sont jamais exposées à l'air (NbSi-P5-ANH et NbSi-P5-NL). Ces deux fractions conservent cette couleur jaune durant le lavage et/ou le séchage. La fraction exposée à l'air (NbSi-P5-AMB) prend une couleur violette. Ses « eaux » de lavage ont également une couleur violette, alors que les eaux de lavage de l'échantillon NbSi-P5-ANH restent jaunes. Certains composés

organiques formés durant la synthèse du gel, probablement des composés organochlorés, changent de couleur au contact de l'air par oxydation avec l'eau ou l'oxygène présent dans l'atmosphère.

Après calcination sous air sec en lit en traversé à 500°C, les 3 oxydes présentent des couleurs différentes (Table 25). Le gel lavé en atmosphère ambiante donne lieu à un oxyde blanc, celui lavé sous inerte donne lieu à un oxyde beige clair et celui non lavé donne lieu à un oxyde beige, indiquant la présence de carbone résiduel en surface.

Table 25 : Couleurs des gels humides et oxydes calcinés à 500°C d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH lavés en atmosphère anhydre, ambiante et non lavé

	NbSi-P5-AMB	NbSi-P5-ANH	NbSi-P5-NL
Couleur gel humide	Jaune puis violet après exposition à l'ambiante	Jaune	Jaune
Couleur oxyde après calcination	Blanc	Beige clair	Beige

Le lavage en atmosphère ambiante permet visiblement de mieux évacuer ces résidus carbonés. L'eau et l'oxygène présents dans l'air interviennent probablement durant le lavage et favorisent l'évacuation de ces composés résiduels. Le lavage en atmosphère inerte permet d'évacuer une partie des résidus organiques du gel, car l'oxyde mixte obtenu est de couleur beige. La couleur est toutefois moins prononcée que celle de l'oxyde mixte obtenu sans lavage, pour lequel aucun résidu n'est évacué avant le séchage et la calcination. Il convient de vérifier la proportion de carbone résiduel en surface par analyses CHNS et XPS.

4.2 Carbone résiduel en surface

4.2.1 Analyses de C, H, N, S

Les analyses C, H, N, S détectent des quantités résiduelles de carbone en surface pour les deux échantillons lavés (Table 26). L'échantillon non lavé contient, pour sa part, une quantité non négligeable de carbone.

Table 26 : Pourcentages massiques de carbone résiduel mesurés par analyse CHNS d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH lavés en atmosphère anhydre, ambiante et non lavé

	% massique (C)
NbSi-P5-AMB	0,07
NbSi-P5-ANH	0,05
NbSi-P5-NL	0,28

4.2.2 Analyse du carbone par XPS

Les deux échantillons lavés contiennent moins de 10% de carbone en surface (Table 27), ce qui peut être considéré comme du carbone résiduel intrinsèque à l'analyse. L'échantillon non lavé, quant à lui, contient une teneur supérieure à 10% qui atteste de la présence de carbone non évacué durant la calcination.

Table 27 : Teneurs atomiques de carbone mesurées à l'XPS d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH lavés en atmosphère anhydre, ambiante et non lavés

	%at. C
NbSi-P5-AMB	7
NbSi-P5-ANH	7
NbSi-P5-NL	12

De plus, la Figure 38 montre une plus grande proportion de C-H en surface pour l'échantillon non lavé. Ce carbone peu oxydé résulte vraisemblablement de résidus organiques issus du milieu de synthèse des matériaux qui n'ont pas été évacués durant la calcination.

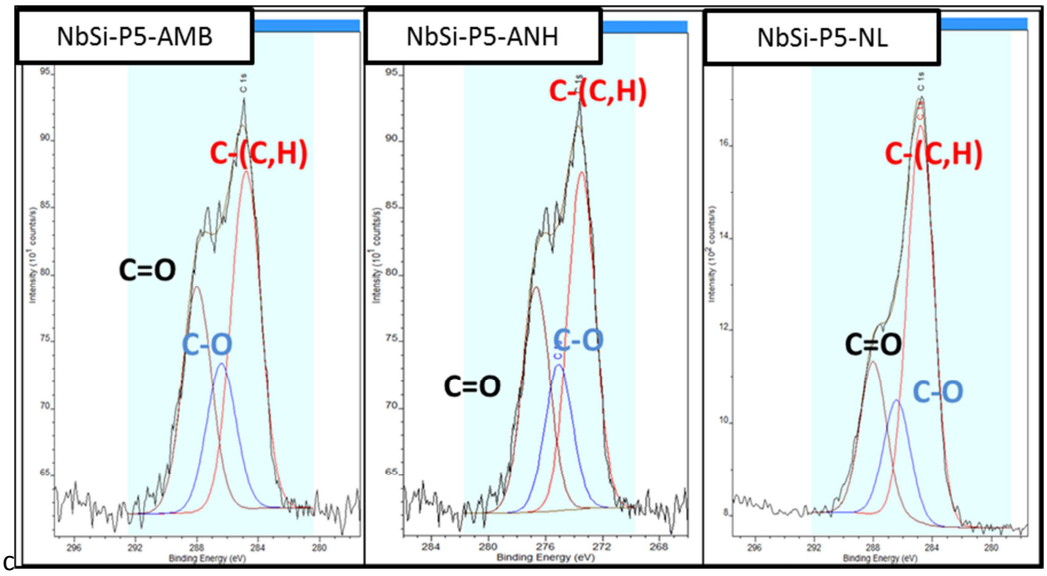

Figure 45 : Profils des spectres XPS du C d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH, lavés en atmosphère anhydre (à gauche), ambiante (au milieu) et non lavés (à droite)

Le carbone de surface de l'échantillon NbSi-P5-AMB présente le même degré d'oxydation que l'échantillon NbSi-P5-ANH, ce qui peut indiquer le caractère anecdotique de la contamination au carbone pour ce solide. On peut donc considérer que le lavage en atmosphère anhydre permet d'évacuer l'entièreté du carbone résiduel, bien que l'échantillon ait un aspect beige clair différent du solide lavé en atmosphère ambiante.

Dans le cas de l'échantillon non lavé, les résidus carbonés peuvent être éliminés en modifiant la calcination. La diminution de la rampe de température, l'augmentation de la durée de calcination, voire l'augmentation de la température de calcination à 550°C peuvent être envisagées. Les conditions de lavage peuvent aussi avoir un impact sur l'ensemble des propriétés intrinsèques, ce qui est vérifié dans les sections suivantes.

4.3 Texture

Les trois oxydes mixtes présentent des isothermes de type IV et des hystérèses de type H2, à l'instar des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 présentés précédemment (Figure 46). Les deux solides maintenus en atmosphère inerte, NbSi-P5-ANH et NbSi-P5-NL, ont des textures similaires. L'oxyde lavé en

atmosphère ambiante, NbSi-P5-AMB a, pour sa part, un volume poreux multiplié par deux et une surface spécifique qui diminue de 20%.

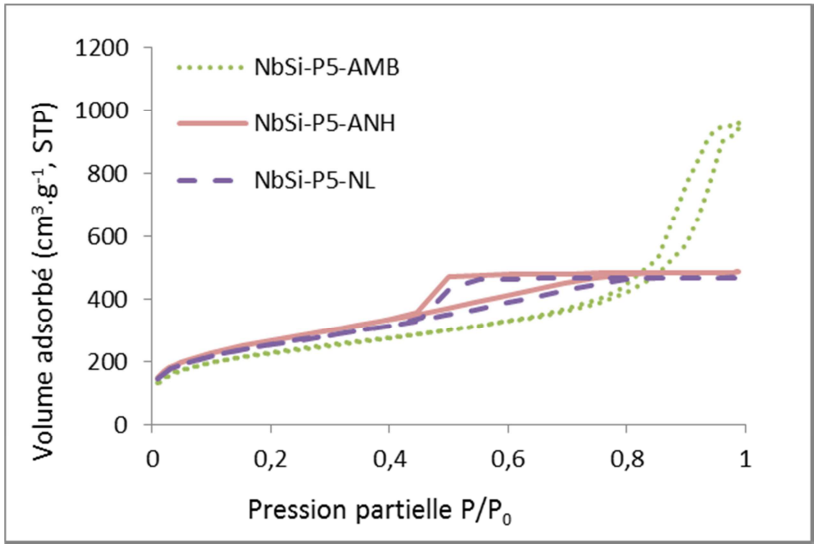

Figure 46 : Isothermes de physisorption d'azote d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH, lavés en atmosphère anhydre, ambiante et non lavé

Table 28 : Propriétés texturales obtenues par physisorption d'azote d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH lavés en atmosphère anhydre, ambiante et non lavé

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. des.}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)	$\%S_\mu$
NbSi-P5-AMB	770	1,47	17 nm	8	310	40
NbSi-P5-ANH	910	0,75	3,6*	3	200	22
NbSi-P5-NL	860	0,74	3,6*	3	200	23

***Pic de désorption catastrophique lors de la désorption (Figure 47)**

L'étude de la distribution de taille des pores (Figure 47) montre que les deux gels conservés en conditions inertes présentent majoritairement des pores de taille inférieure ou égale à 3,6 nm (Figure 47, désorption), avec quelques mésopores allant jusque 12 nm (Figure 47, adsorption). Le gel lavé en atmosphère ambiante présente une population de pores de tailles variables allant jusqu'à 60 nm (adsorption). Le lavage en atmosphère ambiante génère donc une population de mésopores de plus grande taille, ce qui diminue légèrement la surface spécifique et augmente le volume poreux.

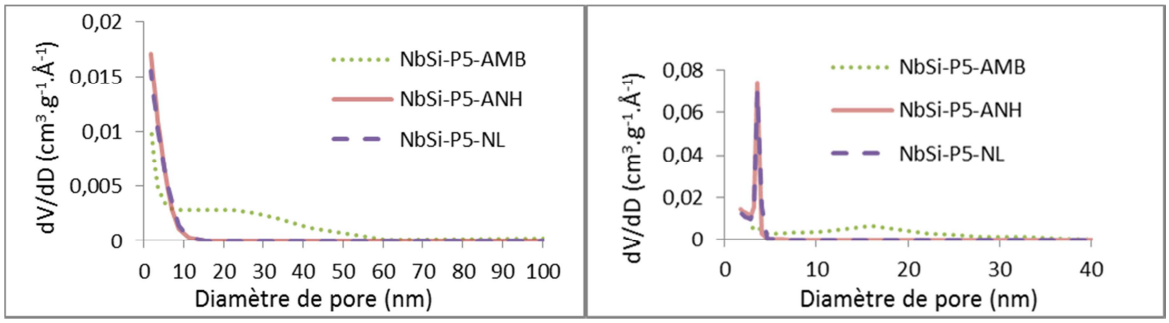

Figure 47 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH lavés en atmosphère anhydre, ambiante et non lavé

La modification de la porosité est probablement due à la présence d'eau et d'oxygène lors du lavage qui induirait des réactions d'hydrolyse et de condensation avec les fonctions réactives présentes en surface du gel. Ceci signifie aussi que la modification de la texture peut varier en fonction de l'humidité de l'air et du temps d'exposition à l'air. L'atmosphère de lavage des gels humides est un paramètre à contrôler pour assurer la répétabilité et le reproductibilité des synthèses.

4.4 Composition chimique

La teneur en Nb de surface est identique pour les trois oxydes mixtes (Table 29). En effet, la différence de teneur est négligeable par rapport à l'erreur de la mesure.

Table 29 : Compositions mesurées en XPS d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH lavés en atmosphère anhydre, ambiante et non lavé

	%at. Nb XPS
NbSi-P5-AMB	2,8 ± 0,4
NbSi-P5-ANH	2,6 ± 0,4
NbSi-P5-NL	2,7 ± 0,4

4.5 Homogénéité

Les analyses en en MET-EDS et en ToF-SIMS n'ont pas été effectuées pour ces échantillons.

Les trois oxydes mixtes traités dans différentes conditions ne présentent pas de différence significative au niveau de la bande attribuée aux ν_{as}Si-O-Si et aux aux ν_{as}Si-O. Les proportions de liaisons Si-O-Nb ni de Si-O-H à la surface des trois échantillons sont vraisemblablement comparables.

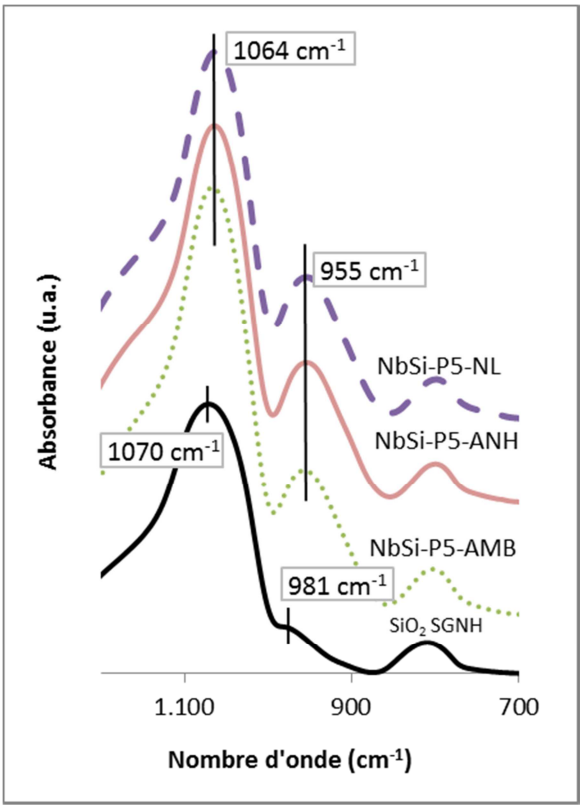

Figure 48 : Spectres ATR-FTIR d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH lavés en atmosphère anhydre, ambiante et non lavés

4.6 Réactivité

Le lavage modifie la texture et on pourrait s'attendre à ce qu'il modifie le degré d'hydroxylation ou d'hydratation de la surface du solide. L'étude de la réactivité en test catalytique molécules modèles va permettre de mieux appréhender l'impact de cette étape de lavage sur les propriétés du gel humide. Les analyses à l'aide des molécules sondes n'ont pas été effectuées pour ces échantillons.

Afin de prendre en compte la variation de surface spécifique pour le cas du lavage en atmosphère ambiante, les rendements ont été présentés à isomasse et à isosurface (Figure 49). Les trois solides sont actifs en déshydratation et en transfert d'hydrogène pour des rendements qui se situent dans les mêmes ordres de grandeur. L'échantillon lavé en atmosphère anhydre présente néanmoins une réactivité légèrement moindre notamment en déshydratation. Il est possible que le solide lavé en atmosphère ambiante soit légèrement plus hydroxylé au contact de l'air et que les résidus carbonés en surface de l'échantillon non lavé promeuvent légèrement la réactivité en déshydratation. Les rendements sont cependant très proches et il est difficile de mettre en évidence une tendance claire. Les conditions de traitement des gels humides appliquées au cours de cette étude n'affectent cependant pas considérablement la réactivité de surface dans ces conditions catalytiques.

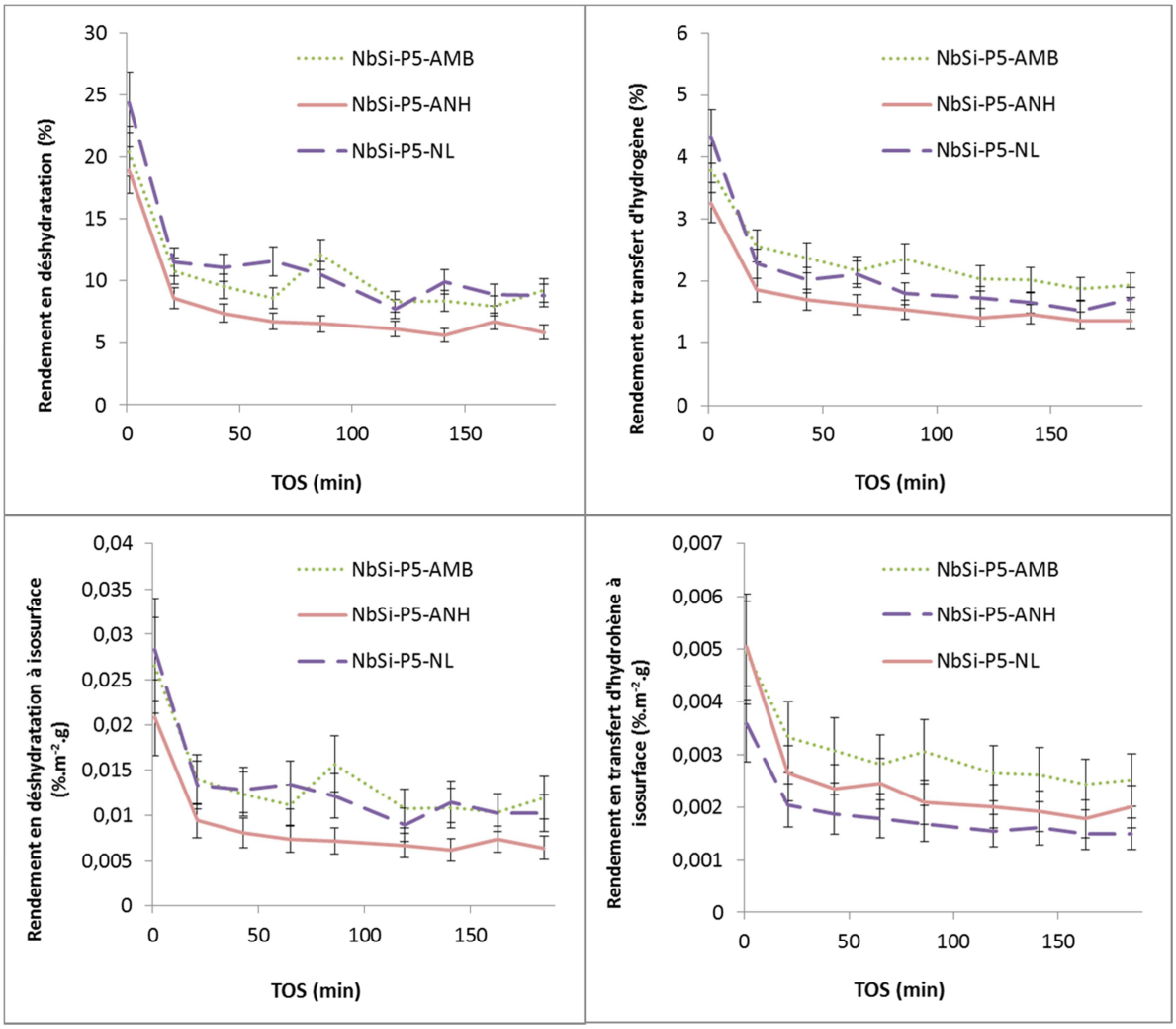

Figure 49 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse (au-dessus) et à isosurface (en-dessous) d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH, lavés en atmosphère anhydre, ambiante et non lavé

4.7 Conclusions sur l'effet du lavage des gels humides

Le lavage en atmosphère ambiante modifie principalement la texture, son impact étant négligeable sur les autres propriétés évaluées. Cependant, dans le cadre d'une étude théorique, il est préférable d'éviter toute source d'incertitude et d'effectuer un lavage en conditions anhydres ou de supprimer cette étape afin de s'affranchir des variations hygrométriques de l'atmosphère et de leurs effets sur la texture. Le lavage anhydre *via* la méthode Schlenk étant délicat et source potentielle d'erreur, il est plus opportun, dans le cadre de cette thèse, de ne pas effectuer de lavage sur le gel humide et d'évacuer l'intégralité des résidus carbonés *via* les étapes de séchage et de calcination. Il est donc intéressant d'approfondir l'impact des conditions de calcination sur les propriétés des matériaux.

5 Impact combiné de l'atmosphère de lavage et de calcination

Il aurait été pertinent de comparer deux oxydes mixtes non lavés et calcinés dans des atmosphères différentes afin de constater des effets éventuels. Faute de temps, cette étude n'a pas pu être réalisée. Or, parmi les essais préliminaires de synthèses d'oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2, deux échantillons lavés et calcinés dans des conditions différentes montrent des comportements très

divergents. Nous avons donc choisi, malgré la variation de deux paramètres à la fois (conditions de lavage et de calcination), de présenter ces deux échantillons afin d'énoncer des hypothèses et perspectives sur l'impact des conditions de synthèse sur les propriétés de ces matériaux.

Deux gels humides d'oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH contenant 4,6 %at. de Nb, lavés et calcinés dans différentes conditions, sont comparés. L'échantillon NbSi-P6-AMB est lavé en atmosphère ambiante sur un fritté avec du CH_2Cl_2 (lavage différent de celui présenté dans la partie précédente effectué sur l'échantillon NbSi-P5-AMB) puis calciné à 500°C sous air statique ambiant (Protocole n°6, p.48). L'échantillon NbSi-P7-ANH n'est pas lavé et est calciné à 500°C sous flux d'air sec en lit traversé (Protocole n°7, Partie expérimentale p.48). La Figure 50 résume les différences entre les protocoles de synthèses de ces deux échantillons.

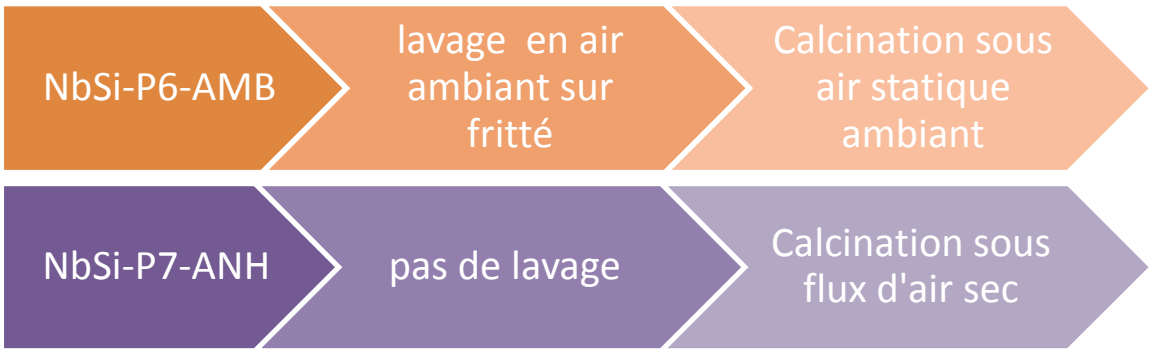

Figure 50 : Différents types de lavage et calcination des gels humides de Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH pour les échantillons NbSi-P6-AMB et NbSi-P7-ANH

Tel qu'expliqué précédemment, le gel humide conservé en atmosphère inerte (NbSi-P7-ANH) a une couleur jaune et le gel lavé (NbSi-P6-AMB) qui est jaune à la sortie de l'autoclave prend une couleur violette une fois exposé à l'air ambiant. Après calcination à 500°C le solide NbSi-P6-AMB est blanc et le solide NbSi-P7-ANH est beige.

5.1 Texture

Les deux solides présentent des propriétés texturales comparables (Table 30, Figure 51 et Figure 52) malgré une légère variation de la distribution poreuse observée à la désorption (Figure 52).

Table 30 : Textures d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH, traités en atmosphère ambiante et en atmosphère anhydre

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\ max\ BJH\ dés}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)	$\%S_\mu$
NbSi-P6-AMB	790	0,84	4,5	4	132	17
NbSi-P7-ANH	770	0,86	5,3	4	130	17

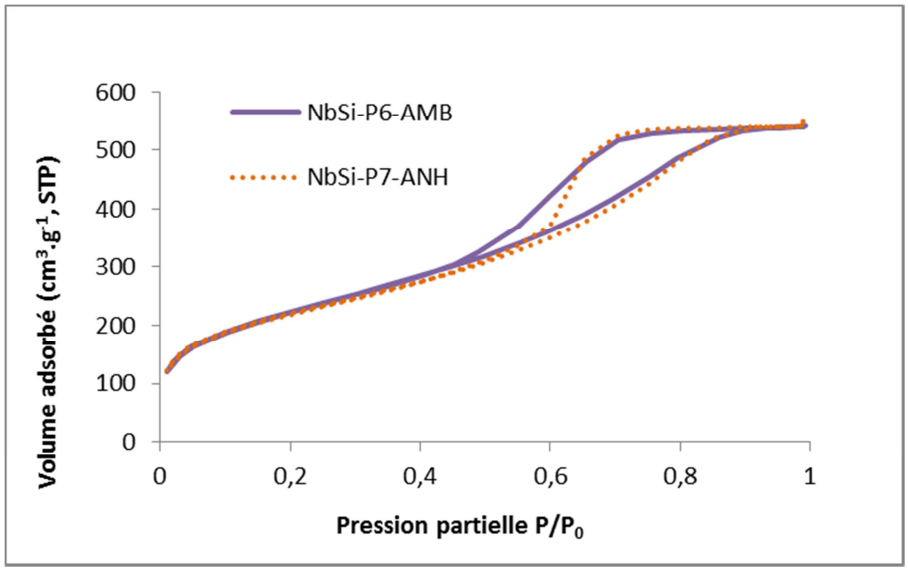

Figure 51 : Isothermes de physisorption d'azote d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH, traités en atmosphère ambiante et en atmosphère anhydre

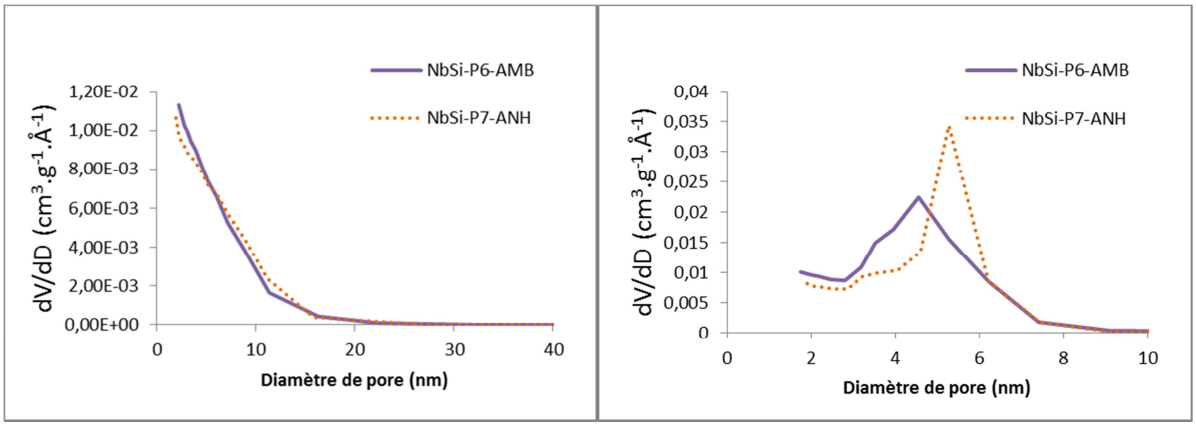

Figure 52 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH, traités en atmosphère ambiante et en atmosphère anhydre

Le solide lavé en atmosphère ambiante n'a pas subi d'évolution de la texture malgré qu'il ait été exposé à l'eau et à l'oxygène de l'air. Ce résultat contraste avec l'évolution de la texture de l'échantillon NbSi-P5-AMB également lavé en atmosphère ambiante présenté dans la section précédente (p.102).

Nous avons émis l'hypothèse que la texture de l'échantillon NbSi-P5-AMB évoluait au contact des molécules d'eau et d'oxygène présentes dans l'air et/ou dans le solvant de lavage (dichlorométhane non séché). Notons que le lavage sur fritté (d'une durée d'environ 20 minutes) est beaucoup plus rapide que le lavage en ballon (durée d'environ 1 heure). Lors du lavage sur fritté, la proportion de molécules d'eau et d'oxygène susceptibles de réagir avec le gel humide est moindre. De plus, il est possible qu'au moment du lavage de l'échantillon NbSi-P6-AMB, l'humidité atmosphérique ait été plus faible qu'au moment du lavage de l'échantillon NbSi-P5-AMB. Une moindre exposition de l'échantillon NbSi-P6-AMB à des molécules réactives expliquerait que sa texture n'ait pas évolué comme celle de l'échantillon NbSi-P5-AMB.

Cela confirme la nécessité de contrôler l'atmosphère à laquelle les gels humides sont exposés afin d'éviter tout source de variabilité des propriétés et d'assurer la répétabilité et la reproductibilité des synthèses SGNH.

5.2 Composition chimique

Les différences de conditions de lavage et de calcination n'affectent pas la teneur de Nb en surface de façon considérable (Table 31), ce qui est cohérent avec les résultats de l'étude des conditions de lavages.

Table 31 : Compositions attendues, analysées en XPS et en ICP-AES d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH, traités en atmosphère ambiante et en atmosphère anhydre

%at. Nb	Attendue	ICP-AES	XPS
NbSi-P6-AMB	4,6	4,8 ± 0,1	3,8 ± 0,5
NbSi-P7-ANH	4,6	4,4 ± 0,1	3,4 ± 0,5

5.3 Homogénéité

5.3.1 MET

Les images MET (Figure 53) montrent que les deux solides ont les mêmes morphologies. Ils sont tous deux composés d'agrégats de particules nanométriques d'oxydes mixtes. Les analyses en EDS de l'échantillon NbSi-P6-AMB sont présentées dans la deuxième partie du chapitre. Les analyses en EDS de l'échantillon NbSi-P7-ANH ne sont pas disponibles. L'analyste a néanmoins précisé que le Nb était présent en proportions uniformes sur plusieurs zones pour les deux échantillons. Les différences de lavage et de calcination n'ont pas d'impacts significatifs sur la morphologie observables via cette analyse.

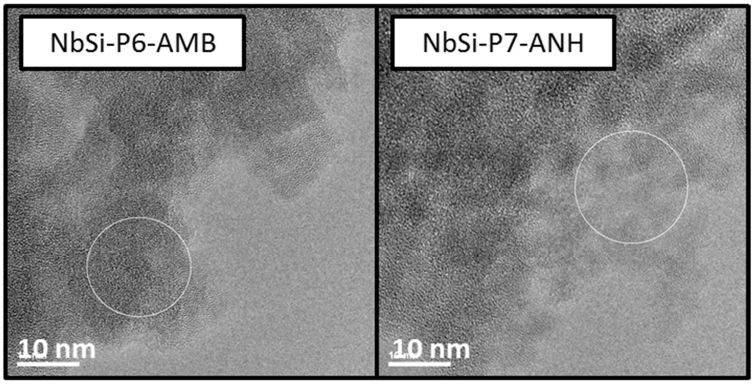

Figure 53 : Images obtenues par MET des particules constituant les oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH, traités en atmosphère ambiante et en atmosphère anhydre. Absence de particules d'oxyde de métal à fort grandissement et zones analysées par EDS (cercles)

5.3.2 ToF-SIMS

La Figure 54 (a) montre que les échantillons NbSi-P6-AMB et NbSi-P7-ANH ont des proportions de Nb en surface comparables. Les deux oxydes mixtes possèdent des liaisons Nb-O-Si en proportions

comparables (Figure 54 (b)). Les proportions des fragments polyNb générés par ionisation sont également comparables pour les deux échantillons (Figure 54 (c)).

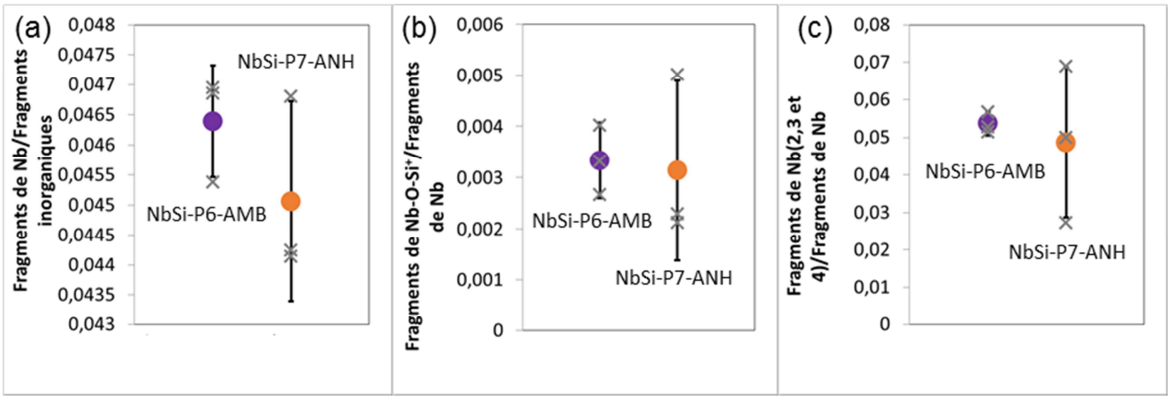

Figure 54 : Proportions de Nb en surface (a), proportions de liaisons Nb-O-Si (b), et proportions de fragments polyNb (c) évaluées par ToF-SIMS pour des ions positifs des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH, traités en atmosphère ambiante et en atmosphère anhydre

5.3.3 ATR-FTIR

Pour les deux échantillons NbSi-P6-AMB et NbSi-P7-ANH, les bandes attribuées aux ν_{as}Si-O-Si sont situées à une position similaire (Figure 55). Etant donné que les deux échantillons ont des teneurs en Nb globales (ICP-AES) et en surface (XPS) comparables, ceci ne suggère pas de différence au niveau de l'inclusion de Nb dans la silice pour ces deux solides.

Les bandes attribuées aux ν_{as}Si-O sont néanmoins situées à des positions différentes pour les deux oxydes mixtes. L'échantillon calciné en atmosphère ambiante (NbSi-P6-AMB) génère cette bande à un nombre d'onde de 970 cm^{-1}, tandis que l'échantillon calciné en atmosphère anhydre génère cette bande à un nombre d'onde de 958 cm^{-1}. Cette bande se compose de la superposition des ν_{as}Si-O(-Nb) et ν_{as}Si-O(-H). L'augmentation de la proportion de liaisons Si-O-Nb cause la diminution du nombre d'onde des ν_{as}Si-O, tandis que l'augmentation de la proportion de liaisons Si-O-H cause l'augmentation du nombre d'onde des ν_{as}Si-O.

Comme vu précédemment, la teneur en Nb en surface (XPS et ToF-SIMS) et les proportions de liaisons Nb-O-Si identifiées en ToF-SIMS sont comparables pour les deux solides. Nous faisons donc l'hypothèse que, dans le cas de l'échantillon NbSi-P6-AMB lavé et calciné en atmosphère ambiante, la silice est plus hydroxylée au contact des molécules d'eau présentes lors des lavages et de la calcination que l'échantillon NbSi-P7-ANH, ce qui explique la position de la bande ν_{as}Si-O à des nombres d'onde élevés pour l'échantillon NbSi-P6-AMB. L'étude de la réactivité de surface va révéler la différence entre ces deux échantillons.

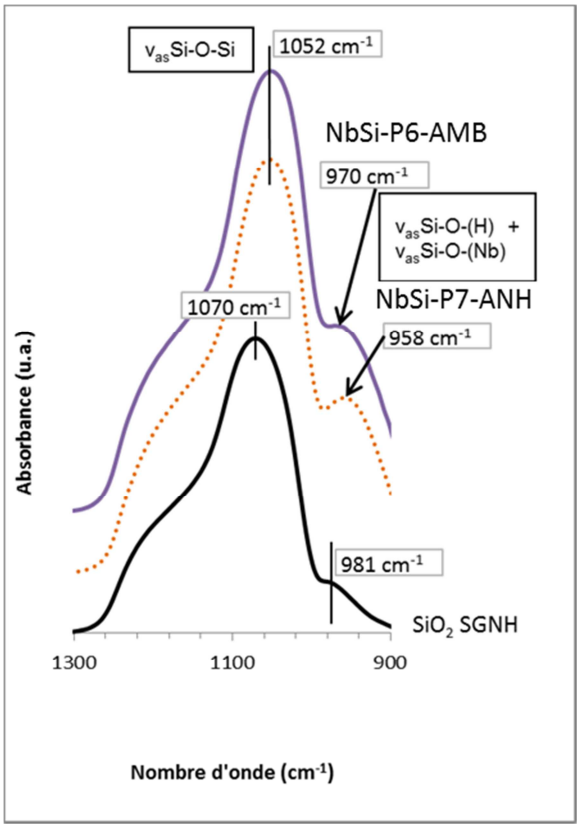

Figure 55 : Spectres obtenus par ATR-FTIR d'oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH, traités en atmosphère ambiante et en atmosphère anhydre sur une gamme de 1900 à 900 cm^{-1}

Les différences de lavage et de calcination n'ont pas d'impacts sur le degré d'inclusion du Nb dans la silice observables via ces analyses. L'échantillon lavé et calciné en atmosphère ambiante semble posséder une proportion supérieure de fonctions siloxanes en surfaces par rapport à l'échantillon lavé et calciné en atmosphère ambiante.

5.4 Réactivité

Les analyses à l'aide des molécules sondes n'ont pas été effectuées pour ces échantillons. Le test catalytique molécules modèles va permettre d'appréhender la réactivité de ces solides.

L'échantillon lavé et calciné en atmosphère ambiante catalyse un rendement en déshydratation trois fois supérieur à l'échantillon non lavé et calciné en atmosphère anhydre (Figure 56). Les rendements en transfert d'hydrogène de ces deux solides sont, pour leur part, comparables. Les textures, morphologies, teneurs en Nb et les degrés d'homogénéité sont comparables pour les deux solides *via* les caractérisations présentées ci-dessus. Pourtant la nature des sites acides change avec l'atmosphère de lavage et de calcination et cause ces différences en termes de réactivités.

L'échantillon lavé et calciné en atmosphère ambiante développe une proportion de sites acides qui catalysent les réactions de déshydratation (sites acides de Lewis et/ou de Brønsted) supérieure par rapport à l'échantillon calciné en atmosphère anhydre. La proportion de sites acides qui catalysent le transfert d'hydrogène (sites acides de Lewis et/ou paires acide-base) est néanmoins comparable.

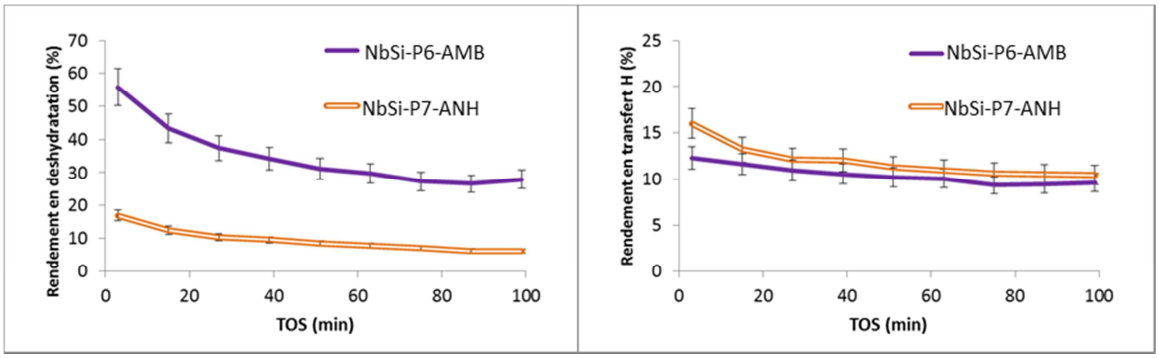

Figure 56 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH, traités en atmosphère ambiante et en atmosphère anhydre

5.5 Conclusions sur l'effet de l'impact combiné de l'atmosphère de lavage et de calcination

Les différentes analyses effectuées montrent que la texture, la morphologie, la composition en surface et le degré d'inclusion du Nb dans la silice sont comparables pour les deux échantillons considérés. Or le solide NbSi-P6-AMB catalyse la réaction de déshydratation avec un rendement 3 fois supérieur à l'échantillon NbSi-P7-ANH.

Les hypothèses suivantes peuvent expliquer ce phénomène :

- l'échantillon NbSi-P6-AMB possède une proportion élevée de fonctions siloxanes en surface. Les hydroxyles de la silice sont généralement inertes mais il est probable qu'ils deviennent réactifs *via* leur proximité avec des atomes de Nb. Il conviendrait de vérifier si le solide présente des sites acides de Brønsted, de préférence à l'aide d'une analyse qui ne provoque pas la condensation de ces siloxanes en ponts siliciques via un pré-traitement thermique poussé,
- l'échantillon NbSi-P6-AMB lavé et calciné en conditions atmosphériques a adsorbé des molécules d'eau pour développer une forte acidité de Brønsted (hydroxyles Nb-OH ou des ions oxonium H_3O^+) au niveau des agrégats de Nb_2O_5 polymériques de dimension inférieure au nanomètre et des liaisons Si-O-Nb (observés par ToF-SIMS). En effet, la littérature indique que le Nb_2O_5 hydraté développe de l'acidité de Lewis et de Brønsted [114], cette dernière augmentant fortement en présence d'eau générant de l'acidité de Brønsted [130] (hydroxyles Nb-OH ou des ions oxonium H_3O^+ [114], description du phénomène en détail dans le Chapitre 1, p.37). Le Nb_2O_5 hydraté est d'ailleurs un bon catalyseur pour la déshydratation des alcools [114]. De plus, la quantité de sites acides (vraisemblablement de Brønsted) qui catalysent la réaction de déshydratation augmente, sans qu'il y ai une diminution considérable de la quantité de sites qui catalysent la réaction de transfert d'hydrogène (sites acides de Lewis et/ou paires acide-base). Nakajima *et al.* [34] observent que les sites acides de Lewis NbO_4 de l'oxyde Nb_2O_5 forment des adduits NbO_4-H_2O en présence d'eau et qu'une partie de ces adduits peut toujours exprimer des propriétés acides de Lewis. Cette observation peut expliquer les résultats catalytiques de l'échantillon NbSi-P6-AMB et mettre en évidence une réelle promotion de l'acidité globale du matériau à l'état hydraté. Il conviendrait de vérifier ces hypothèses par des analyses plus poussées du taux

d'hydratation de cet échantillon (présence de liaisons Nb-OH, présence d'adduits NbO_4-H_2O, présence de sites acides de Brønsted).

Notons que dans le cadre de l'étude précédente (paragraphe 4, p.99), l'échantillon NbSi-P5-AMB lavé en atmosphère ambiante ne développe pas une telle acidité ni des fonctions siloxanes supplémentaires par rapport à l'échantillon NbSi-P5-NL non lavé.

L'hydratation de la surface est donc générée soit par :

- l'étape de calcination sous air ambiant statique,
- un couplage entre le lavage sur fritté en atmosphère ambiante et la calcination sous air ambiant statique.

L'absorption de molécules d'eau à la surface du solide lors de la calcination à 500°C semble toutefois peu probable. A cette température, les molécules d'eau ont plutôt tendance à se désorber. Il est donc probable que les molécules d'eau aient hydroxylé la surface du solide durant le refroidissement en atmosphère ambiante après la calcination. Notons que des phénomènes de promotion de la réactivité en déshydratation après exposition des solides à la vapeur d'eau sont également décrits dans le Chapitre 6.

Il conviendrait d'identifier la nature et la force des sites acides présents en surface de l'échantillon NbSi-P6-AMB. Cependant, des analyses mettant en jeu des molécules sondes comme le NH_3 et le CO sont précédées de pré-traitements à haute température susceptibles de déshydrater le matériau, modifiant ainsi l'acidité de surface mesurée dans le cas du test catalytique. Ces analyses d'acidité doivent donc être menées avec précautions et de façon réfléchie de façon à accéder à l'information souhaitée. Des analyses de l'acidité en milieu humide tel qu'effectué par Buniazet *et al.* [154] peuvent être envisagées. Il conviendrait également de valider ces tendances en effectuant des essais de répétabilité.

6 Comparaison de silices dopées au Nb par SGNH, sol-gel classique et imprégnation humide

L'objectif de cette dernière section est de mettre en évidence la particularité et l'intérêt de chaque méthode de synthèse, notamment de la synthèse SGNH. L'oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 synthétisé par SGNH ayant montré les meilleures performances catalytiques pour une teneur de 4,6%at. Nb est l'échantillon NbSi-P6-AMB. Il a été synthétisé *via* le Protocole n°6. Il est comparé dans cette partie à des échantillons de Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par synthèse sol-gel classique (ou sol-gel hydrolytique, protocole de synthèse p.52) et par imprégnation humide (protocole de synthèse p.52) sur un support de silice Grace X254 (Texture en Annexe n°7, p.224). Les trois matériaux sont lavés et calcinés en atmosphère ambiante. Les phases contenant du Nb sont donc considérées comme « hydratées » par rapport à des solides lavés et calcinés en atmosphère anhydre, tel que décrit dans la partie précédente.

L'échantillon synthétisé par SGNH, le NbSi-P6-AMB, porte ici la nomenclature NbSi SGNH. L'échantillon synthétisé par sol gel hydrolytique porte la nomenclature NbSi SGH et l'échantillon synthétisé par imprégnation humide porte la nomenclature NbSi IH.

6.1 Texture

Les trois oxydes mixtes présentent des isothermes de type IV avec des hystérèses de type H2 selon la classification IUPAC [155] (Figure 57). Ils sont donc tous les trois mésoporeux, comme le confirme l'étude de la distribution poreuse (Figure 58).

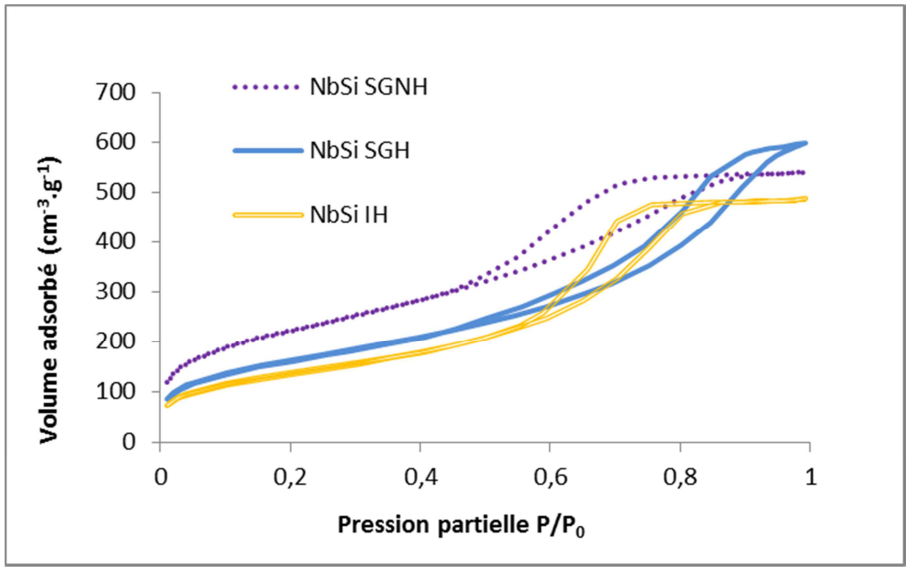

Figure 57 : Isothermes de physisorption d'azote des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH, par sol-gel classique et par imprégnation humide

L'échantillon obtenu par SGH contient des mésopores allant jusqu'à 20-30 nm. Le pic de désorption catastrophique à 3,7 nm indique qu'il dispose également de pores de diamètre inférieur ou égal à 3,7 nm à la désorption. L'échantillon obtenu par SGNH contient des mésopores allant jusque 10-20 nm (adsorption et désorption), un épaulement au niveau de 3,7 nm indique également l'existence de pores de diamètre inférieur ou égal à 3,7 nm (désorption). Enfin, l'échantillon imprégné contient une distribution poreuse étroite centrée autour de 6 nm comparable à celle de son support (silice Grace X254).

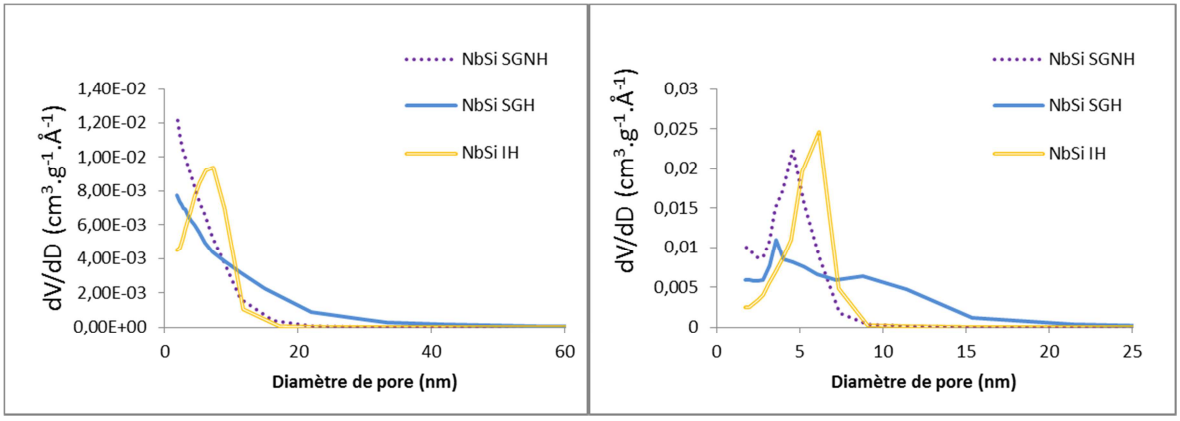

Figure 58 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH, par sol-gel classique et par imprégnation humide

Les deux oxydes mixtes synthétisés par SGNH et par SGH ont des textures proches qui résultent de la formation d'agrégats/agglomérats des particules élémentaires constitutives des matériaux générés

via la succession des réactions d'étherolyse/hydrolyse et de condensation des précurseurs. Cependant, le matériau synthétisé par SGNH développe une surface spécifique supérieure associée à une population de pores de plus faible diamètre (Table 32). L'échantillon imprégné dispose de la texture du support utilisé dont la surface spécifique est inférieure à celle des oxydes mixtes synthétisés. Notons que les volumes poreux sont comparables pour les trois solides.

Table 32 : Texture des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH, par sol-gel classique et par imprégnation humide

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\ max\ BJH\ dés}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)	$\%S_\mu$
NbSi SGNH	790	0,84	5	4	132	17
NbSi SGH	580	0,92	9	6	200	35
NbSi IH	500	0,75	6	6	0	0

6.2 Composition chimique

Comme vu dans le chapitre précédent, la méthode de synthèse SGNH permet d'avoir un bon contrôle de la composition des solides, bien que la surface soit légèrement appauvrie en élément dopant. Pour l'échantillon synthétisé par SGH, il existe un écart significatif entre la teneur attendue et la teneur mesurée en ICP-AES (Table 33) : la teneur en Nb est supérieure à celle attendue. Ceci montre la difficulté à niveler les cinétiques d'hydrolyse et de condensation des précurseurs en conditions hydrolytiques. En effet, les précurseurs de Nb ont réagi dans un premier temps et l'intégralité des précurseurs de Si n'a pas réagi, enrichissant le matériau en Nb et la surface en Si. Une partie de précurseur silicique, n'ayant pas réagi dans le milieu réactionnel, a certainement été évacuée durant l'étape de lavage. Concernant la synthèse d'oxyde mixte par imprégnation humide, la teneur en Nb mesurée en surface à l'XPS est plus faible que la teneur globale dans l'échantillon. Ceci suggère que le Nb est réparti de façon très inégale en surface du matériau et que l'analyse XPS a été effectuée sur une zone appauvrie en élément dopant.

Table 33 : Compositions attendues, analysées en XPS et en ICP-AES pour des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH, par sol-gel classique et par imprégnation humide

%at. Nb	Attendue	ICP-AES	XPS
NbSi SGNH	4,6	4,8 ± 0,1	3,8 ± 0,5
NbSi SGH	3,1	4,6 ± 0,1	3,4 ± 0,5
NbSi IH	3,1	3,1 ± 0,1	1,9 ± 0,3

6.3 Homogénéité

6.3.1 MET

Les images MET montrent que les trois solides se présentent sous la forme de particules d'oxyde mixte de dimensions nanométriques agglomérées (Figure 59). Aucune particule enrichie en Nb n'est observée pour les trois échantillons. Les phases contenant du Nb sont dispersées sous la forme de particules sub-nanométriques de Nb_2O_5 ou d'atomes de Nb isolés dans la silice pour chacun des échantillons, ils présentent donc une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique. L'imprégnation humide permet vraisemblablement de disperser le Nb sous forme d'agrégats de dimensions inférieures au nanomètre de façon très hétérogène sur la silice.

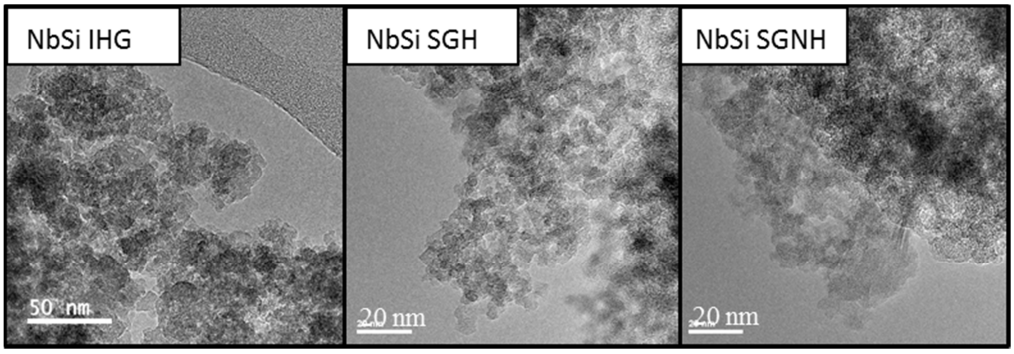

Figure 59 : Images obtenues par MET des particules constituant les oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH, par sol-gel classique et par imprégnation humide

6.3.2 ToF-SIMS

L'échantillon synthétisé par SGNH génère une proportion de fragments contenant du Nb légèrement supérieure à l'échantillon synthétisé part SGH, mais les proportions restent très proches (Figure 60 (a)). Ces deux échantillons génèrent une quantité environ deux fois supérieure de fragments comportant du Nb que l'échantillon obtenu par imprégnation. Ces résultats sont en accord avec les données d'XPS. L'échantillon NbSi SGNH génère en ToF-SIMS plus de fragments Nb-O-Si^+ que les échantillons obtenus par SGH et IH (Figure 60 (b)). La proportion de liaisons Si-O-Nb générée par la méthode de synthèse SGNH est donc supérieure à la proportion de liaisons générée par la synthèse SGH.

L'échantillon NbSi IH contient une plus grande proportion de fragments de PolyNb que les oxydes mixtes obtenus par sol-gel, ce qui montre qu'il est essentiellement constitué d'amas de Nb_2O_5 polymériques (Figure 60 (c)).

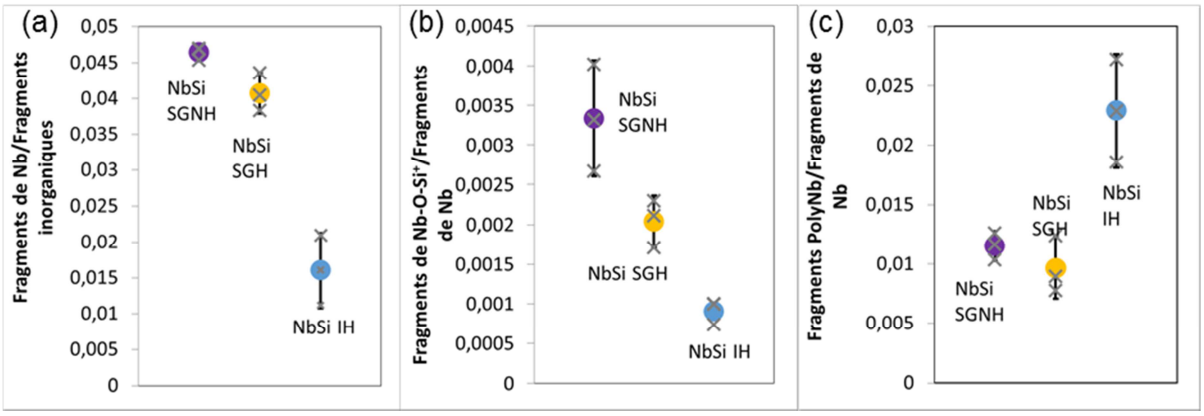

Figure 60 : Proportions de Nb en surface (a), proportions de liaisons Nb-O-Si (b), et proportions de fragments polyNb (c) évaluées par ToF-SIMS pour des ions positifs des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH, par sol-gel classique et par imprégnation humide

6.3.3 ATR-FTIR

Les trois oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH, SGH et IH sont comparés en ATR-FTIR au support de silice Grace X254 pur (Figure 61). La silice pure montre des bandes caractéristiques des vibrations ν_{as}Si-O et ν_{as}Si-O-Si d'une silice pure à des nombres d'onde respectivement de 979 et 1076 cm^{-1}, ce qui est en accord avec la littérature [47, 49]. L'échantillon imprégné montre ces mêmes bandes à des positions identiques (Figure 61), ce qui suggère que le Nb imprégné en surface n'affecte pas significativement les liaisons Si-O et qu'il existe un nombre faible de liaisons Si-O-Nb dans ce matériau [46], ce qui confirme les données de ToF-SIMS. Pour cet échantillon l'intimité entre les éléments est faible.

Les oxydes mixtes obtenus par SGNH et SGH génèrent la bande caractéristique des vibrations ν_{as}Si-O-Si à un nombre d'onde respectivement de 1052 et 1069 cm^{-1}. Ceci suggère que le Nb intégré intimement au réseau silicique affaiblit la force des liaisons Si-O-Si, ce qui diminue le nombre d'onde des vibrations ν_{as}Si-O-Si [46]. La bande générée par l'échantillon NbSi SGNH est décalée vers des nombres d'onde plus faibles de 17 cm^{-1} par rapport à l'échantillon NbSi SGH, ce qui est significatif. Ceci suggère que, pour l'échantillon obtenu par SGNH, le réseau silicique est plus perturbé par la présence de Nb pour une teneur comparable. Il semble donc que l'oxyde mixte obtenu par SGNH permette d'avoir une plus grande intimité entre les éléments que la méthode SGH.

Ces mêmes oxydes mixtes génèrent la bande caractéristique des vibrations ν_{as}Si-O à des nombres d'onde respectivement de 970 et 962 cm^{-1} pour les échantillons obtenus par SGNH et SGH. Cette bande est composée d'une contribution des ν_{as}Si-O(-H) de silanols mais également des ν_{as}Si-O(-Nb) de liaisons Si-O-Nb. L'échantillon obtenu par SGNH contient plus de liaisons Nb-O-Si en surface (ToF-SIMS). On s'attendrait ainsi à ce que la contribution des liaisons Si-O-Nb soit plus marquée et donc que les ν_{as}Si-O vibrent à un nombre d'onde plus faible. Or, le pic qui est associé à cette bande se situe à un nombre d'onde plus élevé que pour l'oxyde mixte obtenu par SGH. Il y a vraisemblablement une contribution importante des vibrations ν_{as}Si-O(-H) issues des silanols. Il est possible que l'échantillon NbSi SGNH contienne une quantité de silanols plus grande en surface que l'échantillon NbSi SGH.

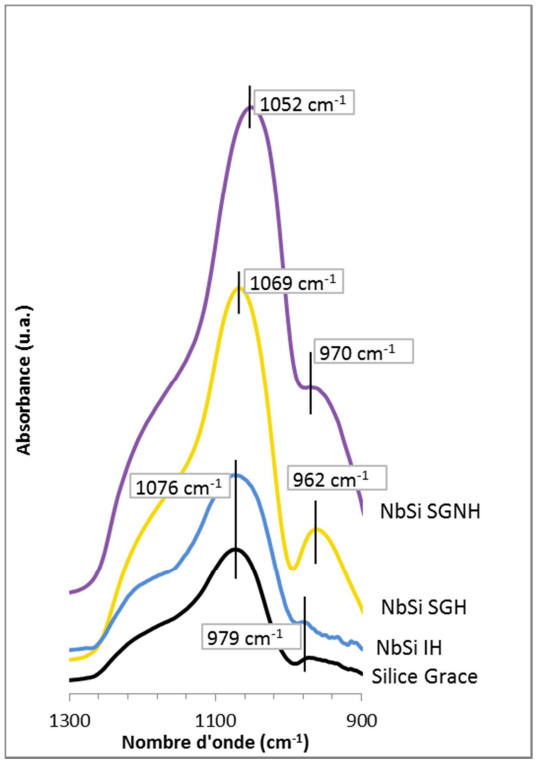

Figure 61 : Spectres obtenus par ATR-FTIR des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH, par sol-gel classique et par imprégnation humide et d'une silice Grace de 1300 à 900 cm^{-1}

Au bilan, l'étude de l'homogénéité permet de classer le degré d'homogénéité selon la hiérarchie suivante :

NbSi SGNH > NbSi SGH > NbSi IH.

6.4 Réactivité

6.4.1 TPD-NH_3, TPD-CO_2 et CO_2-FTIR

Les trois échantillons répondent à l'analyse par TPD-NH_3 (Figure 62). Ils se caractérisent tous par un pic de désorption de NH_3 révélant la présence de sites acides de forces faible et moyenne. La Figure 62 présente les thermogrammes normalisés par la masse (Figure 62 (a)), par la surface (Figure 62 (b)) et par le %at. de Nb en surface (Figure 62 (c)) pour chaque échantillon. Dans chaque cas le solide NbSi SGNH possède la plus grande densité de sites acides et le solide NbSi IH possède la plus faible densité de sites acides. L'oxyde mixte possédant la plus grande proportion de liaisons Si-O-Nb génère donc la plus grande densité de sites acides par unité de surface et par atome de Nb en surface, confirmant les observations de Ren *et al.* [19] pour des oxydes mixtes de TiO_2-SiO_2 et de Miller *et al.* [40] pour des oxydes mixtes de ZrO_2-SiO_2 et TiO_2-SiO_2. Ce phénomène est expliqué plus en détail dans le chapitre bibliographique (p.38).

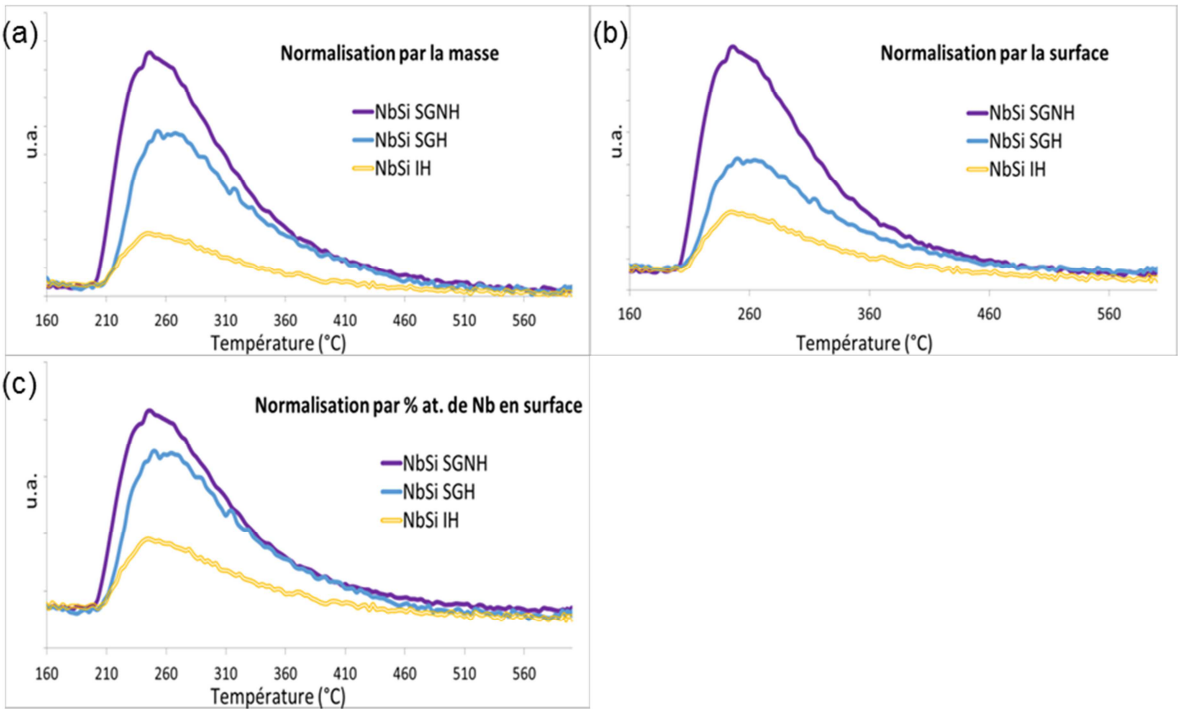

Figure 62 : Thermogrammes obtenus par TPD-NH_3 des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH, par sol-gel classique et par imprégnation humide normalisés par la masse (a), normalisés par la surface (b) et normalisés par le %at. Nb en surface (c)

L'analyse de TPD-CO_2 ne détecte pas de sites basiques de forces moyennes ou fortes quel que soit l'oxyde Nb_2O_5-SiO_2 (thermogrammes identiques que ceux présentés p.89), ce qui n'exclut pas la présence de sites basiques de force faible.

6.4.2 CO-FTIR

Pour les trois échantillons NbSi SGNH, NbSi SGH et NbSi IH, lors de l'adsorption de CO à la surface des solides, à faible taux de recouvrement, l'apparition d'une bande à 2200 cm^{-1} révèle la présence de sites acides de Lewis de forces faible et moyenne [156] (Figure 63). A plus fort taux de recouvrement, le déplacement en fréquence de cette bande vers 2192 cm^{-1} correspond à une distribution en force de ces sites acides de Lewis. Ceux-ci peuvent être mis en jeu dans des paires acide-base [153]. Notons que la silice pure synthétisée par SGNH analysée dans ces mêmes conditions présente des bandes d'interaction du CO avec des silanols, du CO physisorbé, mais ne révèle pas la présence de sites acides de Lewis.

Lorsque le CO interagit avec l'ensemble des hydroxyles, le déplacement en fréquence de la vibration des liaisons OH vers de plus bas nombres d'onde est caractéristique de la perturbation de la liaison O-H par le CO, et donc caractéristique de la force des liaisons O-H. Pour les trois échantillons, ce déplacement est d'environ 90 cm^{-1}, ce qui est caractéristique des hydroxyles considérés comme non acides d'une silice classique et identique au déplacement observé pour la silice pure synthétisée par SGNH (Annexe n°5, p.221).

Pour ces analyses, les échantillons subissent un pré-traitement à 450°C sous vide 2^{aire}, ils sont donc drastiquement déshydratés. Dans les conditions d'analyse, ces oxydes mixtes ne présentent donc que des sites acides de Lewis de forces faible et moyenne avec une certaine distribution de force de

ces sites mais pas de sites acides de Brønsted. Si ces sites acides de Lewis sont mis en jeu dans une paire acide-base, la force de la base est faible car elle n'interagit pas avec les molécules acides de CO_2. Il est néanmoins probable qu'avant le pré-traitement propre à l'analyse, les échantillons possèdent de l'acidité de Brønsted par interaction des composés niobés avec des molécules d'eau tel qu'évoqué dans la partie précédente.

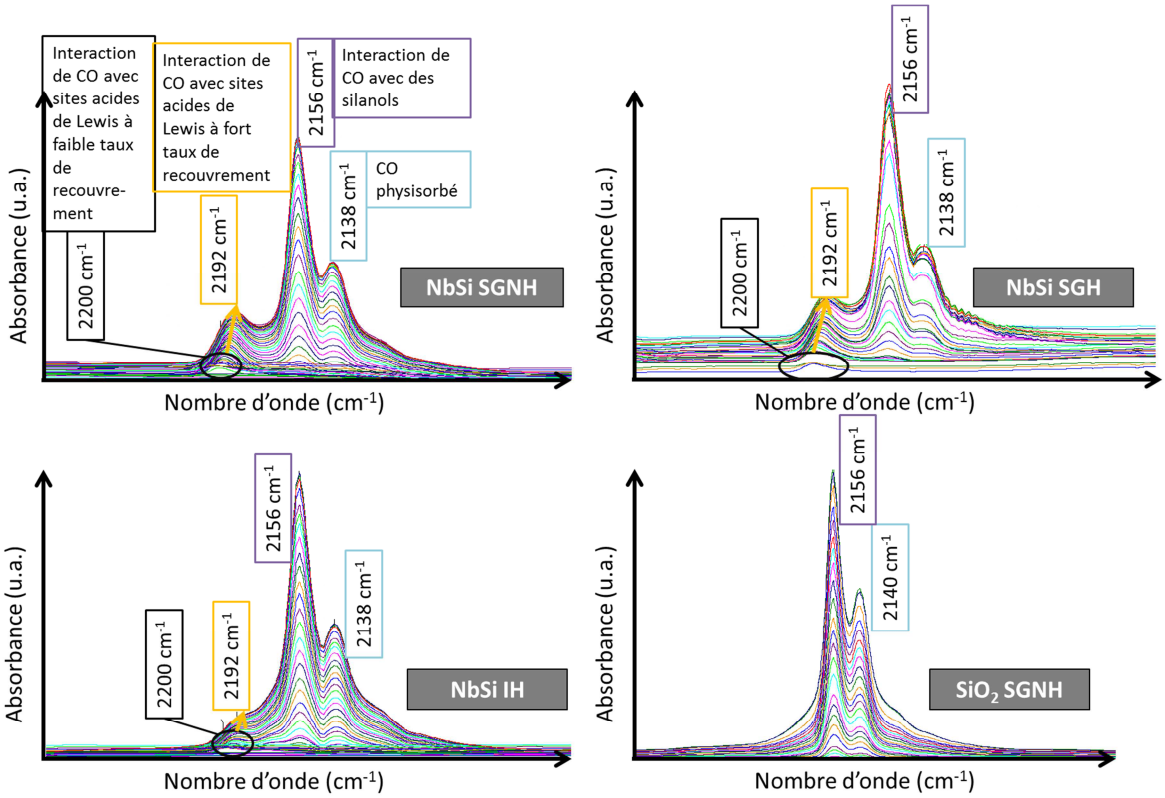

Figure 63 : Spectres FTIR soustraits de la région d'interaction du CO (2300-2000 cm^{-1}) avec les oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH, par sol-gel classique et par imprégnation humide et d'une silice pure synthétisée par SGNH, chaque spectre est généré après un pulse de CO

La Table 34 présente les densités de sites acides de Lewis des trois échantillons déterminées *via* la méthode présentée dans la partie expérimentale à partir des spectres FTIR (p.56). L'échantillon NbSi SGNH possède la plus grande densité massique et surfacique mais aussi par atome de Nb, suivi de l'échantillon NbSi SGH, puis de l'échantillon NbSi IH. Ces données corroborent les résultats de TPD-NH_3 et confirment l'idée selon laquelle une plus grande proportion de liaisons Si-O-Nb [39] génère une plus grande densité de sites acides, et dans ces conditions, des sites acides de Lewis.

Table 34 : Densités de sites acides de Lewis déterminées par CO-FTIR des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH, par sol-gel classique et par imprégnation humide

	Densité massique de sites acides de Lewis (Aire bande CO-FTIR/g)	Densité surfacique de sites acides de Lewis (Aire bande CO-FTIR /$m^2.10^{-3}$)	Densité surfacique de sites acides de Lewis normalisée par le %at. M en XPS (Aire bande CO-FTIR /m^2/% at. M.10^{-3})
NbSi SGNH	**125**	**160**	**33**
NbSi SGH	**70**	**120**	**27**
NbSi IH	**26**	**52**	**17**

6.4.3 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone

6.4.3.1 Comparaison à isomasse

La Figure 64 présente les rendements pour des réactions de déshydratation et de transfert d'hydrogène en conditions isomasses des trois oxydes mixtes étudiés. L'échantillon NbSi SGNH catalyse la réaction de déshydratation avec un rendement largement supérieur à celui des deux autres matériaux. En effet, ce rendement se situe à 55% en début de réaction et se stabilise à 30% après 100 minutes de réaction. L'échantillon NbSi SGH présente un rendement en déshydratation qui commence respectivement à 30% et qui se stabilise ensuite autour de 10% après 100 min de TOS. L'échantillon obtenu par imprégnation catalyse, quant à lui, la réaction de déshydratation pour un rendement inférieur à 10%. Concernant le transfert d'hydrogène, tous les solides ont un rendement du même ordre de grandeur, de 9 à 12%. L'échantillon NbSi IH reste néanmoins dans la tendance basse. L'oxyde mixte synthétisé par SGNH a une densité massique de sites acides supérieure à l'oxyde mixte synthétisé par SGH et par IH, ce qui est en accord avec les autres mesures d'acidité.

L'activité en déshydratation, particulièrement supérieure pour l'échantillon synthétisé par SGNH, peut être imputée à deux propriétés spécifiques à ce solide : sa grande surface spécifique et sa grande densité surfacique de sites acides.

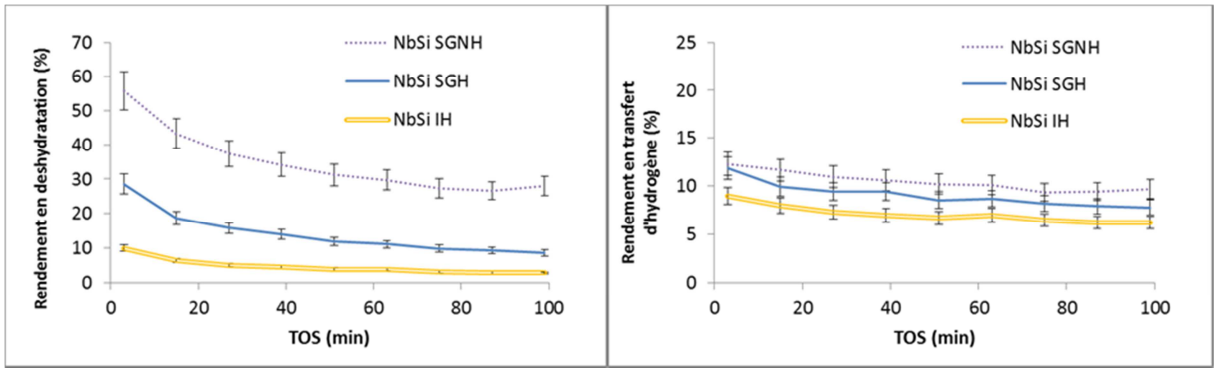

Figure 64 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH, par sol-gel classique et par imprégnation humide

6.4.3.2 Comparaison à isosurface

Par unité de surface, le rendement en transfert d'hydrogène est comparable pour les trois solides (Figure 65), ce qui suggère qu'ils possèdent des densités comparable de sites acides de Lewis et/ou paires acide-base qui catalysent cette réaction. Or, l'analyse par adsorption de CO a montré que la densité surfacique de sites acides de Lewis était significativement plus élevée pour l'échantillon NbSi SGNH, suivi de l'échantillon NbSi SGH, puis de l'échantillon NbSi IH. Deux hypothèses peuvent expliquer cette tendance :

- les sites acides de Lewis générés par l'homogénéité élevée entre les oxydes dans l'échantillon NbSi SGNH (vraisemblablement des ponts Si-O-Nb) ont plutôt tendance à catalyser la réaction de déshydratation par rapport à la réaction de transfert d'hydrogène,
- comme évoqué précédemment, il est possible que ces sites acides de Lewis supplémentaires présents sur l'échantillon NbSi SGNH, identifiés à l'aide du CO, soient hydratés pour former des sites acides de Brønsted Nb-OH, voire des ions H_3O^+ très acides qui catalysent la réaction de déshydratation et non celle de transfert d'hydrogène. En effet, avant le test catalytique, les échantillons sont dégazés 1 h sous flux d'azote à 200°C. Ces conditions ne sont pas suffisantes pour déshydrater entièrement les matériaux et elles sont moins drastiques que celles opérées avant l'analyse à l'aide du CO. De plus, au cours du test, de l'eau est générée *in-situ* par la réaction de déshydratation, ce qui peut augmenter le taux d'hydratation de composés niobés.

Ce phénomène se trouve également décrit dans la littérature et est détaillé dans le chapitre bibliographique (p.37). De plus dans la partie précédente, il est également constaté que l'hydratation du matériau promeut la réactivité en déshydratation sans diminuer pour autant le rendement en transfert d'hydrogène de façon marquée.

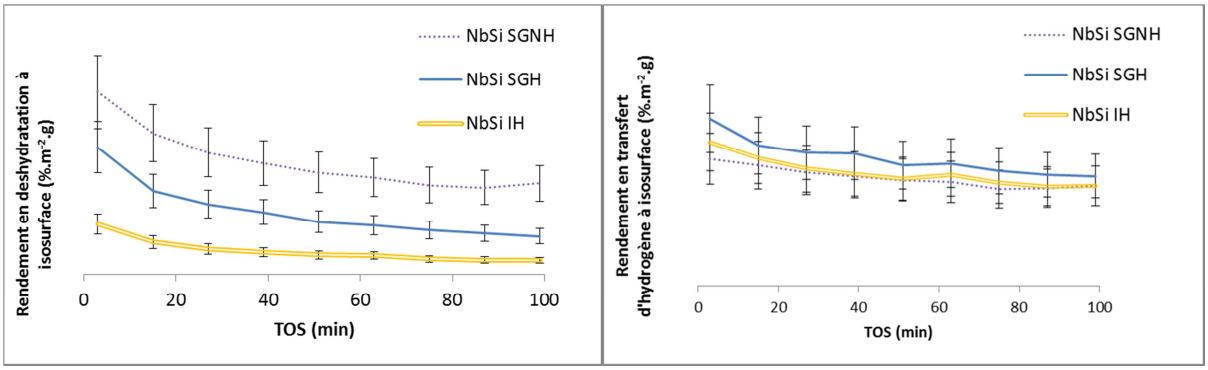

Figure 65 : Activité catalytique des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH, par sol-gel classique et par imprégnation humide pour les réactions de déshydratation (à gauche) et de transfert d'hydrogène (à droite) à isosurface

6.4.3.3 Comparaison à isoteneur de Nb en surface

Les rendements en déshydratation et en transfert d'hydrogène normalisés par le %at. de Nb en surface sont comparés pour les 3 oxydes mixtes à 15 minutes de durée de test (Figure 66). L'échantillon synthétisé par SGNH catalyse par atome de Nb un rendement en déshydratation supérieur au rendement en transfert d'hydrogène, tandis que l'échantillon NbSi IH catalyse par atome de Nb un rendement en transfert d'hydrogène comparable au rendement en déshydratation. L'échantillon NbSi SGH a un comportement intermédiaire aux deux autres. Or, l'étude de l'homogénéité des oxydes mixtes a montré que l'échantillon NbSi SGNH contient une plus grande

proportion de liaisons Nb-O-Si que les deux autres. L'échantillon NbSi IH contient, quant à lui, une plus grande proportion d'agrégats de Nb_2O_5 polymériques que les deux autres.

Ces données suggèrent que, dans les conditions du test catalytique et pour **un solide hydraté**, **plus il existe de liaisons Si-O-Nb en surface, plus l'oxyde mixte a tendance à catalyser des réactions de déshydratation** *via* **des sites acides de Lewis (certainement Nb-O-Si) ou de Brønsted (Nb-OH ou H_3O^+)**. A l'inverse, **moins le Nb est dispersé dans la silice**, plus il a tendance à **catalyser la réaction de transfert d'hydrogène** *via* des **sites acide de Lewis ou paires acide-base présents sur les agrégats de Nb_2O_5 polymériques**. Il convient néanmoins de confirmer cette hypothèse à l'aide d'études plus approfondies.

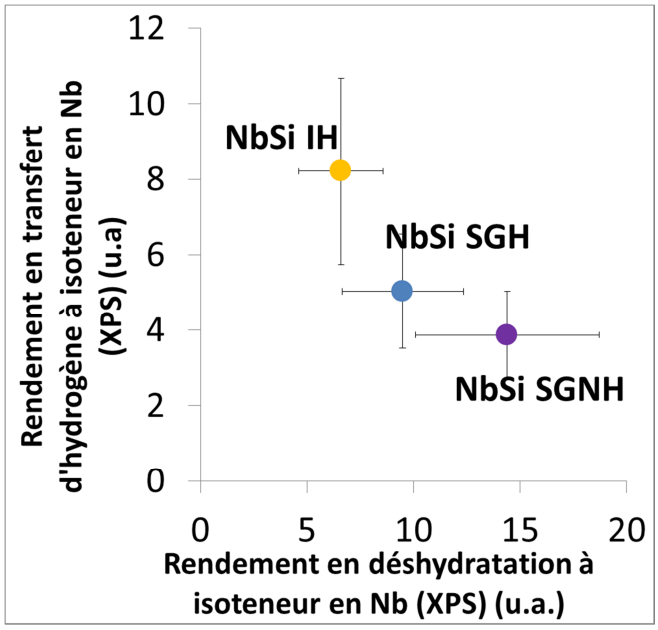

Figure 66 : Rendements catalytiques à TOS = 15 min normalisés par la surface spécifique et le %at. Nb en surface des oxydes Nb_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH, par sol-gel classique et par imprégnation

6.5 Conclusions de l'étude comparative de la synthèse SGNH par rapport à l'imprégnation humide et la synthèse sol-gel classique

6.5.1 Intérêt de la méthode de synthèse SGNH

L'échantillon synthétisé par SGNH possède des petits mésopores ainsi qu'une très grande surface spécifique (790 m^2/g) difficile à obtenir *via* d'autres méthodes. De plus, la teneur en Nb est contrôlée pour l'échantillon obtenu par SGNH, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon obtenu par SGH. L'échantillon NbSi SGNH contient également une plus grande proportion de liaisons Nb-O-Si en surface que l'échantillon NbSi SGH. Ces résultats sont proches de ceux rencontrés pour l'étude des systèmes TiO_2-SiO_2 [21, 53]

6.5.2 Augmentation de la réactivité avec le degré d'homogénéité

Pour des teneurs comparables en Nb, l'oxyde mixte synthétisé par SGNH est plus homogène et développe une plus grande densité de sites acides que l'échantillon synthétisé par SGH. L'augmentation de la réactivité de surface de l'échantillon NbSi SGNH est attribuée à l'augmentation de l'homogénéité, tel que mentionné dans plusieurs exemples de la littérature et expliqué par les

modèles de Tanabe [39] et de Kung [20] (détails sur ces modèles p.16). A l'inverse, l'échantillon NbSi IH présente un degré d'homogénéité et une densité de sites acides plus faible que les échantillons NbSi SGNH et NbSi SGH.

6.5.3 Evolution du type de site catalytique selon le degré de dispersion du Nb

Au regard des résultats obtenus, nous faisons l'hypothèse que pour la conversion du mélange cyclohexanone/cyclopentanol, plus le Nb est intimement lié à la silice, plus il existe de liaisons Nb-O-Si et par conséquent plus le matériau catalyse de réactions de déshydratation en test catalytique. Plus le Nb est sous forme de Nb_2O_5 polymérisé, plus il catalyse des réactions de transfert d'hydrogène en test catalytique.

Il serait intéressant de vérifier ces données par des études plus approfondies, en prenant en compte le fait que la nature des sites acides des composés contenant du Nb varie fortement en fonction du taux d'hydratation des solides. Si cette hypothèse est confirmée, la méthode de synthèse SGNH présente une réelle valeur ajoutée. Elle permet de disperser hautement le Nb dans la silice afin d'enrichir le panel des innovations possibles en termes de synthèse des matériaux.

7 Conclusions et perspectives

Dans le cas d'un procédé de conversion de composés biosourcés pour lequel la capacité à catalyser la réaction de déshydratation et de transfert d'hydrogène doit être modulée finement, deux facteurs apparaissent comme clés pour « designer » un oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 :

- le degré d'homogénéité entre les oxydes, qui peut être modulé *via* les conditions de synthèse du matériau,
- le taux d'hydratation du solide qui peut être modulé par exposition à une atmosphère humide ou par dégazage.

Ces observations soulignent l'importance de la maîtrise du degré d'homogénéités des oxydes mixtes. Il conviendrait de vérifier les tendances évoquées dans ce chapitre en approfondissant l'étude du degré d'homogénéité ainsi que les mesures d'acidité mais aussi en effectuant des essais de répétabilité. Il conviendrait également d'enrichir la compréhension de l'évolution de l'acidité de ces solides en présence d'eau. Dans le Chapitre 6, l'échantillon NbSi-P4 ainsi que d'autres solides contenant du Nb seront traités en conditions hydrothermales et caractérisés en termes de réactivité.

Notons également qu'aucun site basique de forces moyenne et forte n'a été détecté à l'aide de la molécule sonde CO_2 sur les échantillons analysés, ce qui n'exclut pas la présence potentielle de sites basiques de force faibles présents dans des paires acide-base. Les teneurs en Nb dans cette étude sont probablement trop faibles pour développer de telles propriétés basiques. En effet, les exemples de la littérature montrent des interactions entre le CO_2 et des hydroxyles en surface d'oxydes mixtes de Nb_2O_5-SiO_2 contenant 25 et 50 %at. de Nb [55, 67]. Dans le Chapitre 6, des oxydes mixtes contenant jusque 20%at. Nb sont étudiés. Le Nb étant un élément dopant prometteur, il sera également inclus dans des oxydes mixtes ternaires décrits dans le Chapitre 6. Le chapitre suivant cherche à montrer les particularités des oxydes mixtes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH dont les protocoles sont optimisés dans le but améliorer le degré d'homogénéité.

Chapitre 5 : Développement d'oxydes mixtes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH

1 Introduction

Les oxydes mixtes Ta_2O_5-SiO_2 décrits dans la littérature possèdent des sites acides de Lewis et de Brønsted [18], mais également des sites basiques [107]. Le nombre et la force (globalement moyenne) des sites acides tendent à augmenter en présence d'eau à l'instar de l'oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 [18]. Ces solides se sont révélés intéressants pour la déshydratation d'alcools [18], mais aussi pour la conversion d'éthanol en butadiène [17, 32]. De plus, certaines études reportent une capacité du Ta à stabiliser des argiles jusqu'à 600°C [157]. L'ensemble de ces propriétés particulières font de l'oxyde Ta_2O_5-SiO_2 un matériau prometteur pour des applications en catalyse pour la conversion de composés biosourcés.

Dans le Chapitre 3, nous avons mis au point et décrit un oxyde Ta_2O_5-SiO_2 synthétisé par SGNH *via* une méthode inspirée de la littérature (Protocole n°1). Dans ces conditions de synthèse, le précurseur $TaCl_5$ n'est pas entièrement solubilisé dans le milieu réactionnel. L'oxyde mixte résultant présente une dispersion très irrégulière du Ta dans le réseau silicique qui se manifeste notamment par l'appauvrissement de la surface en Ta et l'apparition de phases d'oxyde Ta_2O_5 cristallines de dimension micrométrique. Ce solide présente l'homogénéité la plus faible des oxydes mixtes décrits dans le Chapitre 3.

Nous avons donc cherché à améliorer le Protocole n°1 afin de mieux disperser le Ta dans la silice et d'augmenter la proportion de liaisons Si-O-Ta. Ce chapitre résume les optimisations réalisées pour atteindre cet objectif. Comme pour le chapitre précédent, nous tentons d'établir des liens entre la méthode de synthèse, le degré d'homogénéité, l'état de surface et l'occurrence des sites actifs en surface, de façon à avoir un contrôle sur les propriétés catalytiques des matériaux *via* les paramètres de synthèse.

L'objectif premier de ce chapitre vise donc à décrire l'impact du changement de ces paramètres sur diverses propriétés des matériaux.

Le deuxième objectif vise à définir un protocole de synthèse qui permette de donner lieu à un solide comportant une texture adéquate, un degré d'homogénéité élevé entre les éléments et une grande réactivité de surface.

Comme constaté dans le Chapitre 3 (p.80), les facteurs suivants se présentent comme clés pour améliorer le degré d'homogénéité de cet oxyde mixte :

- **la mise en solution du précurseur de Ta dans le milieu réactionnel de synthèse SGNH**. Nous avons donc effectué une étude de la solubilité du $TaCl_5$ qui figure en Annexe n°8 (p.226). Plusieurs paramètres du milieu réactionnel ont ainsi été modifiés dans l'objectif de solubiliser le précurseur : la nature et la proportion des solvants, la durée de solubilisation, etc. Cette étude de la solubilité révèle trois voies prometteuses :
    - l'ajout de MeOH dans le milieu réactionnel, en plus du solvant (dichlorométhane) et du donneur d'oxygène $^{i}Pr_2O$, ce qui permet de solubiliser l'intégralité du $TaCl_5$ engagé dans le milieu de synthèse à température ambiante,

  - le doublement des volumes de dichlorométhane et d'$^{i}Pr_2O$, ce qui permet de solubiliser une proportion supplémentaire de précurseurs $TaCl_5$ engagés dans la synthèse à température ambiante par rapport au protocole n°1,
  - l'allongement de la durée de solubilisation de quelques minutes à une semaine à température ambiante, après ce délai la quasi-totalité du $TaCl_5$ est solubilisée à température ambiante,
- **le nivellement des vitesses d'étherolyse et de condensation des précurseurs de Si et de Ta** qui peut être opérée à travers la variation de la température de formation du gel *via* l'étape d'autoclavage (étape n°2 de la synthèse).

Les paramètres de synthèse sont donc modifiés et les matériaux catalytiques comparés entre eux par rapport aux propriétés suivantes :

- observations macroscopiques (proportion de $TaCl_5$ solubilisé, aspect des gels humides et des solides après calcination),
- texture par physisorption d'azote,
- structure par DRX,
- composition chimique par XPS et ICP-AES,
- homogénéité par ATR-FTIR et MET-EDS (les analyses en ToF-SIMS n'ont pas été effectuées pour ce système),
- réactivité de surface *via* les molécules sondes NH_3, CO_2 et CO (pour certains échantillons) ainsi qu'à l'aide du test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone.

Les deux premières parties de ce chapitre visent à mieux solubiliser le $TaCl_5$ dans le milieu réactionnel. La première partie décrit l'impact de l'ajout de méthanol comme co-solvant sur les différentes propriétés. La deuxième partie explore l'ajout en excès du donneur d'oxygène et du solvant avec et sans temps de solubilisation d'une semaine.

La troisième partie vise à améliorer l'homogénéité en nivelant les vitesses des réactions des différents précurseurs. Elle décrit l'impact de la variation de la température d'autoclavage sur les propriétés des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH.

2 Utilisation de MeOH comme co-solvant

Un échantillon de Ta_2O_5-SiO_2 a été synthétisé à l'aide de MeOH comme co-solvant (Protocole n°8, p.49). Pour ce protocole, en plus des réactifs et solvants utilisés classiquement pour une synthèse SGNH par voie éther, une faible quantité de MeOH, à hauteur de 1 ml de MeOH par gramme de $TaCl_5$, a été ajoutée afin d'assurer la dissolution de l'intégralité du $TaCl_5$ dans le milieu réactionnel.

L'échantillon présenté dans le Chapitre 1, synthétisé sans méthanol *via* le Protocole n°1, porte la nomenclature TaSi-P1 et l'échantillon synthétisé avec du méthanol *via* le Protocole n°8 porte la nomenclature TaSi-P8. Dans cette partie, ces deux oxydes mixtes sont comparés afin de constater l'impact de l'ajout de MeOH dans le milieu réactionnel.

L'ajout d'un alcool modifie considérablement les réactions chimiques mises en jeu lors du procédé SGNH, notamment *via* la formation potentielle d'HCl qui va agir comme catalyseur pour diverses réactions. De plus, cette synthèse ne peut pas être considérée comme une synthèse non-hydrolytique par « voie éther » au sens strict car de l'eau peut être formée in-situ si une partie des précurseurs chlorés réagit « par la voie alcool » avec le méthanol.

2.1 Caractéristiques macroscopiques

Les synthèses des deux oxydes mixtes de Ta_2O_5-SiO_2 obtenus avec et sans méthanol donnent lieu à des gels d'aspect uniforme et des oxydes mixtes blancs après calcination.

La seule différence observable macroscopiquement entre ces deux synthèses concerne la solubilisation du $TaCl_5$. Le précurseur n'est que partiellement solubilisé en l'absence de méthanol et entièrement solubilisé en présence de méthanol à température ambiante.

2.2 Texture

Les échantillons TaSi-P1 et TaSi-P8 présentent des isothermes de type IV selon la classification IUPAC [155] (Figure 67). Les isothermes possèdent des hystérèses, indiquant la présence de mésoporosité. L'ajout de MeOH modifie les propriétés texturales de façon considérable (Table 35). Le solide synthétisé sans alcool a une surface spécifique de 310 m^2/g, un volume poreux situé autour de 1 cm^3/g et une distribution de taille de pore large allant jusqu'à 150 nm à l'adsorption et 100 nm à la désorption avec 26% de surface microporeuse. L'échantillon synthétisé à l'aide de MeOH présente une surface spécifique plus élevée, autour à 760 m^2/g, un volume poreux de 0,5 cm^3/g et des pores de taille allant jusqu'à 8 nm à l'adsorption (Figure 68). Le pic de désorption catastrophique à 3,7 nm indique qu'il dispose également de pores de diamètre inférieur ou égal à cette dimension à la désorption. De plus, 40% de la surface spécifique de ce solide est microporeuse.

Table 35 : Propriétés texturales obtenues par physisorption d'azote pour des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH avec et sans MeOH

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. des.}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)	$\%S_\mu$
TaSi-P1	310	1,19	16	15	84	26
TaSi-P8	760	0,49	3,6	2,7	394	40

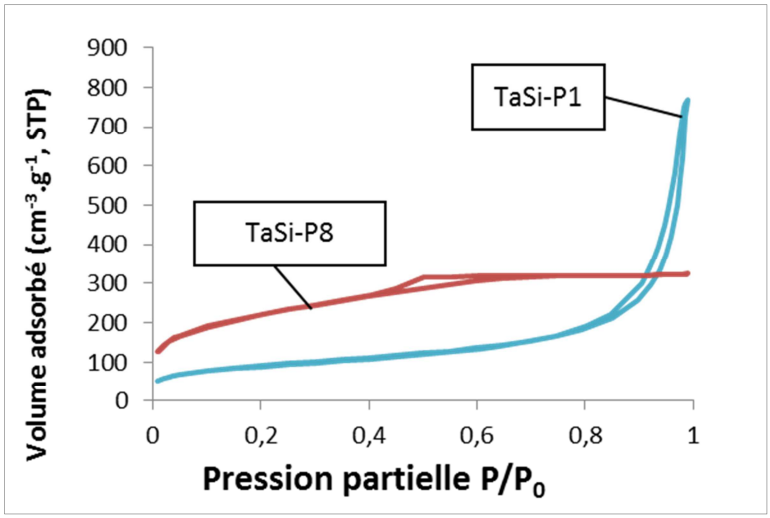

Figure 67 : Isothermes de physisorption d'azote pour des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH avec et sans MeOH

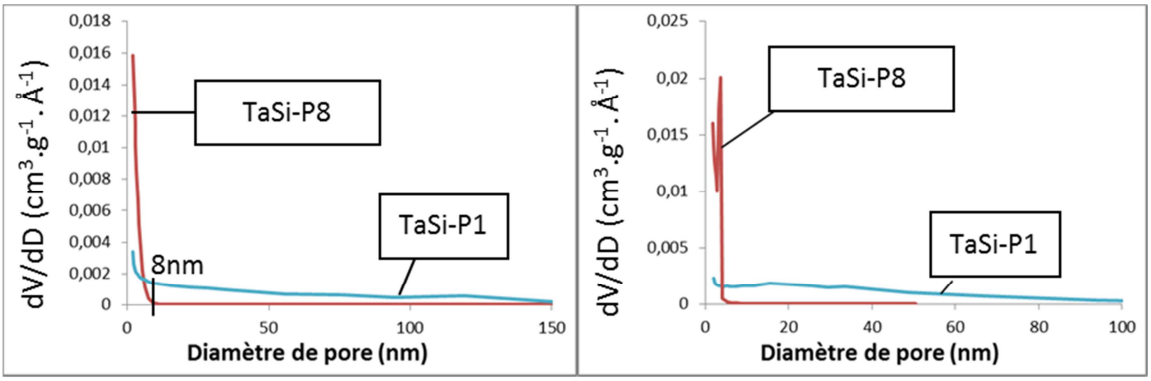

Figure 68 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH avec et sans MeOH

Le méthanol joue donc un rôle important dans les cinétiques d'étherolyse et de condensation des précurseurs, ce qui a un fort impact sur la texture. Les deux matériaux sont néanmoins majoritairement mésoporeux et présentent des propriétés texturales compatibles avec une application en catalyse.

2.3 Structure

L'étude en DRX montre une différence marquée de structure entre les deux oxydes mixtes. En effet, tel que vu dans le Chapitre 1, l'échantillon TaSi-P1 présente des raies aux positions 2θ 23, 28 et 37° qui correspondent à des cristaux de Ta_2O_5 de structure hexagonale δ-Ta_2O_5 [158]. L'échantillon TaSi-P8 se montre quant à lui amorphe. L'ajout de méthanol permet donc vraisemblablement de mieux disperser le Ta dans la silice, ce qui inhibe la formation cristalline lors de la calcination.

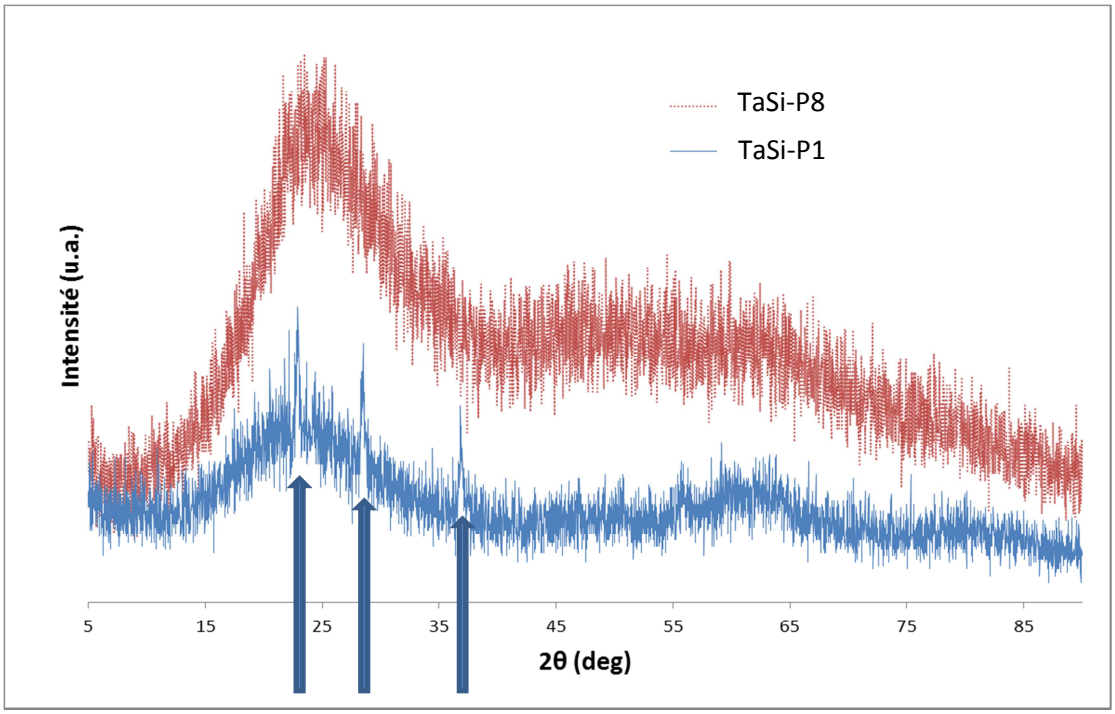

Figure 69 : Diffractogrammes des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH avec et sans MeOH

2.4 Composition chimique

Les deux échantillons TaSi-P1 et TaSi-P8 contiennent des teneurs globales en Ta mesurées en ICP-AES qui correspondent aux teneurs engagées pour la synthèse (Table 36). Ceci signifie que pour les deux protocoles, l'intégralité des précurseurs introduits dans le milieu réactionnel a réagi pour former l'oxyde mixte. De plus, l'analyse en XPS mesure une plus grande teneur en Ta en surface pour l'oxyde mixte synthétisé avec du méthanol. La teneur en Ta de ce dernier reste néanmoins inférieure à la teneur globale mesurée en ICP-AES, ce qui montre que, même avec du méthanol, les vitesses des réactions des précurseurs ne sont pas totalement nivelées. Dans les deux cas, des réactions plus rapides autour des précurseurs de $TaCl_5$ aboutissent à un matériau avec une surface enrichie en silice. Ce phénomène est moins marqué en présence de MeOH, ce qui permet d'envisager un degré d'homogénéité plus élevé pour cet oxyde mixte.

Table 36 : Comparaison des compositions attendues, analysées en XPS et en ICP-AES pour des Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH avec et sans MeOH

%at. Ta/Si	Attendue	ICP-AES	XPS	%de différence entre ICP-AES et XPS
TaSi-P1	4,6	4,5 ± 0,1	1,5 ± 0,2	66
TaSi-P8	4,6	4,4± 0,1	2,5 ± 0,3	43

2.5 Homogénéité

2.5.1 MET-EDS

Tel que présenté dans le Chapitre 3, pour l'échantillon TaSi-P1, l'élément dopant est dispersé de façon irrégulière dans la silice (analyses EDS ; moyenne : 7%at. Ta, écart-type : 3) (Figure 28, p.77).

Des plus, des particules très riches en Ta réparties de manière hétérogène au sein de l'échantillon et dont la taille peut atteindre près de 1 µm sont observées (Figure 27, p.76).

L'échantillon TaSi-P8 se présente également sous forme de grains de silice dopée agglomérés. L'oxyde de Ta est dispersé jusqu'à une échelle atomique car aucune particule enrichie en Ta n'est visible (Figure 70). Les analyses EDS montrent cependant que la proportion en Ta mesurée sur plusieurs zones de 10 à 50 nm de l'échantillon TaSi-P8 est variable (moyenne : 3%at. écart-type : 3) avec une zone ne contenant pas de Ta (Figure 71).

Le MeOH permet de solubiliser l'intégralité des précurseurs de Ta et qui modifie les cinétiques chimiques, ce qui conduit à l'élimination des particules micrométriques enrichies en élément dopant. Cependant, ce co-solvant ne permet pas de niveler les vitesses des réactions des précurseurs de Si et de Ta. L'homogénéité peut donc encore être améliorée afin d'obtenir un matériau avec du Ta réparti de façon plus homogène dans la silice.

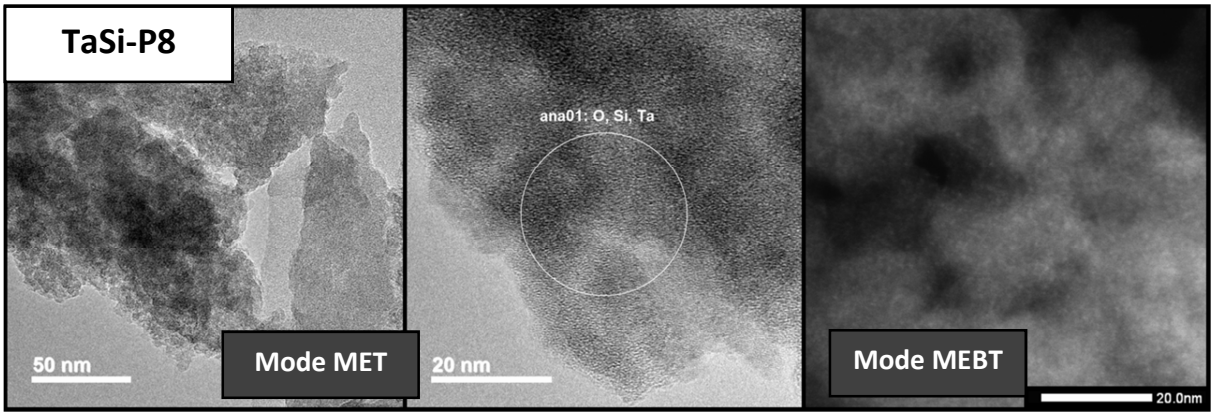

Figure 70 : Images obtenues par MET de l'échantillon TaSi-P8, le cercle représente une zone où une mesure EDS a été effectuée

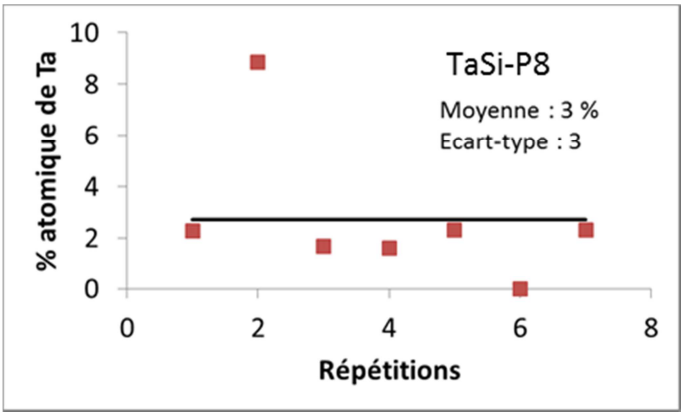

Figure 71 : Analyses semi-quantitative en EDS sur différentes zones de l'échantillons TaSi-P8

2.5.2 ATR-FTIR

Les ν_{as}Si-O des échantillons TaSi-P1 et TaSi-P8 ont des fréquences respectives de 972 et 966 cm^{-1}. Dans le cas de l'échantillon TaSi-P8, la fréquence est certainement plus faible par la présence d'une plus grande proportion de liaisons Si-O-Ta qui génère une contribution plus importante des ν_{as}Si-O(-Ta) à des fréquences plus faibles.

Les oxydes mixtes TaSi-P1 et TaSi-P8 génèrent des ν_{as}Si-O-Si à des nombres d'onde respectivement de 1078 et 1047 cm^{-1}. Pour l'échantillon synthétisé avec du méthanol, les liaisons Si-O sont vraisemblablement affaiblies par l'intimité du mélange avec l'oxyde de Ta, ce qui diminue considérablement la ν_{as}Si-O-Si tel qu'expliqué dans le Chapitre 1 (p.18). Ceci confirme les observations précédentes qui indiquent que le l'échantillon TaSi-P8 est plus homogène.

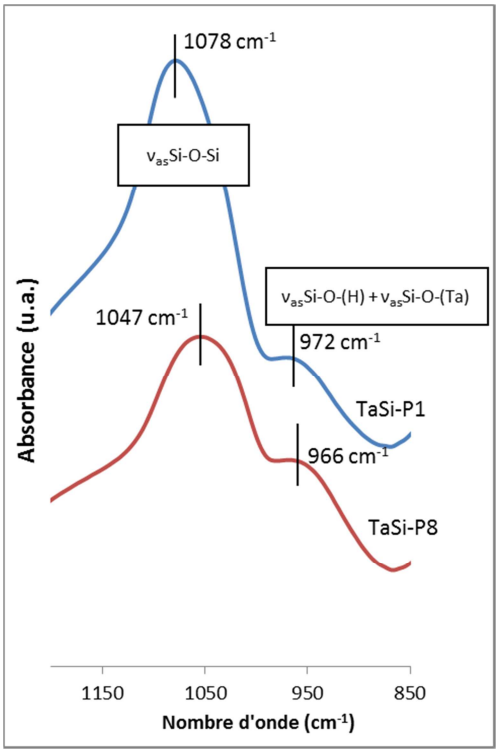

Figure 72 : Spectres obtenus par d'oxydes Ta_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH avec et sans MeOH comme co-solvant sur une gamme de 1200 à 850 cm^{-1}

2.6 Réactivité

2.6.1 TPD-NH_3 et TPD-CO_2

Les deux échantillons TaSi-P1 et TaSi-P8répondent à l'analyse par TPD-NH_3 (Figure 73[2]) par rapport à une silice pure qui ne répond pas à cette analyse. Les thermogrammes sont caractéristiques de la présence de sites acides de forces faible et moyenne. Les analyses par TPD de CO_2 n'ont pas permis de révéler de sites basiques de forces moyenne et forte en surface de ces deux oxydes mixtes (Figure

[2] Une détérioration du détecteur de l'appareil entre l'analyse de l'échantillon TaSi-P1 et TaSi-P8 implique que les thermogrammes de désorption des deux solides ont des intensités qui diffèrent de plusieurs ordres de grandeur, la comparaison de ces thermogrammes n'a donc pas de sens. Néanmoins, l'aspect du thermogramme de l'échantillon TaSi-P1 est comparable à celui de l'échantillon TaSi-P8.

74[3]), ce qui n'exclut pas la présence de sites basiques de force faible, notamment mis en jeu dans une paire acide-base Ta^+-O^- par exemple.

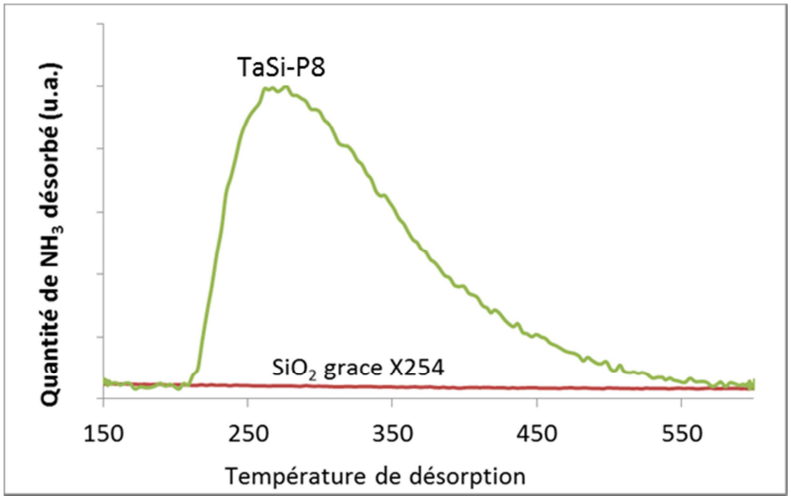

Figure 73 : Thermogrammes obtenus par TPD-NH_3 d'un oxyde Ta_2O_5-SiO_2 synthétisé par SGNH avec MeOH et d'une silice pure

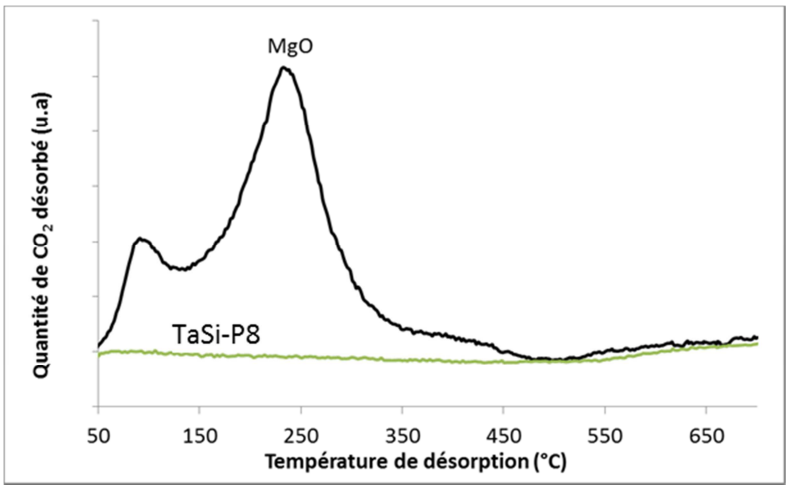

Figure 74 : Thermogrammes obtenus par TPD-CO_2 d'un oxyde Ta_2O_5-SiO_2 synthétisé par SGNH avec MeOH et d'oxyde de Mg

[3] Le thermogramme de l'échantillon TaSi-P1 n'est pas représenté mais est identique à celui de l'échantillon TaSi-P1.

2.6.2 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone

Etant donné que les surfaces spécifiques des deux solides sont très différentes, la Figure 75, présente les rendements en déshydratation et en transfert d'hydrogène dans les conditions isomasses et isosurfaces des deux solides. Malgré le fait qu'ils disposent tous deux de sites acides de forces faible et moyenne, ils montrent deux tendances très différentes en conditions catalytiques. L'échantillon TaSi-P1 catalyse la réaction de déshydratation avec un rendement élevé mais ne catalyse presque pas la réaction de transfert d'hydrogène. Ce solide ne contient vraisemblablement que des sites acides catalysant la réaction de déshydratation (potentiellement de Brønsted). Le TaSi-P8, pour sa part, catalyse faiblement la réaction de déshydratation et il catalyse la réaction de transfert d'hydrogène pour un rendement plus important.

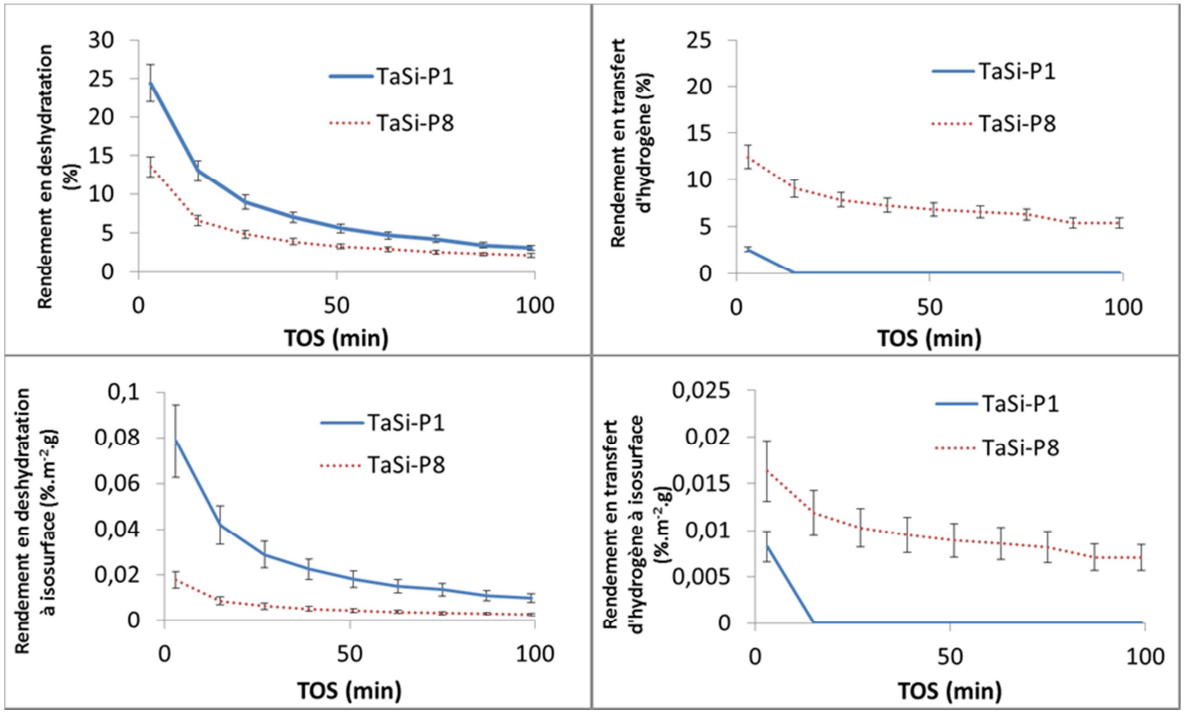

Figure 75 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse (au-dessus) et à isosurface (en-dessous) des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 obtenus par SGNH avec et sans MeOH comme co-solvant

L'oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2 le moins homogène catalyse plutôt la déshydratation tandis que le plus homogène catalyse plutôt le transfert d'hydrogène. Or, Baltès *et al.* [64] montrent que des atomes de Ta isolés sur la silice donnent principalement lieu à des sites acides de Lewis, tandis que de l'oxyde Ta_2O_5 polymérique (dimension des particules non précisée) dispersé sur la silice permet de générer de l'acidité de Brønsted.

Il est possible que le solide TaSi-P1 soit principalement composé d'amas de Ta_2O_5 polymériques avec une proportion négligeable de liaisons Si-O-Ta. Ce solide possède potentiellement une grande proportion de sites acides de Brønsted qui catalysent majoritairement des réactions de déshydratation. L'ajout de méthanol pour la synthèse de l'oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2 par SGNH permet de créer une plus grande proportion de liaisons Si-O-Ta, tel que montré dans la section précédente, ce qui génère potentiellement la présence de sites acides de Lewis et/ou paires acide-base de forces

faibles ou moyennes capables de catalyser les réactions de transfert d'hydrogène. Il conviendrait de vérifier cette hypothèse à l'aide de l'analyse CO-FTIR ou Py-FTIR de ces deux échantillons, ce qui n'a pas été effectué dans le cadre de cette thèse.

Le procédé sans méthanol s'avère donc pertinent en cas de besoin d'un catalyseur uniquement déshydratant, tandis que **le procédé avec méthanol s'avère pertinent en cas de besoin d'un matériau à priori multifonctionnel**. Les rendements en déshydratation et en transfert d'hydrogène pour ces deux catalyseurs sont toutefois faibles par rapport aux oxydes Nb_2O_5-SiO_2 (Chapitre 4, p.111).

2.7 Conclusions sur l'utilisation de méthanol comme co-solvant

L'ajout de MeOH lors de la synthèse SGNH de l'oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2 dopé à hauteur de 4,6%at. Ta modifie considérablement la texture en augmentant la surface spécifique et en diminuant le diamètre des pores. Il impacte également le degré d'homogénéité en favorisant la solubilisation du $TaCl_5$ afin d'intégrer le Ta de façon plus intime dans la silice, ce qui provoque la disparition des phases de Ta_2O_5 cristallines mesurables en DRX et donne lieu à une plus grande proportion de liaisons Si-O-Ta dans l'oxyde mixte. Cette augmentation du degré d'homogénéité génère vraisemblablement l'apparition de sites acides de Lewis et/ou paires acide-base qui catalysent la réaction de transfert d'hydrogène.

La surface reste néanmoins considérablement appauvrie (à hauteur de 43%) en Ta par rapport à la masse et le Ta est dispersé de façon irrégulière dans la silice. La présence de méthanol modifie également les vitesses des réactions des précurseurs en générant potentiellement du HCl et de l'eau in-situ, cette dernière réagissant préférentiellement avec des précurseurs contenant du Ta. La solubilisation du $TaCl_5$ à l'aide de solvants moins réactifs pourrait permettre d'améliorer l'homogénéité.

3 Conditions de mélange des précurseurs

Le doublement du volume du solvant et du donneur d'oxygène permet de solubiliser une fraction supplémentaire de $TaCl_5$ engagé par rapport au milieu réactionnel du Protocole n°1. Après une semaine à température ambiante, une fraction encore supplémentaire de $TaCl_5$ est solubilisée, bien qu'une partie reste sous forme solide (Annexe n°8, p.226). Il convient d'évaluer l'intérêt de la synthèse d'oxydes Ta_2O_5-SiO_2 issus des mélanges préparés dans ces conditions particulières. Pour cela, trois échantillons sont comparés dans cette partie :

- l'échantillon TaSi-P1, synthétisé *via* le Protocole n°1 issu de la littérature vu dans le Chapitre 3 et dans la partie précédente,
- l'échantillon portant la nomenclature TaSi-P9, pour lequel lors de l'étape de mélange des réactifs un excès de solvant dichlorométhane et de donneur d'oxygène $^{i}Pr_2O$ est ajouté au mélange réactionnel. Comme pour le Protocole n°1, le mélange des précurseurs est directement autoclavé à 110°C (Protocole n°9, p.49),
- l'échantillon portant la nomenclature TaSi-P10, également synthétisé avec un excès de solvant et de donneur d'oxygène mais aussi avec une durée de mélange des précurseurs d'une semaine à température ambiante avant autoclavage à 110°C (Protocole n°10, p.50).

Avant autoclavage, le milieu réactionnel est, de plus, filtré afin d'évacuer le $TaCl_5$ solide résiduel avant mise en autoclave.

Remarquons qu'un excès de $^{i}Pr_2O$ ne permet pas d'être dans les conditions stœchiométriques, ce qui modifie potentiellement les vitesses des réactions chimiques mises en jeu lors de la synthèse SGNH en favorisant la réaction d'étherolyse. De plus, les deux échantillons TaSi-P9 et TaSi-P10 sont formulés pour contenir 3%at. Ta. Ils sont néanmoins comparés à l'échantillon TaSi-P1 contenant 4,6%at. Ta car les compositions sont très proches.

3.1 Caractéristiques macroscopiques

Comme expliqué ci-dessus, pour les trois échantillons, l'intégralité du précurseur $TaCl_5$ n'est pas solubilisée dans les mélanges réactionnels, l'ajout de solvant et le temps de solubilisation d'une semaine permettant toutefois de solubiliser des fractions supplémentaires de précurseurs. Les trois synthèses donnent néanmoins lieu à des gels d'aspect uniforme et des oxydes blancs après calcination.

3.2 Texture

Les deux oxydes mixtes TaSi-P9 et TaSi-P10 présentent des isothermes de type IV avec des hystérèses de type H2 selon la classification IUPAC [155] (Figure 76). Les deux échantillons développent des textures comparables entre elles et qui se distinguent de celle de l'échantillon TaSi-P1 (Table 38, Figure 76 et Figure 77). En effet, ils ont tous deux de plus grandes surfaces spécifiques (supérieures à 500 m^2/g), ainsi que de plus grands volumes poreux (1,6 cm^3/g). Ils ont des distributions de diamètre des pores centrées sur 25 nm et allant jusqu'à 100 nm à l'adsorption et jusqu'à 50 nm à la désorption, moins larges que celle du TaSi-P1 qui s'étend au-delà de 100 nm à la désorption. Enfin, les échantillons TaSi-P9 et TaSi-P10 possèdent des proportions de surfaces microporeuses plus faibles que l'échantillon TaSi-P1.

Table 37 : Propriétés texturales obtenues par physisorption d'azote des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH à 110°C avec différentes conditions de solubilisation des précurseurs

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max.}}$ $_{des.}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)	$\%S_\mu$
TaSi-P1	310	1,2	16	15	84	26
TaSi-P9	545	1,6	25	11,6	40	8
TaSi-P10	530	1,6	24	12,0	44	9

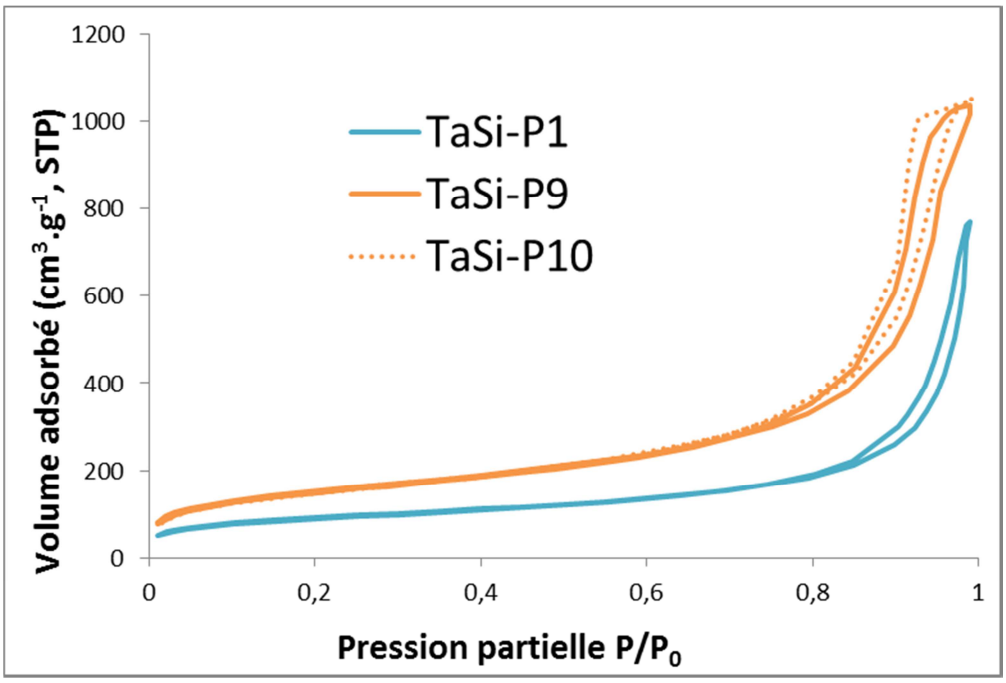

Figure 76 : Isothermes de physisorption d'azote pour des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 110°C avec différentes conditions de solubilisation des précurseurs

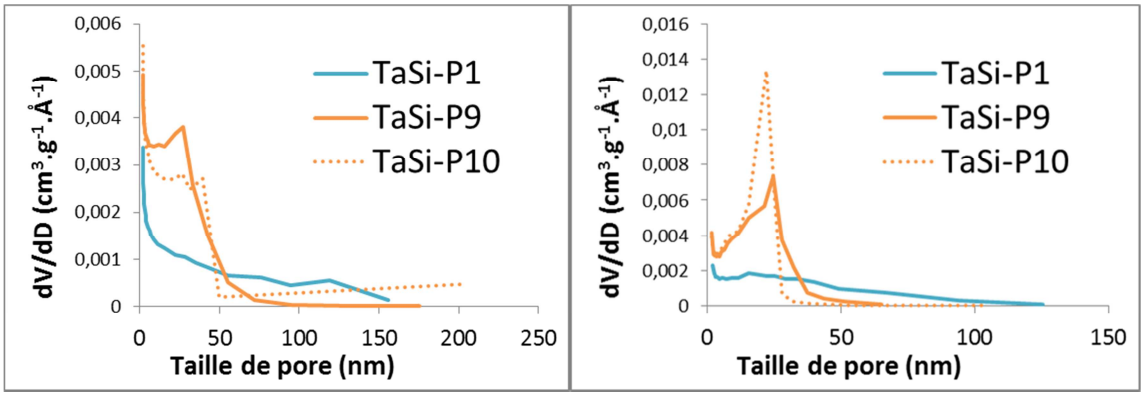

Figure 77 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 110°C *via* différentes méthodes de solubilisation

3.3 Structure

Les deux échantillons TaSi-P9 et TaSi-P10 ne présentent pas de phases cristallines en DRX alors que l'échantillon TaSi-P1 comporte des phases de Ta_2O_5 cristallin (Figure 69). Pour les échantillons TaSi-P9 et TaSi-P10, le Ta est vraisemblablement mieux dispersé dans le réseau silicique que pour l'échantillon TaSi-P1 grâce aux conditions de mélange, ce qui inhibe la formation cristalline de Ta_2O_5 durant la calcination dans les mêmes conditions.

3.4 Composition chimique

Pour les deux échantillons synthétisés avec un excès de solvant et de donneur d'oxygène, les teneurs en Ta attendues sont vérifiées lors des mesures en ICP-AES (Table 38). Cette méthode de synthèse

permet de bien contrôler la formulation de l'oxyde mixte. La filtration des résidus de $TaCl_5$ solides dans le cas de la synthèse du TaSi-P10 élimine une faible proportion de Ta qui ne se répercute que de façon anecdotique sur la composition globale de l'échantillon.

Les teneurs en Ta mesurées en surface à l'XPS sont systématiquement inférieures aux teneurs globales, ce qui confirme que les vitesses d'étherolyse et de condensation des chlorures de Ta demeurent plus rapides que celles des chlorures de Si dans ces conditions.

Toutefois, l'échantillon TaSi-P10 contient une proportion supérieure de Ta en surface par rapport à l'échantillon TaSi-P9. Ceci est probablement lié au fait qu'une plus grande proportion de $TaCl_5$ est solubilisée après une semaine à température ambiante et que la nature des intermédiaires réactionnels est probablement différente dans chaque cas. Le degré d'homogénéité est potentiellement amélioré pour l'échantillon TaSi-P10 par rapport à l'échantillon TaSi-P9.

L'excès de solvant et de donneur d'oxygène permet donc d'améliorer la solubilité des précurseurs, mais n'aide pas à niveler les vitesses des réactions de ces derniers. Le temps de solubilisation d'une semaine permet cependant de réduire la différence de teneur en Ta entre la surface et la masse.

Table 38 : Comparaison des compositions attendues, analysées en XPS et en ICP-AES pour des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 110°C avec différentes conditions de solubilisation des précurseurs

%at. Ta	Attendue	ICP-AES	XPS	% de différence entre ICP-AES et XPS
TaSi-P1	4,6	4,5 ± 0,1	1,5 ± 0,2	66
TaSi-P9	3,0	3,3 ± 0,1	0,9 ± 0,1	72
TaSi-P10	3,0	3,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1	62

3.5 Homogénéité

3.5.1 MET-EDS

L'échantillon TaSi-P9 se présente majoritairement sous la forme d'amas de grains de silice dopée de dimensions variables. Sur la plupart des zones analysées, aucune particule enrichie en Ta n'est observée que ce soit en mode MET ou MEBT (Figure 78 a et b). Les analyses EDS mettent en évidence la présence de Ta sur la totalité des zones analysées et en proportion globalement homogène (moyenne 1,8, écart-typé 0,9, Figure 79). La présence de solvant et de donneur d'oxygène en excès permet donc, en solubilisant une fraction supplémentaire de $TaCl_5$ dans le milieu réactionnel, de donner lieu à un oxyde mixte avec une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique.

Quelques particules riches en Ta sont néanmoins observées : elles sont réparties de manière irrégulière au sein de l'échantillon, leur taille pouvant atteindre près de 200 nm (Figure 78 c). Ces agrégats n'ont pas formé de phases cristallines détectables par DRX par rapport à l'échantillon TaSi-P1 (particules enrichies en Ta de la dimension du µm). Ces particules riches en éléments dopants peuvent avoir été générées par du $TaCl_5$ non solubilisé ou par un ensemble des réactions d'éthérolyse et de condensation plus rapides autour des précurseurs $TaCl_5$ solubilisés.

L'échantillon TaSi-P10 se présente également sous la forme d'amas de grains de silice dopée de dimensions variables. De petites particules enrichies en Ta peuvent se deviner en mode MET (Figure 78 e) et sont visibles en mode MEBT (Figure 78 f). Leur taille varie entre 1 nm et 2 nm. Les proportions en Ta mesurées en EDS sont cependant uniformes (moyenne : 0,8, écart-type : 0,5, Figure 79).

De plus, dans le cas de l'échantillon TaSi-P10, la durée de solubilisation d'une semaine a permis de solubiliser une fraction supérieure de $TaCl_5$ dans le milieu réactionnel. Il est probable qu'à température ambiante les précurseurs de Ta réagissent avec l'éther et forment des précurseurs intermédiaires possédant des fonctions chlorées et alkoxydes. Ces précurseurs intermédiaires peuvent condenser avec d'autres précurseurs de Ta et de Si, formant ainsi des particules colloïdales. Les précurseurs $TaCl_5$, étant plus réactifs que les précurseurs $SiCl_4$ et plus concentrés dans la solution que pour le protocole sans délais de solubilisation, ont vraisemblablement formé les nanoparticules visibles à l'échelle de la MET durant la solubilisation à température ambiante et/ou durant l'autoclavage à 110°C. La filtration du milieu réactionnel avant autoclavage a permis d'évacuer les particules de $TaCl_5$ non solubilisé qui forment potentiellement les particules d'environ 100 nm enrichies en Ta observées sur les clichés MET de l'échantillon TaSi-P9.

Dans le cas de l'échantillon TaSi-P9, il semble que les réactions des précurseurs directement opérées à 110°C ne conduisent pas à la formation des nanoparticules enrichies en Ta visibles en MET. Il est toutefois possible que d'éventuels amas polymériques de Ta_2O_5 ne comportant pas suffisamment d'atomes de Ta pour être visibles en MET (dimension < 1nm) se forment. Cependant, bien que ce solide présente principalement une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique, le matériau est fortement appauvri en Ta en surface, notamment par rapport à l'échantillon TaSi-P10.

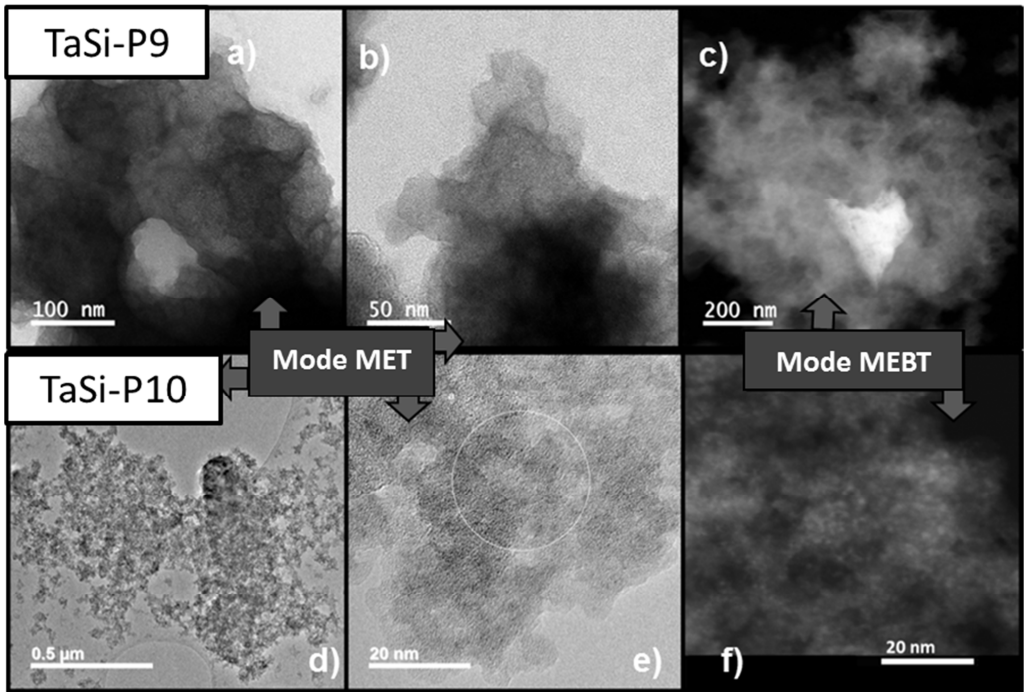

Figure 78 : Images obtenues par MET des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 110°C avec différentes conditions de solubilisation des précurseurs, le cercle représente une zone où une mesure EDS a été effectuée

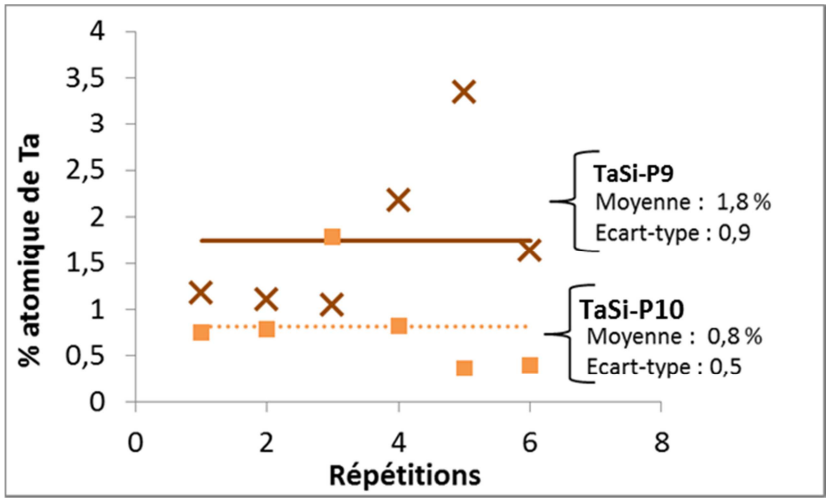

Figure 79 : Analyses semi-quantitatives en EDS sur différentes zones des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 110°C avec différentes conditions de solubilisation des précurseurs

3.5.2 ATR-FTIR

Les ν_{as}Si-O des échantillons TaSi-P1, TaSi-P9 et TaSi-P10 ont des fréquences respectives de 972, 969 et 966 cm^{-1} (Figure 80). Si la proportion des silanols en surface est comparable pour les trois échantillons (ce qui est vraisemblable car ils sont tous trois non lavés et calcinés sous air sec), le nombre d'onde de ces vibrations diminue progressivement pour les échantillons TaSi-P9 et TaSi-P10 par rapport à l'échantillon TaSi-P1 car la proportion de liaisons Si-O-Ta augmente. Le doublement du volume de solvant et d'éther permet donc d'améliorer l'homogénéité de l'oxyde mixte en générant une plus grande proportion de liaisons Si-O-Ta. Les ν_{as}Si-O de l'échantillon TaSi-P10 vibrent à des fréquences légèrement plus faibles que celles de l'échantillon TaSi-P9. Ceci suggère que le temps de pré-solubilisation permet de générer une proportion accrue de liaisons Si-O-Ta. Les nombres d'ondes

étant cependant très proches, il conviendrait de vérifier cette information à l'aide d'autres analyses visant à caractériser l'homogénéité.

Les oxydes mixtes TaSi-P1, TaSi-P9 et TaSi-P10 génèrent des ν_{as}Si-O-Si à des nombres d'onde respectivement de 1078, 1076 et 1070 cm^{-1}. Cette observation suggère que pour l'échantillon TaSi-P10, le Ta est intégré de façon plus homogène dans la silice que l'échantillon TaSi-P9, qui sont tous deux plus homogènes que l'échantillon TaSi-P1.

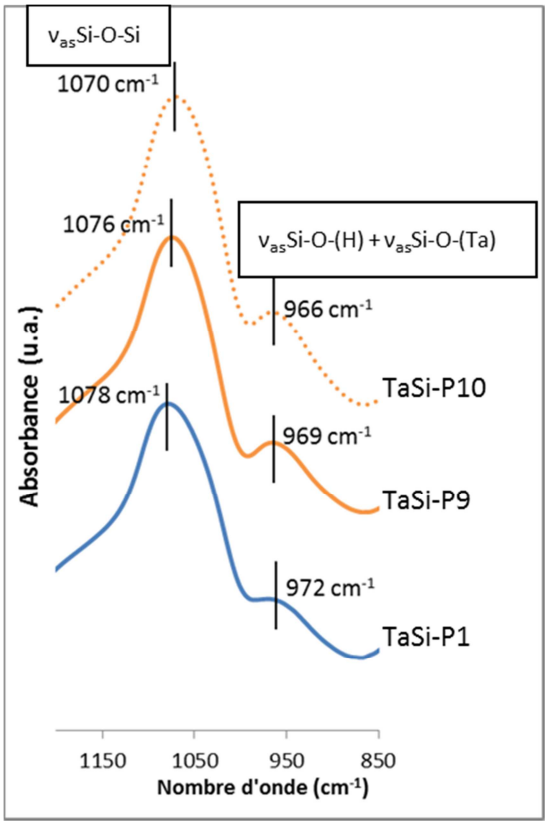

Figure 80 : Spectres obtenus par ATR-FTR d'oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 110°C avec différentes conditions de solubilisation des sur une gamme de 1200 à 850 cm^{-1}

Bien que l'échantillon TaSi-P10 ne présente pas une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique, il possède éventuellement (à confirmer) une proportion de liaisons Si-O-Ta supérieures à l'échantillon TaSi-P9. L'étude de la réactivité de surface de ces matériaux va permettre d'enrichir la connaissance de ces matériaux.

3.6 Réactivité

3.6.1 TPD-NH_3 et TPD-CO_2

Les deux échantillons TaSi-P9 et TaSi-P10 répondent à l'analyse par TPD-NH_3 et présentent des thermogrammes caractéristiques de la présence de sites acides de forces faible et moyenne (Figure

81[4]). Les deux solides ont des densités surfaciques de sites acides proches, bien que l'échantillon obtenu avec un temps de mélange plus long soit légèrement plus acide, ce qui est en accord avec le fait que sa surface soit plus riche en Ta. Par %at. Ta en surface, les deux échantillons ont des densités de sites acides très proches.

Les analyses par TPD de CO_2 n'ont pas révélé de sites basiques de forces moyenne ou forte pour les échantillons TaSi-P9 et TaSi-P10, ce qui n'exclut pas la présence de sites basiques faibles.

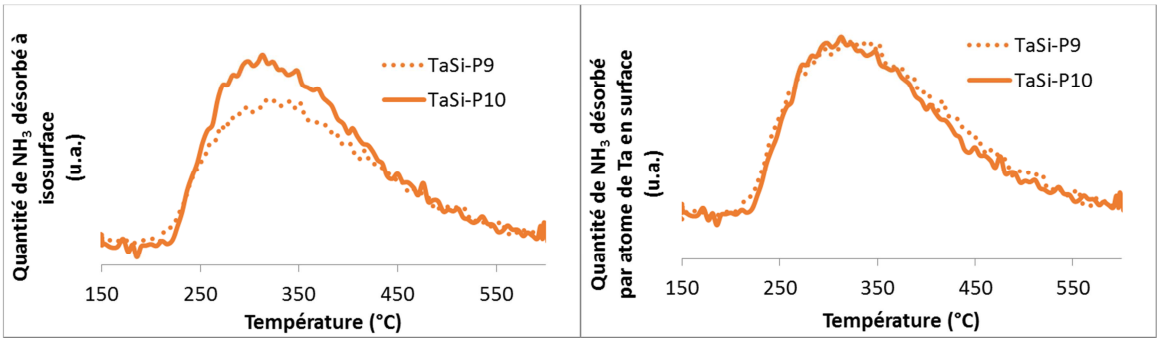

Figure 81 : Thermogrammes obtenus par TPD-NH_3 d'oxyde Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 110°C avec différentes conditions de solubilisation des précurseurs normalisés par les surfaces spécifiques et les %at. de Ta en surface (XPS)

3.6.2 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone

Etant donné que les surfaces spécifiques des trois échantillons étudiés sont proches, les rendements à isomasse sont représentés en fonction du temps (Figure 82). Pour les deux échantillons TaSi-P9 et TaSi-P10, les rendements en déshydratation sont comparables. L'échantillon synthétisé avec une durée d'une semaine à température ambiante se désactive toutefois de façon plus marquée.

L'échantillon TaSi-P9 catalyse essentiellement la réaction de déshydratation et catalyse la réaction de transfert d'hydrogène de façon anecdotique. Pour l'échantillon ayant subi l'étape de solubilisation d'une semaine, le rendement en transfert d'hydrogène est plus élevé. Ceci peut-être lié au fait qu'il dispose d'une plus grande proportion de liaisons Si-O-Ta (suggérée par ATR-FTIR, mais à confirmer) qui génèrent potentiellement des sites acides de Lewis et/ou paires acide-base catalysant préférentiellement la réaction de transfert d'hydrogène. Ceci corrobore l'hypothèse présentée lors de la comparaison des échantillons synthétisés avec ou sans méthanol (p.134). Il conviendrait cependant de vérifier, par CO-FTIR ou Py-FTIR, si l'échantillon TaSi-P10 possède une plus grande proportion de sites acides de Lewis et/ou paires-acide base que l'échantillon TaSi-P9. Une analyses en CO-FTIR a été effectué pour l'échantillon TaSi-P10 et montre la présence de sites acides de Lewis de forces faible et moyenne (p.151) mais par manque de temps, l'échantillon TaSi-P9 n'a pas été analysé.

[4] Une détérioration du détecteur de l'appareil entre l'analyse des échantillons TaSi-P1 et TaSi-P9/TaSi-P10 implique que les thermogrammes de désorption du premier solide avec les deux autres ne sont pas comparables. Ils ont néanmoins une allure comparable.

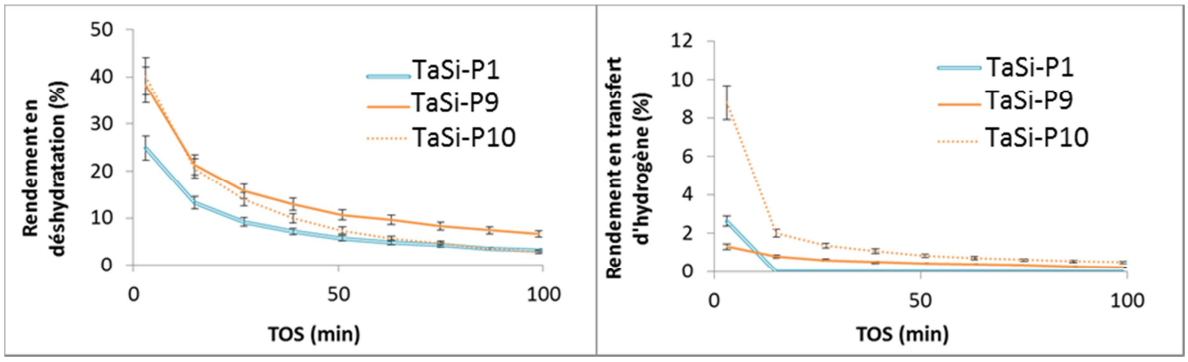

Figure 82 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 110°C avec différentes conditions de solubilisation des précurseurs

3.7 Conclusions sur les conditions de mélange des précurseurs

L'ajout de solvant et d'éther en excès modifie la texture (augmentation de la S_{BET} et du V_p, diminution de la taille des pores), donne lieu à des solides amorphes et permet de mieux disperser le Ta dans la silice. La durée de solubilisation apporte éventuellement une amélioration supplémentaire au niveau du degré d'homogénéité (quantité de Ta en surface, proportion de liaisons Si-O-Ta accrue à confirmer) sans modifier la texture.

Les échantillons TaSi-P9 et TaSi-P10 sont plus performants en test catalytique que l'échantillon TaSi-P1 synthétisé avec le protocole inspiré de la littérature. Cependant, ils ne catalysent presque que des réactions de déshydratation et très peu de réactions de transfert d'hydrogène. Il est également souhaitable de synthétiser un matériau qui aurait une teneur en Ta de surface accrue, afin de « perdre » moins d'éléments coûteux et actifs à l'intérieur des grains de catalyseur, mais aussi d'augmenter le degré d'homogénéité.

L'excès de solvant et d'éther ainsi que la durée de mélange d'une semaine permettent d'obtenir l'oxyde mixte le plus prometteur en termes d'homogénéité et de réactivité.

Il est probable qu'au cours de l'étape de solubilisation d'une semaine à température ambiante, les précurseurs réagissent avec des vitesses des réactions très lentes mais nivelées entre précurseurs de Ta et de Si pour former des intermédiaires réactionnels contenant des liaisons Si-O-Ta. Lors de l'autoclavage, à 110°C, les réactions autour du Ta sont certainement beaucoup plus rapides formant des phases contenant une proportion majoritaire de Ta dans le cœur du matériau et de Si en surface. Il serait donc intéressant de faire varier la température du milieu réactionnel lors de l'étape autoclavage afin de constater l'effet de ce paramètre sur le degré d'homogénéité des matériaux résultants.

4 Effet de la température d'autoclavage

L'ambition est de niveler les cinétiques d'étherolyse et de condensation des précurseurs de Si et de Ta afin d'obtenir une homogénéité maximale à l'échelle atomique. Pour cela, quatre échantillons sont synthétisés avec un excès de solvant et de donneur d'oxygène, mais aussi avec une durée de mélange d'une semaine à température ambiante avant autoclavage. Ils sont synthétisés avec le même protocole que celui de l'échantillon TaSi-P10 (Protocole n°10, p.50). Ces mélanges sont

autoclavés à quatre températures différentes : 50, 80, 110 et 150°C. Ils portent respectivement les nomenclatures TaSi-P10-50, TaSi-P10-80, TaSi-P10.d-110 et TaSi-P10.d-150. L'échantillon TaSi-P10-110 est le même échantillon que TaSi-P10. Dans cette partie, ces échantillons sont comparés pour mettre en évidence l'impact de la température de synthèse des solides sur leurs propriétés et déceler les conditions optimales pour obtenir un oxyde mixte homogène.

4.1 Caractéristiques macroscopiques

Comme pour la synthèse du TaSi-P10, la majorité du $TaCl_5$ introduit dans le milieu est solubilisée. Après une semaine à température ambiante, les résidus solides sont filtrés. Les mélanges des réactifs forment donc tous des solutions claires ne contenant pas de résidus solides.

Après quatre jours d'autoclavage, le mélange synthétisé à 50°C ne donne pas lieu à un gel, le milieu restant sous la forme d'une solution claire. Le mélange autoclavé à 80°C donne lieu à un liquide visqueux. Les deux mélanges autoclavés à 110 et 150°C donnent des gels d'aspect homogène blancs et opaques. Le gel obtenu à 110°C est un monobloc et le gel obtenu à 150°C un monobloc flottant dans un liquide de synérèse. Ce dernier gel obtenu à 150°C présente une plus grande résistance mécanique lorsqu'il est broyé que le gel obtenu à 110°C. Ainsi, plus la température de synthèse du gel est élevée, plus sa tenue mécanique est importante. Cela peut être attribué au degré de réticulation du réseau d'oxyde qui augmente avec la température. La présence du liquide de synérèse pour le gel obtenu à 150°C est probablement issue de la contraction du réseau qui résulte d'un haut degré de réticulation, ce qui provoque l'expulsion d'une partie de la phase liquide hors du gel. Plus la température de synthèse est élevée, plus les cinétiques d'étherolyse et de condensation sont rapides. A l'inverse, à 50°C, les cinétiques chimiques des précurseurs sont trop lentes pour permettre la formation d'un gel après seulement quatre jours d'autoclavage.

4.2 Texture

Les trois oxydes mixtes obtenus présentent des isothermes caractéristiques de matériaux mésoporeux (Figure 83). Les volumes poreux augmentent avec la température allant de 0,3 cm^3/g pour l'échantillon TaSi-P10-80 à 2,1 cm^3/g pour l'échantillon TaSi-P10-150 (Table 39). Les surfaces spécifiques élevées se situent entre 330 et 530 m^2/g. Plus la température augmente, plus la distribution de taille des pores est large et le diamètre moyen des pores augmente (Figure 84). En effet, à 80°C, l'oxyde développe des pores de petites dimensions allant jusque 12 nm à l'adsorption avec présence d'une surface microporeuse non négligeable (37%). A 110°C, la taille des pores s'étend jusqu'à plus de 50 nm et à 150°C jusqu'à 150 nm à l'adsorption. Ces deux échantillons possèdent également de la microporosité dans une moindre mesure (respectivement 9 et 19 % de la surface spécifique).

Avec l'augmentation de la température d'autoclavage, des vitesses des réactions d'éthérolyse, de condensation et du vieillissement (nucléation, croissance des particules, etc) des gels augmentent, ce qui donne probablement lieu à des particules plus grandes ou de tailles plus variables. Ceci peut expliquer l'augmentation de la distribution poreuse et du volume interparticulaire avec la température d'autoclavage.

Table 39 : Propriétés texturales obtenues par physisorption d'azote pour des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 80, 110 et 150°C

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. des.}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	Sμ (m^2/g)	$\%S_\mu$
TaSi-P10-80	415	0,3	3,6	3,1	210	37
TaSi-P10-110	530	1,6	24	12,0	44	9
TaSi-P10-150	330	2,1	40-50	25,5	60	19

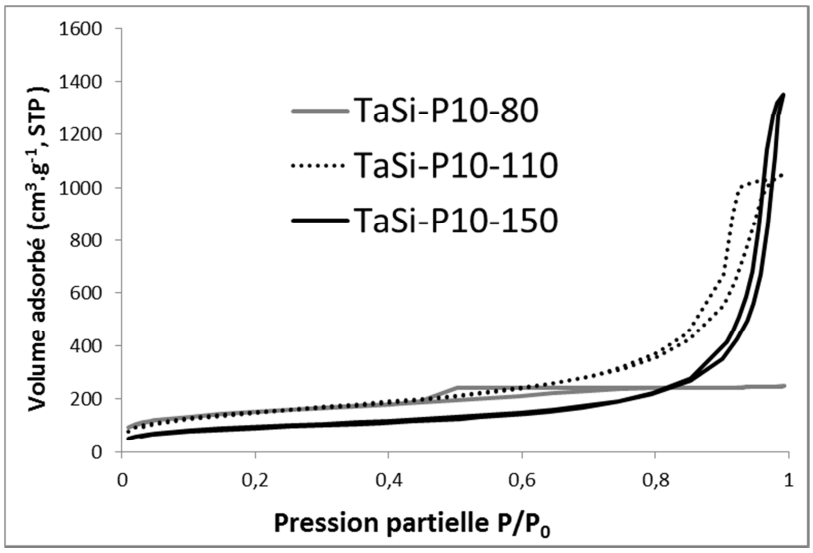

Figure 83 : Isothermes de physisorption d'azote pour des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 80, 110 et 150°C

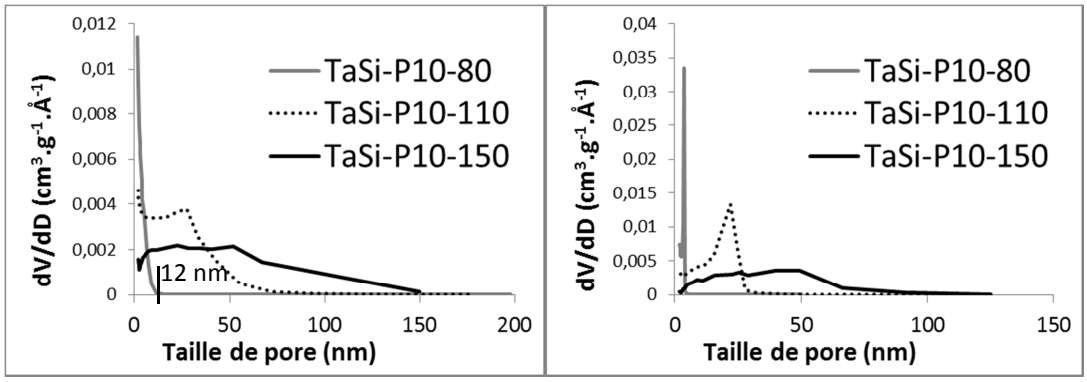

Figure 84 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 80, 110 et 150°C

4.3 Structure

Les trois échantillons ne présentent pas de phases cristallines en DRX, ce qui indique que le Ta est dispersé dans la silice de façon à inhiber le phénomène de cristallisation.

4.4 Composition chimique

La Table 40 montre que la teneur en Ta mesurée en ICP-AES de l'oxyde mixte synthétisé à 80°C est supérieure à la teneur attendue. Cela indique qu'une partie du $SiCl_4$ n'a pas réagi dans ces conditions et a été éliminée durant le traitement thermique (le $SiCl_4$ étant fortement volatil). Pour les synthèses à 110 et 150°C, les teneurs mesurées en ICP-AES correspondent aux teneurs attendues. Dans ces conditions, tous les précurseurs engagés dans la synthèse ont réagi.

Les teneurs en Ta mesurées en surface à l'XPS sont systématiquement inférieures aux teneurs globales des échantillons mesurées à l'ICP-AES. Les cinétiques chimiques des précurseurs de différentes natures ne sont donc pas complètement nivelées pour des autoclavages à 80, 110 et 150°C.

Néanmoins, plus la température de synthèse est faible, plus le pourcentage de différence entre les teneurs en Ta mesurées en ICP-AES et en XPS est faible. Il semble que plus la température d'autoclavage est faible, plus les vitesses des réactions des différents précurseurs sont nivelées, sans toutefois arriver à un nivellement total pour la synthèse à 80°C. A cette température, le précurseur de Ta conserve une cinétique chimique d'étherolyse et de condensation plus élevée que celle du précurseur silicique.

Il est donc probable que plus la température d'autoclavage diminue, plus la proportion des liaisons Si-O-Ta en surface soit grande, augmentant ainsi le degré d'homogénéité. Il convient de vérifier cette hypothèse à l'aide d'autres analyses.

Table 40 : Comparaison des compositions attendues, analysées en XPS et en ICP-AES pour des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 80, 110 et 150°C

%at. Ta/Si	Attendue	ICP-AES	XPS	%diff. ICP-AES/XPS
TaSi-P10-80	3,0	3,8 ± 0,1	1,7 ± 0,2	55
TaSi-P10-110	3,0	3,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1	62
TaSi-P10-150	3,0	2,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	69

4.5 Homogénéité

4.5.1 MET-EDS

Les clichés MET et MEBT (Figure 85) montrent que les oxydes mixtes TaSi-P10-150 et TaSi-P10-110 ont des morphologies très proches et se présentent sous forme de particules nanométriques enrichies en éléments dopants inférieures à 10 nm agglomérées en amas de tailles et de morphologies variables. Les images montrent des petites particules enrichies en Ta observables en mode MET et plus facilement visibles en mode MEBT. Ces nanoparticules sont réparties de façon uniforme dans le matériau et leur taille est d'environ 1 nm. De plus, les teneurs en Ta mesurées en EDS sur plusieurs zones d'une dimension de 10 à 50 nm sont uniformes pour les deux échantillons (Figure 86). Forte de ces observations, la première hypothèse est que les matériaux sont composés d'une matrice silicique contenant des inclusions de nanoparticules d'oxyde de Ta. La deuxième hypothèse est que le réseau silicique est dopé en atomes de Ta isolés dans la silice qui cohabitent avec des particules nanométriques (visibles en MET) voire subnanométriques (non visibles en MET) enrichies en Ta. Les deux échantillons présentent une homogénéité allant jusqu'à une échelle nanométrique et l'échantillon TaSi-P10-110 ne se présente pas comme plus homogène que l'échantillon TaSi-P10-150 via cette analyse.

L'oxyde mixte TaSi-P10-80 se présente également sous la forme de particules nanométriques de silice dopée agglomérées en amas de tailles variables. Les clichés MET et MEDT ne permettent pas de mettre en évidence des particules nanométriques enrichies en Ta (Figure 85). Les analyses EDS montrent la présence de Ta en proportions uniformes sur l'ensemble des zones analysées (Figure 86). L'oxyde mixte TaSi-P10-80 présente donc une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique et son degré d'homogénéité est supérieur à celui des échantillons autoclavés à 110 et 150°C. De plus, la surface est moins appauvrie en Ta par rapport à la masse que les deux autres oxydes mixtes (Table 40). L'échantillon TaSi-P10-80 possède probablement une plus grande proportion de liaisons Ta-O-Si en surface, ce qui peut être vérifié par FTIR.

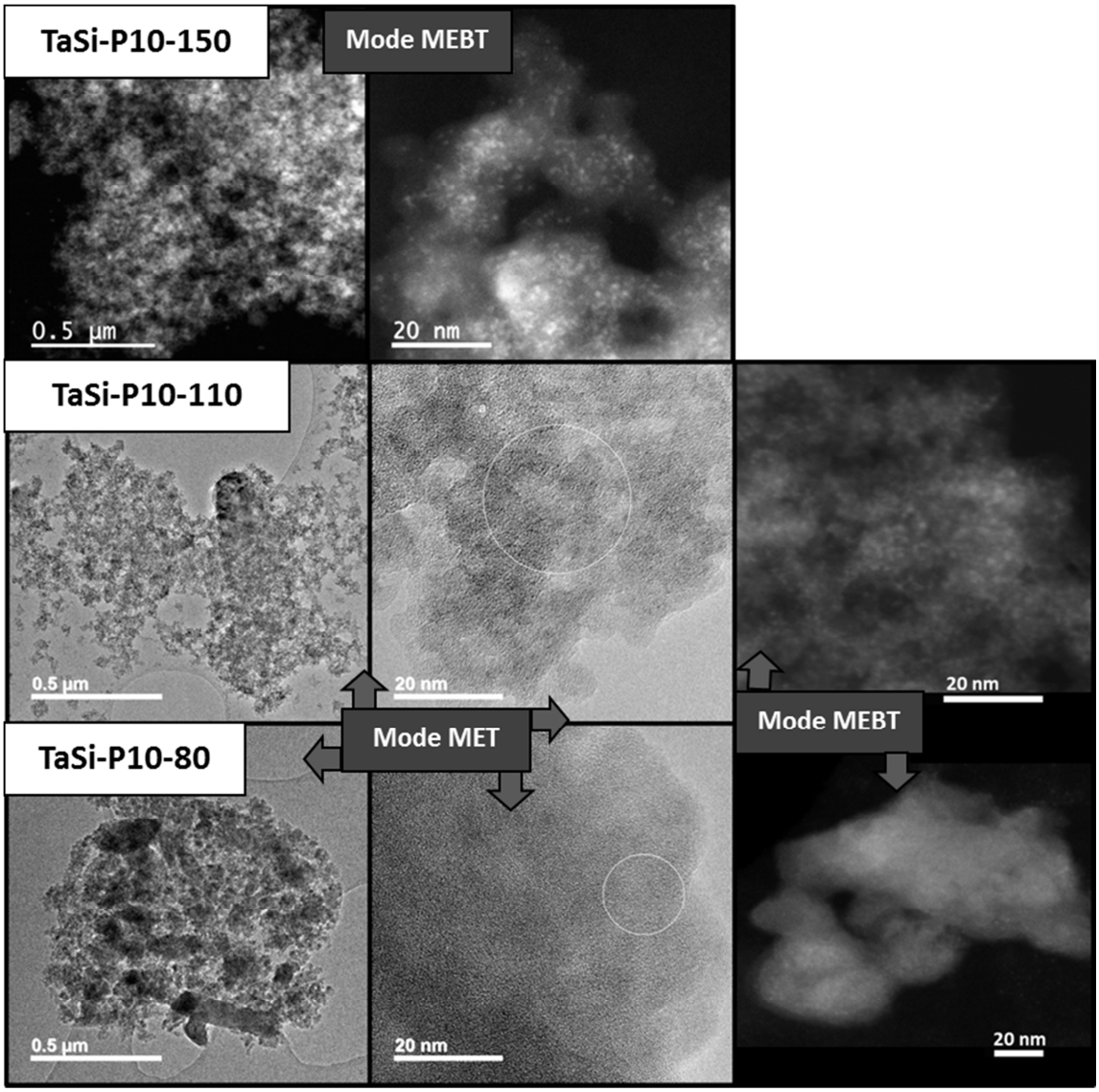

Figure 85 : Images obtenues par MET et MEBT des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 80, 110 et 150°C, le cercle représente une zone où une mesure EDS a été effectuée[5]

[5] L'analyste n'a pas fourni de cliché en mode MET (champ clair) pour l'échantillon TaSi-P10-150

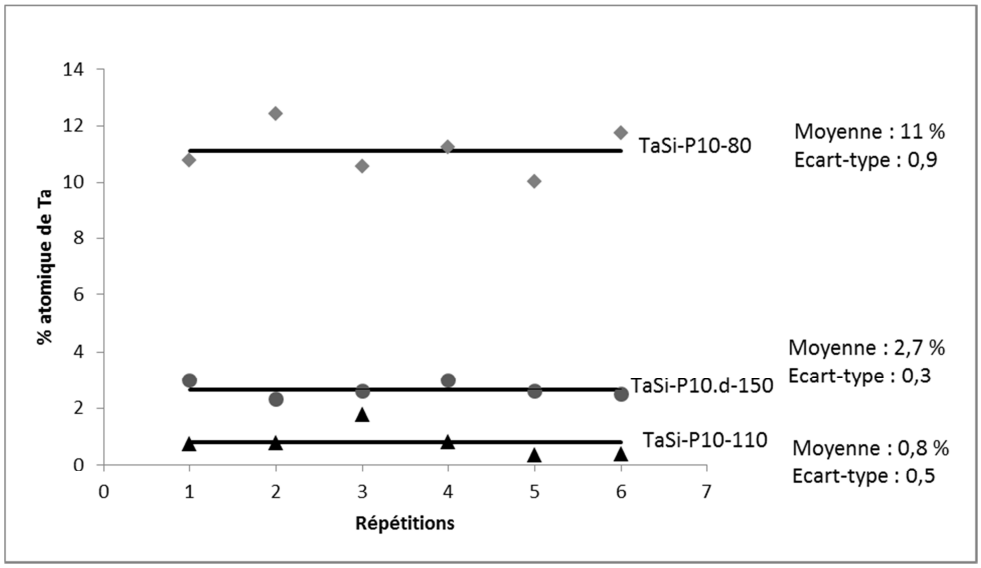

Figure 86 : Analyses semi-quantitative en EDS sur différentes zones des échantillons des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 80, 110 et 150°C sur 6 zones de 20 à 50 nm de diamètre[6]

4.5.2 ATR-FTIR

Les ν_{as}Si-O des échantillons TaSi-P10-80, TaSi-P10-110 et TaSi-P10-150 ont des fréquences respectives de 959, 966 et 968 cm^{-1} (Figure 87).

L'échantillon TaSi-P10-80 se distingue clairement des deux autres échantillons et possède une proportion de liaisons Si-O-Ta supérieure aux deux autres échantillons si la proportion en silanols en surface est comparable pour les trois échantillons (ce qui est vraisemblable car ils sont tous trois non lavés et calcinés sous air sec). Le solide autoclavé à 80°C est donc vraisemblablement plus homogène que les deux autres, ce qui corrobore les observations faites en comparant l'XPS et l'ICP-AES ainsi que l'analyse en MET-EDS.

Pour les échantillons autoclavés à 110 et 150°C, les fréquences de ν_{as}Si-O sont très proches, même si l'échantillon autoclavé à 110°C semble posséder une proportion accrue en liaisons Si-O-Ta.

Les oxydes mixtes TaSi-P10-80, TaSi-P10-110 et TaSi-P10-150 génèrent des ν_{as}Si-O-Si à des nombres d'onde respectivement de 1060, 1070 et 1078 cm^{-1}. Cette observation corrobore le fait que l'échantillon TaSi-P10-80 est plus homogène que les deux autres échantillons et elle suggère que l'échantillon autoclavé à 110°C est plus homogène que l'échantillon autoclavé à 150°C.

[6] Pour rappel, les % atomiques ne peuvent pas être comparés d'une analyse à l'autre. Seul l'écart-type à la moyenne au cours d'une même analyse peut apporter des informations sur la réparation de l'élément dopant dans la silice.

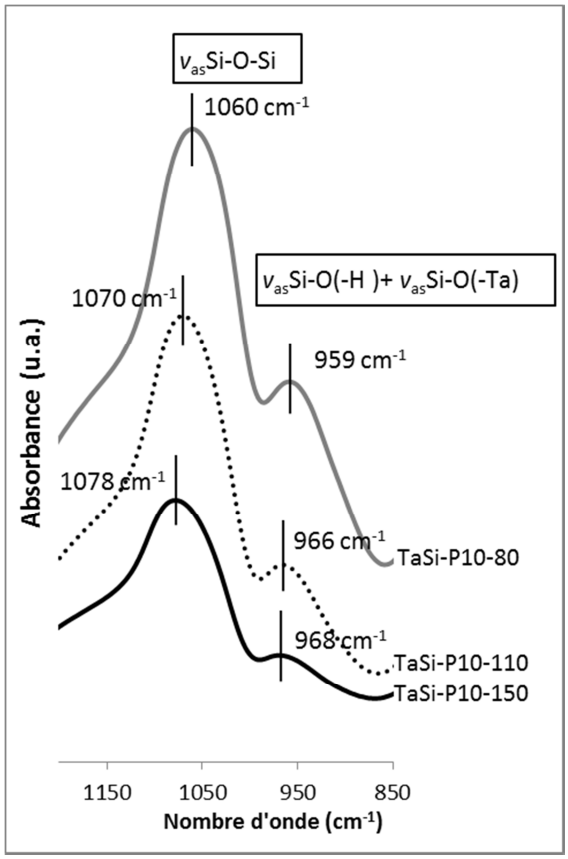

Figure 87 : Spectres obtenus par pour des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 80, 110 et 150°C sur une gamme de 1200 à 850 cm^{-1}

Pour conclure sur l'homogénéité de ces trois matériaux, l'ensemble des caractérisations indiquent que l'échantillon autoclavé à 80°C possède une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique. Il est donc plus homogène que les matériaux autoclavés à 110 et 150°C qui possèdent une homogénéité allant jusqu'à l'échelle nanométrique. Le degré d'homogénéité de ces deux derniers solides sont très proches, même si l'échantillon autoclavé à 110°C possède une teneur légèrement accrue en Ta en surface et que l'analyse en ATR-FTIR suggère qu'il est plus homogène. Il conviendrait néanmoins de trancher cette dernière hypothèse à l'aide d'analyses complémentaires visant à caractériser l'homogénéité de façon plus approfondies telles que le ToF-SIMS ou d'autres méthodes évoquées dans l'étude bibliographique (p.21).

Etant donné que le changement de température d'autoclavage impacte, entre autres propriétés, le degré d'homogénéité des oxydes mixtes, il a certainement un impact sur la réactivité des matériaux, ce que nous allons voir dans la section suivante.

4.6 Réactivité

4.6.1 TPD-NH_3 et TPD-CO_2

Les deux échantillons TaSi-P10-80 et TaSi-P10-110 répondent à l'analyse par TPD-NH_3 (Figure 88) (l'échantillon synthétisé à 150°C n'a pas été analysé en TPD-NH_3). Ils se caractérisent par un pic de désorption de NH_3 qui traduit la présence de sites acides de forces faible et moyenne. Afin d'évaluer la densité surfacique et par atome de Ta en surface des deux échantillons, la quantité relative de NH_3 désorbée pour les deux échantillons analysés lors des TPD est normalisée par la surface spécifique

des matériaux et le pourcentage atomique de Ta en surface. Dans les deux cas, l'échantillon autoclavé à 80°C a une plus grande densité de sites acides que celui autoclavé à 110°C. L'échantillon TaSi-P10-80 désorbe une proportion supérieure de NH_3 par %at. Ta en surface comparativement à celle de l'échantillon TaSi-P10-110. Ceci signifie que par %at. Ta en surface, l'échantillon autoclavé à 80°C développe une plus grande quantité de sites acides. De plus, l'analyse de l'homogénéité indique que l'échantillon synthétisé à 80°C est plus homogène que l'échantillon synthétisé à 110°C. Cette donnée rejoint l'idée selon laquelle, pour une même composition de surface, plus un oxyde mixte est homogène, plus il génère de sites acides [39, 40].

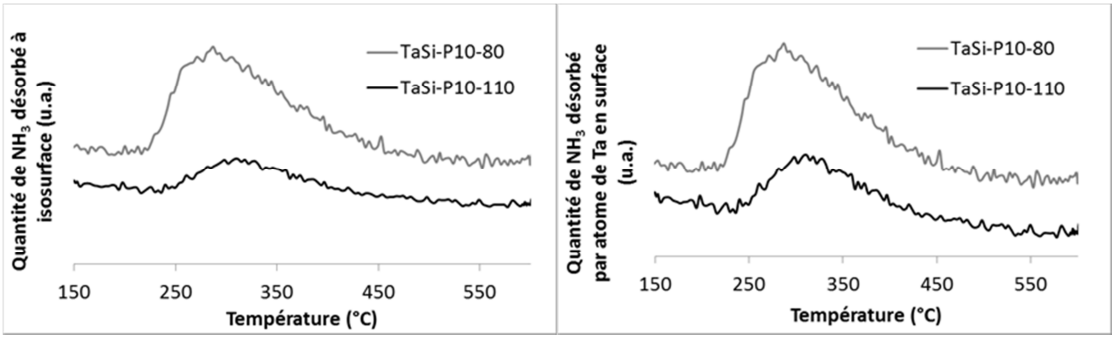

Figure 88 : Thermogrammes par TPD-NH_3 pour des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 80, 110 et 150°C normalisés par les surfaces spécifiques et les %at. de Ta en surface (XPS)

Comme pour les oxydes Ta_2O_5-SiO_2 précédents, les analyses par TPD de CO_2 n'ont pas révélé de sites basiques de forces moyenne ou forte pour ces oxydes mixtes.

4.6.2 CO-FTIR

Pour les trois échantillons, lors de l'adsorption de CO à la surface des solides, à faible taux de recouvrement, l'apparition d'une bande à 2200 cm^{-1} révèle la présence de sites acides de Lewis de forces faible et moyenne [156] (Figure 89 pour l'échantillon TaSi-P10-80). A plus fort taux de recouvrement, le déplacement en fréquence de cette bande vers 2192 cm^{-1} correspond à une distribution en force de ces sites acides de Lewis. Ces sites acides de Lewis peuvent être mis en jeu dans des paires acide-base [153]. Si c'était le cas, la force des bases serait faible car ces sites n'interagissent pas avec les molécules acides de CO_2.

Lorsque le CO interagit avec l'ensemble des hydroxyles, le déplacement en fréquence de la vibration des liaisons OH vers de plus bas nombres d'onde est caractéristique de la perturbation de la liaison O-H par le CO, et donc caractéristique de la force des liaisons O-H. Pour les trois échantillons, ce déplacement est d'environ 90 cm^{-1}, ce qui est caractéristique des hydroxyles non acides d'une silice classique.

Pour résumer, dans ces conditions d'analyses, ces oxydes mixtes ne présentent que des sites acides de Lewis et/ou des paires acide-base de forces faible et moyenne avec une certaine distribution de force des sites mais pas de sites acides de Brønsted.

Baltès *et al.* [64] montrent que des atomes de Ta isolés sur la silice mis en évidence par EXAFS et qui forment donc des liaisons Si-O-Ta donnent principalement lieu à des sites acides de Lewis (détermination par py-FTIR). Ils observent également que des particules d'oxyde Ta_2O_5 polymérique (dimension non déterminée) dispersées sur la silice permettent de générer de l'acidité de Brønsted

(déterminé par py-FTIR, dégazage de 3 h à 150°C, la pression n'est pas précisée dans la publication, nous allons considérer que les échantillons sont traités sous vide 2^{aire} car c'est la pression appliquée dans le cas des procédures standard pour cette analyse). Dans notre cas de figure, les trois échantillons analysés par CO-FTIR ne montrent que des sites acides de Lewis, alors que deux d'entre eux possèdent des nanoparticules enrichies en Ta visibles en MET. Il est donc possible que lors de l'analyse par CO-FTIR, des sites acides de Brønsted éventuellement présent en surface des particules de Ta_2O_5 polymériques, soient déshydratés pour donner lieu à des sites acides de Lewis [18] (phénomène réversible décrit p.36) par le pré-traitement sous vide 2^{aire} de 10 h à 450°C. Ces sites acides de Brønsted sont éventuellement présents dans les conditions du test catalytique qui subi un prétraitement moins rigoureux que lors de l'analyse par CO-FTIR (1 h 30 à 200°C sous flux d'air sec). Il conviendrait de vérifier cette hypothèse en effectuant des analyses de l'acidité de surface à l'aide de différents pré-traitements et *via* différentes méthodes d'analyse comme l'adsorption de pyridine ou d'autres tests catalytiques molécules modèles permettant de mettre en évidence la présence de sites acides de Brønsted.

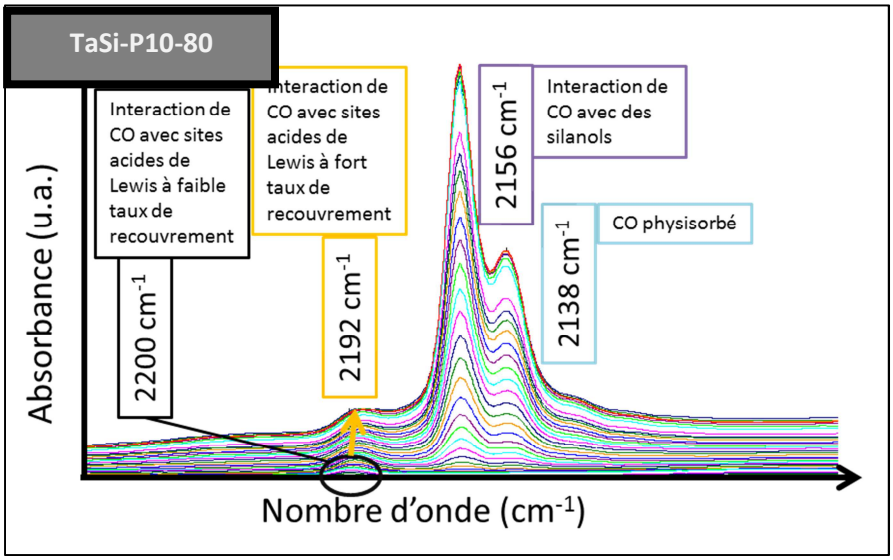

Figure 89 : Spectres FTIR soustraits de la région d'interaction du CO (2300-2000 cm^{-1}) avec l'oxyde Ta_2O_5-SiO_2 synthétisé par SGNH autoclavé à 80°C au contact du CO, chaque spectre est généré après un pulse de CO (profils similaires pour les échantillons synthétisés à 110 et 150°C)

La Table 34 présente les densités de sites acides de Lewis des trois échantillons déterminées *via* la méthode présentée dans la partie expérimentale à partir des spectres FTIR (Chapitre 2, p.56). Des trois échantillons analysés, l'échantillon TaSi-P10-80, qui est le plus homogène, possède les plus grandes densités massique, surfacique mais aussi par atome de Ta. L'idée selon laquelle une grande dispersion du Ta dans la silice permet de donner lieu à des sites acides de Lewis [64] est de nouveau confirmée par cet exemple. Ces données sont de plus en accord avec les analyses en TPD-NH_3.

Les échantillons TaSi-P10-110 et TaSi-P10-150 présentent des densités de sites acides de Lewis comparables sachant que les degrés d'homogénéité des deux solides sont proches. L'analyse à l'aide du test catalytique molécules modèles va néanmoins permettre de distinguer ces deux échantillons.

Table 41 : Densités de sites acides de Lewis déterminées par CO-FTIR des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 80, 110 et 150°C

	Densité massique de sites acides de Lewis (Aire bande CO-FTIR/g)	Densité surfacique de sites acides de Lewis (Aire bande CO-FTIR /$m^2.10^{-3}$)	Densité surfacique de sites acides de Lewis normalisée par le %at. M en XPS (Aire bande CO-FTIR /m^2/% at. M.10^{-3})
TaSi-P10-80	**63**	**150**	**90**
TaSi-P10-110	**15**	**30**	**20**
TaSi-P10-150	**10**	**30**	**30**

4.6.3 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone

La Figure 90 présente les rendements en déshydratation et en transfert d'hydrogène pour des masses identiques (les rendements en conditions isosurfaces et isoteneur de Ta en surface montrent les mêmes tendances) des trois solides TaSi-P10-80, TaSi-P10-110 et TaSi-P10-150 en conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone. L'échantillon TaSi-P10-80 catalyse les réactions de déshydratation et de transfert d'hydrogène avec les plus hauts rendements catalytiques, que ce soit pour les réactions de déshydratation ou de transfert d'hydrogène. Il se présente donc comme étant le plus acide, confirmant les analyses effectuées à l'aide des molécules sondes. Ceci peut être attribué au fait qu'il possède une plus haute teneur en Ta en surface et un plus haut degré d'homogénéité que les deux autres échantillons.

Notons que l'échantillon TaSi-P10-80 catalyse notamment les réactions de transfert d'hydrogène avec un rendement accru sachant qu'il est le plus homogène. Cette observation corrobore l'hypothèse (posée lors de la comparaison des échantillons TaSi-P1 et TaSi-P8, p.134 et des échantillons TaSi-P9 et TaSi-P10, p.142) selon laquelle les liaisons Si-O-Ta génèrent des sites acides de Lewis et/ou des paires acide-base catalysant préférentiellement la réaction de transfert d'hydrogène.

L'échantillon autoclavé à 150°C ne catalyse pas de réaction de transfert d'hydrogène, montrant que, dans les conditions du test catalytique, les sites acides de Lewis et/ou paires acide-base observés par CO-FTIR catalysent uniquement la réaction de déshydratation.

L'échantillon autoclavé à 110°C catalyse la réaction de transfert d'hydrogène de façon non-négligeable. Pourtant, les solides autoclavés à 110 et 150°C présentent des densités de sites acides de Lewis et/ou des paires acide-base comparables en CO-FTIR. La nature de certains sites acides de Lewis générés à la surface de l'échantillon autoclavé à 110°C est différente de celle des sites développés à la surface de l'échantillon autoclavé à 150°C et permet la catalyse la réaction de transfert d'hydrogène.

L'échantillon autoclavé à 110°C est d'ailleurs potentiellement plus homogène que l'échantillon autoclavé à 150°C. Si cette hypothèse était confirmée, nous observerions qu'un solide possédant

une forte proportion de liaisons Si-O-Ta a tendance à mieux catalyser la réaction de transfert d'hydrogène, tel que suggéré précédemment à travers plusieurs exemples.

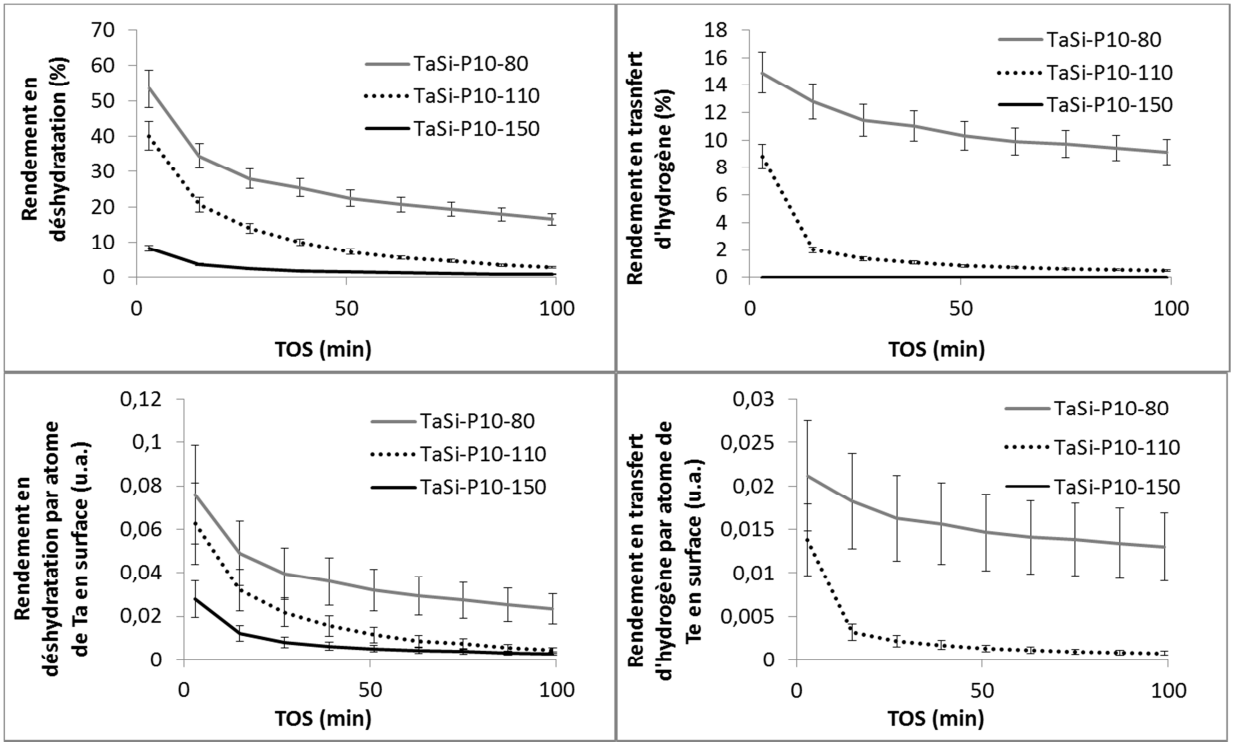

Figure 90 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse (au-dessus) et à isoteneur en Ta en surface (XPS) (en-dessous) des oxydes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH autoclavés à 80, 110 et 150°C

4.7 Conclusions sur l'effet de la température d'autoclavage

Plus la température d'autoclavage diminue, plus la taille moyenne des pores diminuent. La température d'autoclavage affecte également fortement les vitesses des réactions des précurseurs. Il semble que plus la température d'autoclavage est faible, plus l'échantillon est homogène, même si la différence d'homogénéité est à confirmer pour les autoclavages à 110 et 150°C. L'hypothèse selon laquelle plus un solide possède de liaisons Si-O-Ta, plus il possède de sites acides de Lewis catalysant la réaction de transfert d'hydrogène est corroborée par cette étude. Enfin, un autoclavage à 50°C ne permet pas de donner lieu à un gel après seulement 4 jours d'autoclavage.

5 Conclusions et perspectives

5.1 Impact des paramètres de synthèse sur les propriétés

L'objectif premier de ce chapitre est de décrire l'impact du changement des paramètres de synthèse, qui vise à améliorer l'homogénéité des oxydes mixtes, sur diverses propriétés des matériaux. Pour des oxydes mixtes Ta_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH contenant entre 3 à 4,6%at. Ta dans la silice, les paramètres mentionnés ci-dessous ont des impacts significatifs sur les propriétés des matériaux.

5.1.1 Amélioration de l'homogénéité *via* la solubilisation du $TaCl_5$

5.1.1.1 Ajout de MeOH dans le milieu réactionnel

L'ajout de MeOH permet de solubiliser l'intégralité du $TaCl_5$ engagé dans le milieu réactionnel à température ambiante. Ceci permet d'augmenter le degré d'homogénéité, ce qui s'accompagne de l'apparition de sites acides de Lewis et/ou des paires acide-base capables de catalyser la réaction de transfert d'hydrogène. De plus, le solide synthétisé avec du méthanol voit sa surface spécifique doubler et sa distribution de taille des pores diminuer drastiquement. Cependant, le degré d'homogénéité atteint n'est pas optimal car la masse est enrichie en Ta par rapport à la surface et que le Ta est réparti de façon irrégulière d'après les analyses en EDS. Ce solide catalyse les réactions de déshydratation et de transfert d'hydrogène du mélange cyclopentanol/cyclohexanone avec de faibles rendements. Il serait intéressant d'explorer cette méthode de synthèse pour des teneurs plus élevées en Ta afin de développer une réactivité de surface plus importante, ce qui n'a pas été fait dans le cadre de cette thèse.

5.1.1.2 Ajout de solvant CH_2Cl_2 et de $^iPr_2O$ en excès dans le milieu réactionnel

L'ajout de solvant et de donneur d'oxygène en excès permet de solubiliser une grande partie du $TaCl_5$ engagé dans le milieu de synthèse à température ambiante, conduit à une augmentation de la surface spécifique et à une réduction de la distribution de taille des pores. Ces conditions opératoires permettent de mieux disperser le Ta dans la silice ce qui améliore légèrement la réactivité de surface.

5.1.1.3 Durée de mélange du milieu réactionnel contenant un excès de CH_2Cl_2 et de $^iPr_2O$ d'une semaine à température ambiante

La durée de mélange semble améliorer l'homogénéité (à confirmer) et permet d'augmenter la densité de sites acides, notamment de Lewis et/ou de paires acide-base qui catalysent des réactions de transfert d'hydrogène. Ce paramètre n'affecte pas la texture.

5.1.2 Nivellement des vitesses des réactions des précurseurs *via* la température d'autoclavage

La diminution de la température d'autoclavage permet vraisemblablement d'augmenter le degré d'homogénéité de l'oxyde mixte et d'améliorer les rendements en déshydratation et en transfert d'hydrogène au cours du test catalytique molécules modèles. De plus, lorsque la température de synthèse diminue, la taille des pores diminue. Or, un autoclavage de 4 jours à 50°C ne permet pas de donner lieu à un gel.

5.2 Protocole de synthèse recommandé et perspectives d'amélioration

5.2.1 Protocole de synthèse recommandé

Le deuxième objectif de ce chapitre est de définir une méthode de synthèse de l'oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2 par voie SGNH qui permette de donner lieu à un degré d'homogénéité maximal.

La synthèse avec du méthanol a permis de répartir le Ta de façon peu régulière dans la silice jusqu'à un échelle atomique. De plus, l'oxyde mixte obtenu ne permet pas d'atteindre des rendements très élevés en conditions catalytiques. Le solide présentant à la fois le degré d'homogénéité et la réactivité les plus prometteurs est l'échantillon TaSi-P10-80 autoclavé à 80°C avec du dichlorométhane et du $^iPr_2O$ en excès par rapport au Protocole n°1 et une durée de mélange d'une semaine du milieu réactionnel à température ambiante avant autoclavage (Protocole n°10).

5.2.2 Perspectives d'amélioration

L'homogénéité de l'échantillon TaSi-P10-80 n'est toutefois pas idéale car la masse de l'échantillon reste enrichie en Ta par rapport à la surface. Il semble que plus la température d'autoclavage diminue plus le degré d'homogénéité de l'oxyde mixte généré augmente. L'hypothèse se base sur l'idée que plus la température d'autoclavage est faible, plus les vitesses des réactions d'étherolyse et de condensation sont nivelées, ce qui permet de former une plus grande proportion de liaisons Si-O-Ta.

Pour confirmer cette hyptohèse, il conviendrait de compléter l'étude de ces solides à l'aide d'autres analyses visant à caractériser l'homogénéité telles que la spectroscopie UV-Vis [63-65], la spectroscopie Raman [43], la spectroscopie XANES [66], la spectroscopie EXAFS [66] et RMN ^{29}Si [44, 52]. Il est aussi envisageable d'effectuer ces synthèses à d'autres températures. Il serait intéressante de voir si des autoclavages à 90 et 100°C ont des degrés d'homogénéité et des réactivités situés à l'intermédiaire entre les solides autoclavés à 80 et 110°C ou si un solide autoclavé à 200°C est moins homogène et moins actif que le solide synthétisé à 150°C.

Notons qu'après une semaine à température ambiante et/ou quatre jours à 50°C, aucun gel n'est formé à partir du mélange de précurseurs. De plus, après quatre jours à 80°C une partie des précurseurs siliciques introduite dans le milieu réactionnel n'a pas réagi. Un autoclavage à une température inférieure à 80°C peut éventuellement générer une plus grande proportion de liaisons Si-O-Ta, mais l'état d'avancement des réactions d'étherolyse et de condensation risque d'être faible et de ne pas donner lieu à un gel. Une durée d'autoclavage plus longue peut éventuellement pallier à ce problème. Des mélanges autoclavés à des températures situées entre 50 et 80°C pour des durées supérieures à quatre jours (huit jours par exemple) peuvent être envisagés.

5.3 Corrélation entre homogénéité et réactivité

L'augmentation de l'homogénéité des oxydes mixtes Ta_2O_5-SiO_2 est généralement accompagnée d'une augmentation de la densité de sites acides catalysant notamment la réaction de transfert d'hydrogène. Cette observation est en accord avec l'idée, décrite par les modèles de Tanabe [39] et de Kung [20], selon laquelle le mélange intime à une échelle allant jusqu'au nanomètre voire jusqu'à l'échelle atomique d'oxydes mixtes permet de générer des sites actifs supplémentaires et de différentes natures par rapport aux oxydes purs [41].

Nous formulons l'hypothèse que l'augmentation des liaisons Si-O-Ta augmente la proportion de sites acide de Lewis et/ou de paires acide-base catalysant la réaction de transfert d'hydrogène. Il conviendrait de vérifier cette hypothèse en effectuant des études complémentaires (compléter l'étude de l'acidité par des analyses à l'aide de pyridine, compléter l'étude de l'homogénéité, synthèse de nouveaux oxydes mixtes).

Baltès *et al.* [64] montrent que des atomes de Ta isolés sur la silice donnent principalement lieu à des sites acides de Lewis tandis que de l'oxyde Ta_2O_5 polymérique dispersé sur la silice permet de générer de l'acidité de Brønsted. Dans notre cas de figure, les trois échantillons analysés par CO-FTIR ne montrent que des sites acides de Lewis, alors que deux d'entre eux possèdent des nanoparticules enrichies en Ta visibles en MET. Nous faisons l'hypothèse que lors de l'analyse par CO-FTIR, les sites acides de Brønsted éventuellement présents en surface des particules de Ta_2O_5 polymériques sont déshydratés par un pré-traitement très rigoureux. Ces sites acide de Brønsted sont éventuellement

présents dans les conditions du test catalytique qui subi un prétraitement moins rigoureux. Il conviendrait de vérifier cette hypothèse en effectuant des analyses de l'acidité de surface sur des échantillons ayant subi différents pré-traitements et *via* différentes méthodes d'analyses.

A isosurface et isoteneur de Ta en surface, l'échantillon autoclavé à 110°C catalyse la réaction de transfert d'hydrogène, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon autoclavé à 150°C. Or les deux échantillons autoclavés à 110 et 150°C possèdent des densités de sites acides de Lewis en surface comparables. Les sites acides de Lewis identifiés à l'aide du CO sont vraisemblablement de natures différentes pour ces deux solides. Or l'échantillon autoclavé à 110°C est potentiellement plus homogène que l'échantillon autoclavé à 150°C (hypothèse à confirmer).

Si cette différence d'homogénéité était confirmée, deux hypothèses seraient donc possibles :

- l'échantillon autoclavé à 110°C possède une plus grande proportion de liaisons Si-O-Ta catalysant la réaction de transfert d'hydrogène (hypothèse émanant de plusieurs exemples précités) que l'échantillon autoclavé à 150°C,

- l'échantillon autoclavé à 150°C possède une plus grande proportion d'amas d'oxyde Ta_2O_5 polymériques présentant de l'acidité de Brønsted en conditions catalytiques mais qui se déshydratent pour donner lieu à des sites acides de Lewis lors de l'analyse par CO-FTIR.

Encore une fois, il convient de vérifier ces hypothèses en approfondissant l'étude de l'homogénéité et de la réactivité des solides avec différents degrés d'hydratation.

Chapitre 6 : Oxydes mixtes binaires et ternaires de différentes compositions

1 Introduction

Les Chapitres 3 et 4 présentent plusieurs oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH qui possèdent des surfaces spécifiques particulièrement élevées (jusqu'à 900 m^2/g) et qui présentent une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique (MET-EDS) révélant l'aspect prometteur de ces systèmes. De plus, l'oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 est un candidat idéal, en termes de réactivité et de stabilité hydrothermale, pour la conversion de composés biosourcés. Nous avons donc choisi d'aller plus loin dans l'étude de ce système en l'associant à d'autres éléments dopants, en variant la teneur de ces éléments et en étudiant son comportement en conditions hydrothermales en phase gaz.

Les oxydes mixtes WO_3-SiO_2, ZrO_2-SiO_2 et TiO_2-SiO_2 sont aussi de bons candidats pour la conversion de composés biosourcés. Dans le Chapitre 3, il a été vu que la méthode SGNH permet de synthétiser ces solides avec de grandes surfaces spécifiques et des volumes poreux. Les oxydes mixtes ZrO_2-SiO_2 et TiO_2-SiO_2 présentent essentiellement une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique et l'oxyde mixte WO_3-SiO_2 est constitué de nanoparticules dispersées de façon irrégulière dans la silice.

Plusieurs exemples dans la littérature montrent que l'association intime de divers oxydes en systèmes binaires et ternaires permet d'améliorer la stabilité des matériaux [4, 35, 36]. De plus, le mélange des oxydes mixtes, dans le cas d'un système binaire, à l'échelle nanométrique voire atomique, peut générer des sites actifs supplémentaires et de différentes natures (acides, basiques, Lewis, Brønsted, redox) par rapport aux oxydes purs [3]. Il est probable que cet effet soit également observable pour des oxydes mixtes ternaires par rapport aux oxydes mixtes binaires correspondant. Or, plusieurs procédés « biomasse vers chimie » se composent d'une chaine complexe de réactions qui nécessitent des catalyseurs possédant une balance subtile de densité, de nature et de force de sites actifs [3, 33]. Des oxydes mixtes ternaires synthétisés par SGNH aux propriétés modulables peuvent donc s'avérer intéressants pour les applications visées.

Dans ce chapitre, nous allons donc présenter des oxydes mixtes ternaires associant la silice, l'oxyde de Nb et un autre oxyde de métal de transition tel que le W, le Ti ou le Zr par voie SGNH.

Le premier objectif de ce chapitre est d'évaluer si la méthode SGNH permet de mettre au point des oxydes mixtes ternaires présentant une homogénéité allant jusqu'à une échelle nanométrique voire atomique et de mettre en évidence d'éventuelles propriétés spécifiques de ces oxydes mixtes ternaires par rapport aux oxydes mixtes binaires correspondants. Le deuxième objectif consiste à évaluer l'impact de la variation des teneurs en éléments dopants des oxydes mixtes binaires et ternaires sur les propriétés des matériaux. Le troisième objectif est d'étudier l'évolution des solides binaires et ternaires en conditions hydrothermales en phase gaz.

Dans cette optique, la première partie vise à mettre en évidence les particularités des oxydes mixtes ternaires pour de la silice dopée à hauteur de 4,6%at. en éléments dopants. Pour cela, trois oxydes mixtes ternaires contenant 2,3%at. de Nb et 2,3%at. de W, Ti ou Zr ont été synthétisés portant respectivement les nomenclatures NbWSi-P4, NbTiSi-P4 et NbZrSi-P4 *via* le Protocole n°4 (p.46). Ce protocole de synthèse a été choisi de façon à s'assurer de solubiliser l'entièreté du $NbCl_5$ dans le milieu réactionnel pour ne pas former de grains noirs. Chaque oxyde mixte ternaire est comparé aux équivalents binaires, les oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2, WO_3-SiO_2, TiO_2-SiO_2 et ZrO_2-SiO_2 portant

respectivement les nomenclatures NbSi-P4 (échantillon décrit dans le chapitre 4, Protocole n°4), WSi-P1, TiSi-P1 et ZrSi-P1 (échantillons décrits dans le Chapitre 3, Protocole n°1). Ils sont comparés en termes de texture (physisorption d'azote), de composition (XPS et ICP-AES), d'homogénéité (FTIR) et de réactivité (TPD-NH_3, CO-FTIR et conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone). L'échantillon NbZrSi-P4 a également été analysé en MET-EDS afin d'évaluer la structure et l'homogénéité. Faute de temps, les échantillons NbWSi-P4 et NbTiSi-P4 n'ont pas été soumis à cette analyse.

La deuxième partie a pour objectif de mettre en évidence l'impact de l'augmentation de la teneur en éléments dopants pour les oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2, ZrO_2-SiO_2 et Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2 sur diverses propriétés, notamment catalytiques. Ces systèmes ont été choisis car ils se présentent comme particulièrement prometteurs en termes d'homogénéité et de réactivité (comme nous le verrons dans la première partie). Dans le but de mettre au point des solides présentant de plus grandes densité et force de sites acides, la teneur a été augmentée à 20%at. en éléments dopants. Deux oxydes mixtes binaires, un oxyde Nb_2O_5-SiO_2 (Protocole n°4) et un oxyde ZrO_2-SiO_2 (Protocole n°1) contenant respectivement 20%at. de Nb et de Zr ainsi qu'un oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2 (Protocole n°4) contenant 10%at. de Nb et de 10%at. de Zr sont synthétisés par SGNH. Ils portent respectivement les nomenclatures Nb20Si-P4, Zr20Si-P1 et NbZr20Si-P4. Ils sont caractérisés en termes de texture (physisorption d'azote), de composition (XPS et ICP-AES), d'homogénéité (MET-EDS et FTIR) et de réactivité (TPD-NH_3, CO-FTIR et conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone).

La troisième partie vise à appréhender l'évolution de l'ensemble des oxydes mixtes binaires et ternaires évoqués ci-dessus après un traitement hydrothermal en phase gaz (THG) de 7 h sous flux d'air humide (50%at. H_2O) à 400°C. Les solides ayant subi le traitement hydrothermal portent les nomenclatures suivantes : NbSi-P4-THG, WSi-P1-THG, TiSi-P1-THG, ZrSi-P1-THG, NbWSi-P4-THG, NbTiSi-P4-THG, NbZrSi-P4-THG, Nb20Si-P4-THG, Zr20Si-P1-THG et NbZr20Si-P4-THG. L'ensemble de ces échantillons est caractérisé en termes de texture et de réactivité via le test catalytique molécules modèles. Les échantillons NbSi-P4-THG et ZrSi-P1-THG sont caractérisés en XPS afin de vérifier la composition de surface après THG.

La conclusion de ce chapitre cherchera à répondre aux trois objectifs précités et à apporter des recommandations pour vérifier les tendances observées et approfondir l'acquisition de connaissances vis-à-vis de ces matériaux.

2 Propriétés spécifiques résultant de la synthèse d'oxydes mixtes ternaires par SGNH

2.1 Texture

2.1.1 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-WO_3-SiO_2

Cet oxyde mixte ternaire ainsi que les deux oxydes binaires correspondants présentent des isothermes de type IV avec des hystérèses de type H2 selon la classification IUPAC [155], ces dernières étant caractéristiques de solides mésoporeux (Figure 91, Figure 92 et Table 42). L'échantillon NbWSi-P4 possède une surface spécifique de 660 m^2/g et un volume poreux de 1,1

cm^3/g. Ces propriétés texturales sont intermédiaires à celles des deux oxydes mixtes binaires associés. Les distributions de taille des pores sont relativement étroites, centrées autour de 5, 9 et 12 nm à la désorption respectivement pour les échantillons NbSi-P4, NbWSi-P4 et WSi-P1. Chaque oxyde mixte possède une fraction de moins de 15% de surface microporeuse.

Table 42 : Propriétés texturales obtenues par physisorption d'azote pour les oxydes mixtes NbSi-P4, WSi-P1 et NbWSi-P4

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. des.}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)	$\%S_\mu$
NbSi-P4	850	0,84	5	4	164	20
WSi-P1	620	1,29	12	8	12	2
NbWSi-P4	660	1,1	9	6	82	13

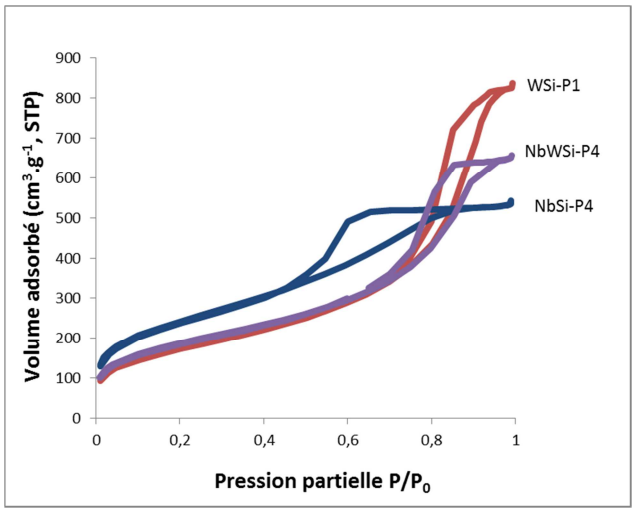

Figure 91 : Isothermes de physisorption d'azote des oxydes mixtes NbSi-P4, WSi-P1 et NbWSi-P4

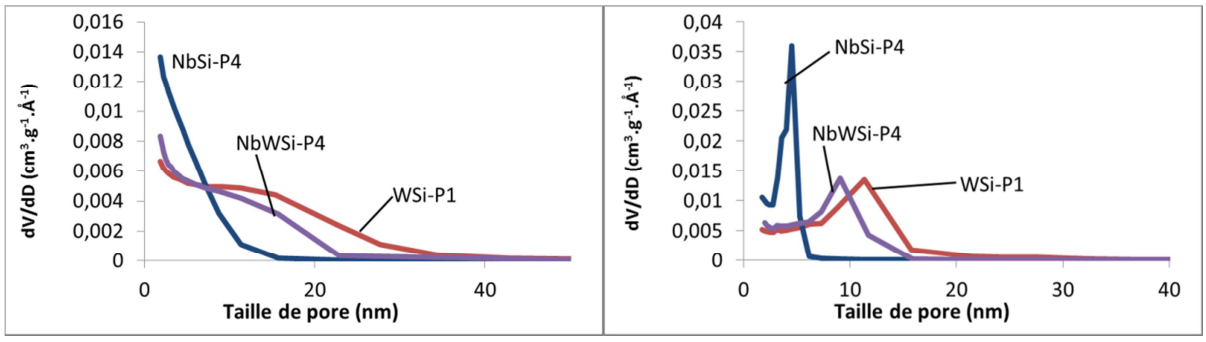

Figure 92 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) des oxydes mixtes NbSi-P4, WSi-P1 et NbWSi-P4

2.1.2 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-TiO_2-SiO_2

Cet oxyde mixte ternaire, ainsi que les deux oxydes binaires correspondants, présentent des isothermes caractéristiques de matériaux mésoporeux, ce qui est confirmé par l'ensemble des données texturales (Table 43, Figure 93 et Figure 94). L'oxyde mixte ternaire présente une porosité proche de celles des deux oxydes mixtes binaires avec une surface spécifique élevée de 610 m^2/g et

un volume poreux de 0,5 cm^3/g. Le volume poreux et les diamètres des pores sont néanmoins nettement plus faibles que la moyenne des deux oxydes mixtes binaires.

Table 43 : Propriétés texturales obtenues par physisorption d'azote pour les oxydes mixtes NbSi-P4, TiSi-P1 et NbTiSi-P4

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. des.}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)	$\%S_\mu$
NbSi-P4	850	0,84	14	4	164	20
TiSi-P1	570	1,74	22	12	30	5
NbTiSi-P4	610	0,5	13	3	218	35

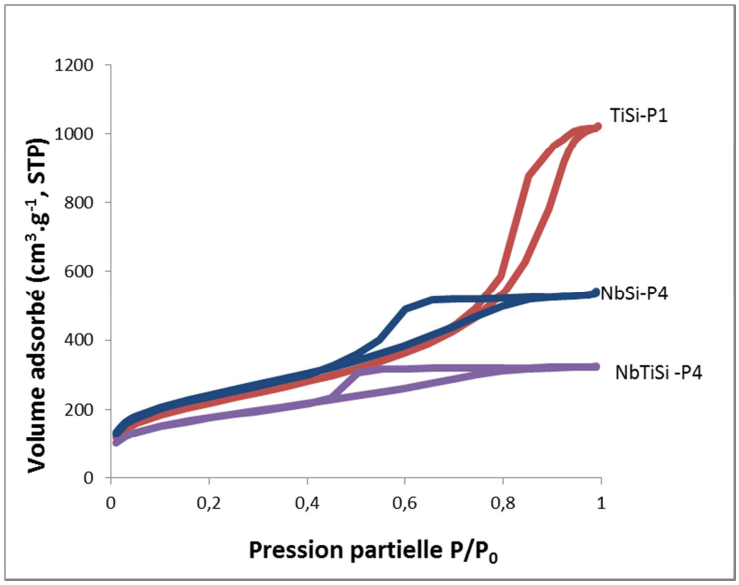

Figure 93 : Isothermes de physisorption d'azote des oxydes mixtes NbSi-P4, TiSi-P1 et NbTiSi-P4

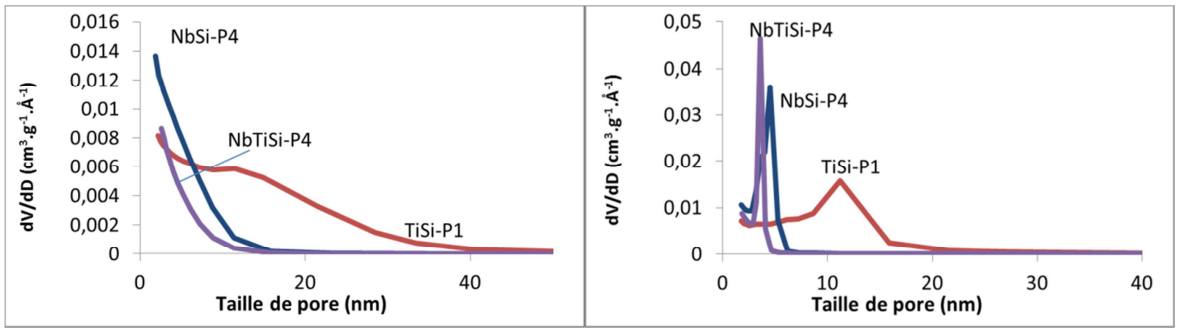

Figure 94 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) des oxydes mixtes NbSi-P4, TiSi-P1 et NbTiSi-P4

2.1.3 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2

Cet oxyde mixte ternaire, ainsi que les deux oxydes binaires correspondants, présentent des isothermes caractéristiques de matériaux mésoporeux, ce qui est confirmé par l'ensemble des données texturales (Table 44, Figure 95 et Figure 96). L'oxyde mixte ternaire présente des propriétés texturales intermédiaires à celles des deux oxydes mixtes binaires avec une surface spécifique élevée

de 650 m^2/g, un volume poreux de 1,5 cm^3/g et des diamètres des pores centrés autour de 10 nm à la désorption.

Table 44 : Propriétés texturales obtenues par physisorption d'azote pour les oxydes mixtes NbSi-P4, ZrSi-P1 et NbZrSi-P4

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. des.}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)	$\%S_\mu$
NbSi-P4	850	0,84	5	4	164	20
ZrSi-P1	410	1,46	12	14	82	20
NbZrSi-P4	650	1,5	10	9	62	10

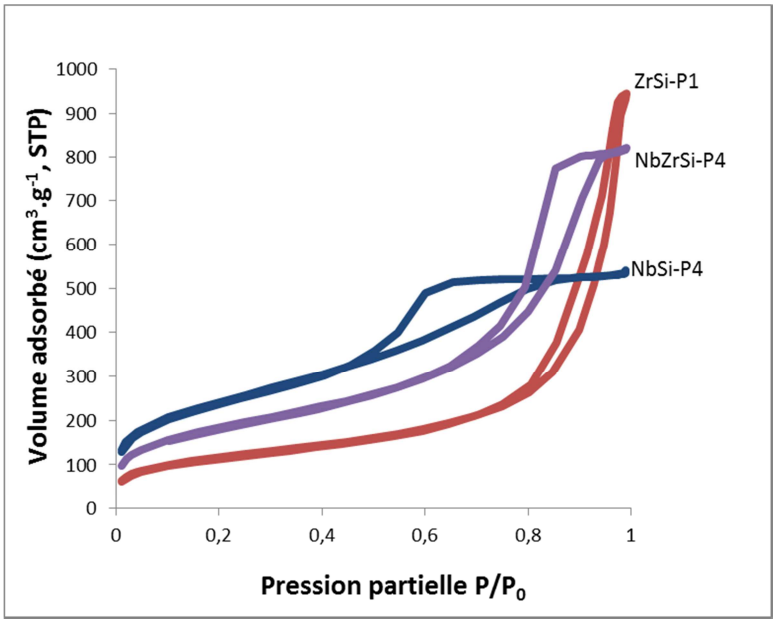

Figure 95 : Isothermes de physisorption d'azote des oxydes mixtes NbSi-P4, ZrSi-P1 et NbZrSi-P4

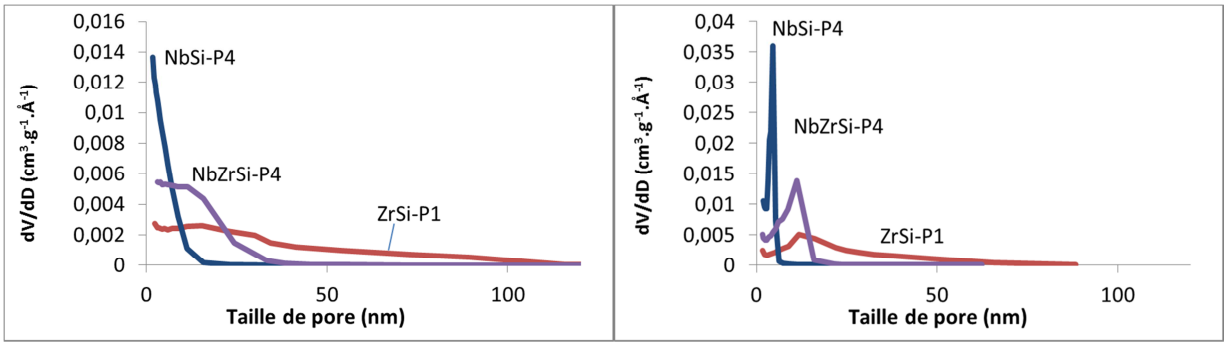

Figure 96 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) des oxydes mixtes NbSi-P4, ZrSi-P1 et NbZrSi-P4

2.2 Composition chimique

Les analyses en ICP-AES montrent que, pour l'ensemble des oxydes mixtes binaires et ternaires, la composition globale des échantillons correspond à la composition attendue (Table 45), excepté pour l'échantillon TiSi-P1 (perte de Ti certainement provoquée lors de la synthèse par la forte volatilité du

précurseur $TiCl_4$). Les surfaces de chacun de ces oxydes mixtes sont légèrement appauvries en éléments dopants (à hauteur de 25 à 40%). Les teneurs en Nb et en W, Ti ou Zr à la surface des oxydes mixtes ternaires sont aussi globalement comparables.

Table 45 : Compositions attendues, analysées en XPS et en ICP-AES, des oxydes mixtes binaires et ternaires synthétisés par SGNH

Echantillon	% at. M attendue	% at. M ICP-AES	% at. M XPS	% diff XPS/ICP-AES
NbSi-P4	4,5	4,4 ± 0,1	3,3 ± 0,5	25
WSi-P1	4,4	4,5 ± 0,1	3,0 ± 0,4	40
TiSi-P1	4,5	3,4 ± 0,1	2,9 ± 0,4	24
ZrSi-P1	4,4	4,5 ± 0,1	2,9 ± 0,4	40
NbWSi-P4	Nb : 2,3 W : 2,3 4,6	Nb : 2,3 W : 2,3 4,6 ± 0,1	Nb : 1,8 W : 1,6 3,4 ± 0,5	26
NbTiSi-P4	Nb : 2,8 Ti : 3,1 5,9	Nb : 2,2 Ti : 2,8 5,0 ± 0,1	Nb : 1,5 Ti : 1,5 3,0 ± 0,4	40
NbZrSi-P4	Nb : 2,3 Zr : 2,3 4,6	Nb : 2,3 Zr : 2,2 4,5 ± 0,1	Nb : 1,7 Zr : 1,5 3,2 ± 0,5	29

2.3 Homogénéité

Les échantillons NbSi-P4, WSi-P1, TiSi-P1 et ZrSi-P1 sont comparés en termes d'homogénéité dans le Chapitre 3, le résumé de ces résultats est disponible Table 46.

Concernant l'échantillon NbSi-P4, les analyses ToF-SIMS effectuées dans le Chapitre 4 montrent de façon complémentaire que cet oxyde mixte possède des liaisons Nb-O-Si (confirmées par FTIR) mais aussi des zones contenant du Nb_2O_5 polymérique de dimension inférieure au nm dans la silice.

Table 46 : Résumé du degré d'homogénéité des oxydes mixtes binaires synthétisés par SGNH

Echantillon	Résultats d'analyses en MET-EDX
NbSi-P4 TiSi-P1	**Homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique** • Absence de particules nanométriques enrichies en éléments dopants • Eléments dopants répartis uniformément dans la silice
ZrSi-P1	**Homogénéité allant majoritairement jusqu'à une échelle atomique** *Sur la majorité des zones analysées* • Absence de particules nanométriques enrichies en éléments dopants • Eléments dopants répartis uniformément dans la silice *Sur quelques zones minoritaires* • Particules d'envrion 100 nm enrichies en éléments dopants
WSi-P1	• Particules de 2 à 10 nm enrichies en éléments dopants • Eléments dopants répartis irrégulièrement dans la silice

Concernant l'oxyde mixte NbWSi-P4 l'analyse en ATR-FTIR montre que les ν_{as}Si-O-Si et ν_{as}Si-O vibrent à des nombres d'onde comparables à ceux des oxydes mixtes binaires et pour des valeurs plus faibles que pour une silice pure (Figure 97). Ceci suggère que l'échantillon NbWSi-P4 possède des liaisons Si-O-Nb, Si-O-W et que les éléments dopants intégrés intimement dans la silice perturbent les liaisons Si-O-Si. Pour cet oxyde mixte ternaire, on peut s'attendre à observer des nanoparticules enrichies en W (à confirmer par MET-EDS) ainsi que des particules de Nb_2O_5 voire de WO_3 polymériques de dimensions inférieures au nm (à confirmer par ToF-SIMS) coexistant avec les liaisons Si-O-W et Si-O-Nb et éventuellement des éléments dopants isolés dans la silice. De plus, il est possible que le temps de pré-solubilisation d'une nuit observé dans le cas du Protocole n°4 permette de mieux disperser le W dans la silice.

Concernant l'oxyde mixte NbTiSi-P4, l'analyse en ATR-FTIR montre que les ν_{as}Si-O-Si et ν_{as}Si-O vibrent à des nombres d'onde comparables à ceux des oxydes mixtes binaires, suggérant la présence de ponts oxo-hétérogènes Si-O-Nb et Si-O-Ti. On peut s'attendre à observer un degré d'homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique (à confirmer par MET-EDS) ainsi que des particules de Nb_2O_5, voire de TiO_2, polymériques de dimensions inférieures au nm (à confirmer par ToF-SIMS) coexistant avec les liaisons Si-O-Ti et Si-O-Nb et éventuellement des éléments dopants isolés dans la silice.

Il conviendrait de confirmer les hypothèses concernant les degrés d'homogénéité des oxydes mixtes ternaires NbWSi-P4 et NbTiSi-P4, notamment à l'aide d'analyse en MET-EDS. Ces analyses n'ont cependant pas été réalisées dans le cadre de cette thèse faute de temps.

Pour l'oxyde mixte NbZrSi-P4, les ν_{as}Si-O-Si vibrent avec un nombre d'onde de 1055 cm^{-1}, grandeur plus faible que pour une silice pure, suggérant que des hétéroatomes sont insérés intimement dans le réseau silicique. La bande attribuée aux ν_{as}Si-O de l'échantillon NbZrSi-P4 présente un épaulement à 989 cm^{-1}, comme l'échantillon ZrSi-P1 (ce qui est certainement issu des vibrations ν_{as}Si-O(-Zr)). La bande s'étale également vers des nombres d'onde plus faibles, ce qui est certainement issu des vibrations ν_{as}Si-O(-Nb).

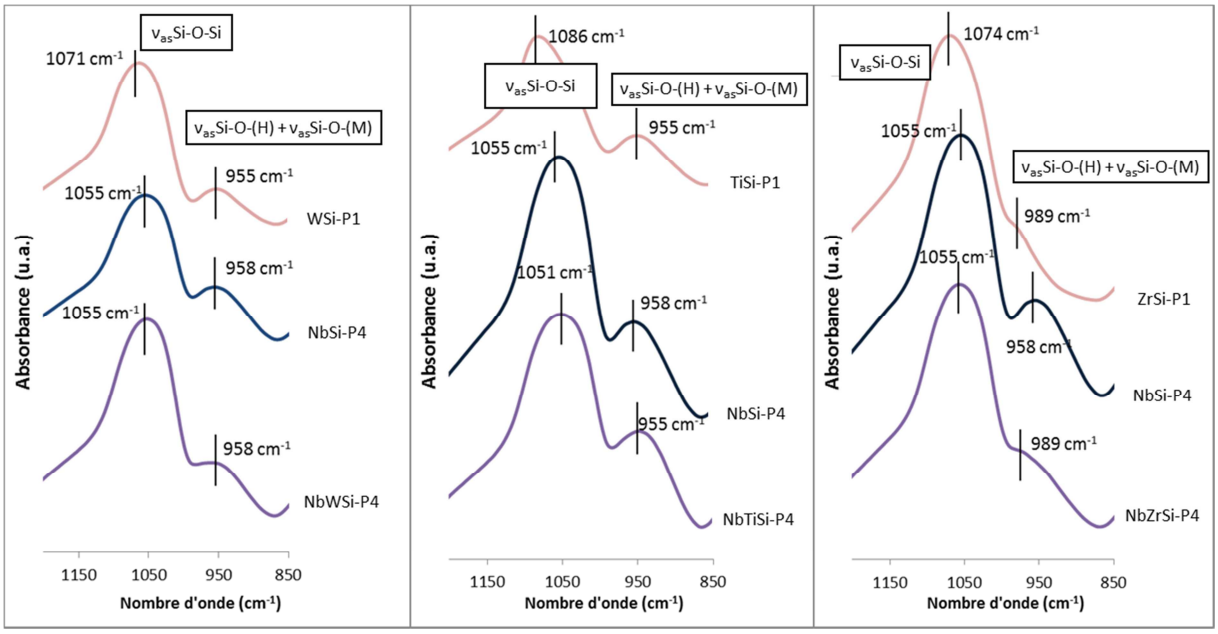

Figure 97 : Spectres obtenus par ATR-FTIR des oxydes mixtes binaires et ternaires obtenus par SGNH sur une gamme de 1200 à 850 cm^{-1}

Les images de MET de l'échantillon NbZrSi-P4 (Figure 98) montrent que ce solide se présentent sous forme de particules de silice dopée, dont la taille varie de quelques dizaines de nanomètre au micromètre, ces dernières étant agglomérées pour former des amas de dimensions variables. Cette morphologie est similaire à celle des oxydes binaires correspondants (Figure 22, p.75 pour l'échantillon ZrSi-P1 et Figure 30, p.88 pour l'échantillon NbSi-P4). Pour les trois échantillons, les éléments dopants Nb et Zr sont présents sous forme hautement dispersée au sein de ces solides. En effet, sur la majorité des images, aucune particule enrichie en oxyde de métal n'est observée en mode MET. Pour l'échantillon ZrSi-P1, quelques particules enrichies en Zr de l'ordre de la centaine de nm sont visibles de façon minoritaire. Elles ne sont cependant pas visibles sur l'échantillon NbZrSi-P4. Il est probable que la présence de $NbCl_5$ et le temps de pré-solubilisation d'une nuit observé dans le cas du Protocole n°4 permette de mieux disperser le Zr dans la silice.

Les mesures semi-quantitatives en EDS de l'oxyde mixte NbZrSi-P4 ne sont pas disponibles. Il conviendrait d'effectuer cette analyse afin de confirmer que cet échantillon possède des éléments dopants dispersés de façon uniforme dans la silice et qu'il présente une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique, à l'instar des deux oxydes mixtes binaires correspondants.

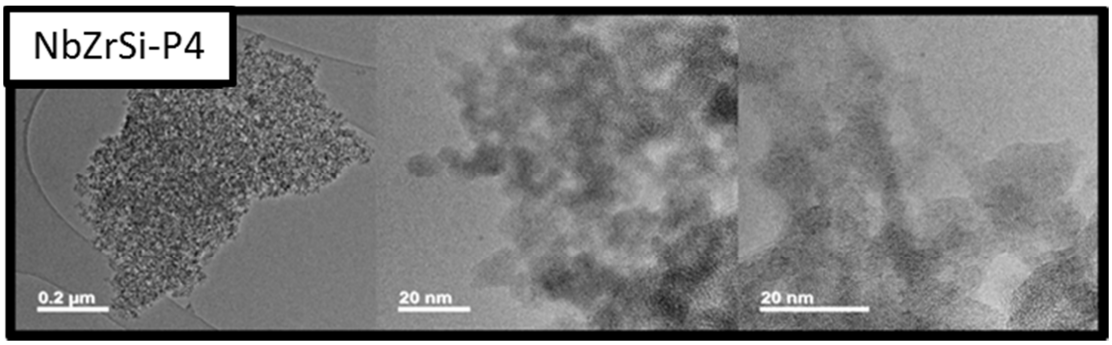

Figure 98 : Images obtenues par MET de l'échantillon NbZrSi-P4

2.4 Réactivité

Dans le Chapitre 3, les oxydes binaires WSi-P1, TiSi-P1 et ZrSi-P1 ont été décrits en termes de texture, de structure, de composition et d'homogénéité. Dans le Chapitre 4, l'oxyde mixte binaire NbSi-P4 est également décrit en termes de texture, de structure, de composition et d'homogénéité, mais aussi de réactivité *via* l'analyse par TPD-NH_3 et des test catalytique molécules modèles. Dans la partie suivante, la réactivité de l'ensemble de ces oxydes mixtes binaires évaluée par TPD-NH_3, CO-FTIR et via le test catalytique molécules modèles est présentée et comparée à la réactivité des oxydes mixtes ternaires.

2.4.1 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-WO_3-SiO_2

2.4.1.1 TPD-NH_3

L'oxyde mixte ternaire NbWSi-P4 et les deux oxydes mixtes binaires correspondants répondent à l'analyse en TPD-NH_3 en révélant la présence de sites acides de forces faible et moyenne (Figure 99). Les thermogrammes normalisés par la masse (évaluant les densités massiques des sites acides) et par la surface (évaluant les densités surfaciques des sites acides) sont présentés.

On constate que, pour une teneur atomique comparable en éléments dopants, l'échantillon NbSi-P4 possède des densités massique et surfacique supérieures à celles de l'échantillon WSi-P1.

La densité massique des sites acides de l'oxyde mixte ternaire NbWSi-P4 est supérieure à la moyenne des densités des sites acides des deux oxydes mixtes binaires correspondants. La densité surfacique des sites acides de l'échantillon NbWSi-P4 suit cette même tendance de façon encore plus marquée. Pour une quantité d'éléments dopants comparable en surface (XPS), le mélange des oxydes de Nb et de W dans la silice par SGNH via le protocole n°4 promeut l'acidité par rapport à la moyenne des oxydes mixtes binaires correspondants.

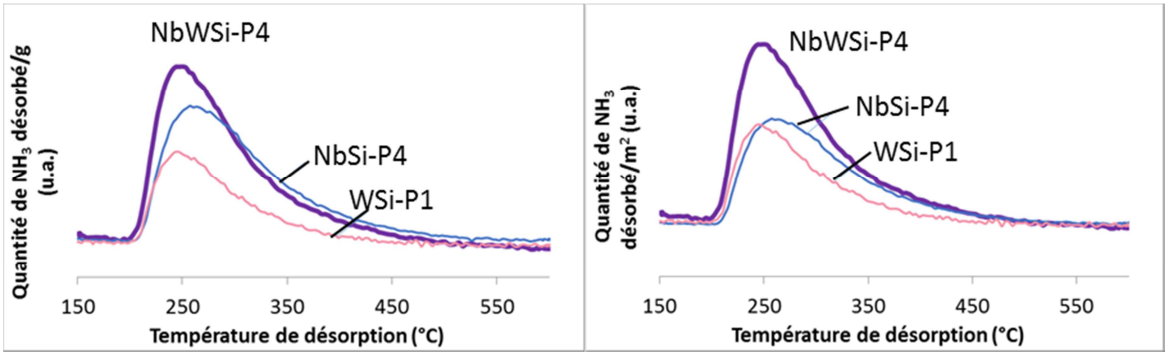

Figure 99 : Thermogrammes obtenus par TPD-NH_3 normalisés par la masse (à gauche) et par la surface spécifique (à droite) des oxydes mixtes NbSi-P4, WSi-P1 et NbWSi-P4

2.4.1.2 CO-FTIR

Les analyses par CO-FTIR mettent en évidence une interaction du CO uniquement avec des sites acides de Lewis de forces faible et moyenne pour tous les échantillons présentés dans ce chapitre (spectres comparables à ceux de l'échantillon NbSi-SGNH, Figure 63, p.120). Les densités massique, surfacique et par atome d'élément dopant en surface des oxydes mixtes ternaires sont comparées à celles des oxydes mixtes binaires correspondants.

Les densités massique et surfacique des sites acides de Lewis de l'oxyde mixte ternaire NbWSi-P4 sont nettement supérieures à celles des deux oxydes mixtes binaires (Table 47), ce qui confirme l'observation faite en TPD-NH_3. Si on normalise la densité de sites acides de Lewis par le %at. d'élément dopant en surface mesurée en XPS, on constate que l'oxyde mixte ternaire génère jusqu'à 3 fois plus de sites acides de Lewis par atome d'éléments dopants en surface.

Table 47 : Densités de sites acides de Lewis déterminées par CO-FTIR des oxydes mixtes NbSi-P4, WSi-P1 et NbWSi-P4

	Densité massique de sites acides de Lewis (Aire bande CO-FTIR/g)	**Densité surfacique de sites acides de Lewis (Aire bande CO-FTIR /$m^2.10^{-3}$)**	**Densité surfacique de sites acides de Lewis normalisée par le %at. M en XPS (Aire bande CO-FTIR /m^2/% at. $M.10^{-3}$)**
NbSi-P4	40	47	14
WSi-P1	17	27	10
NbWSi-P4	85	129	38

2.4.1.3 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone

Les analyses de CO-FTIR, effectuées sur des solides pré-traités 10 h à 350°C sous vide 2^{aire}, ne montrent que des sites acides de Lewis et pas de sites acides de Brønsted sur l'ensemble des échantillons de ce chapitre. Or, dans les conditions du test catalytique, il est possible que les solides soient partiellement hydratés, car les conditions de pré-traitement sont moins rigoureuses (1 h 30 à 200°C sous flux d'azote) et que de l'eau est formée in-situ via la réaction de déshydratation. Il est probable que des molécules d'eau adsorbée sur des sites acides de Lewis génèrent des sites acides de Brønsted.

Dans le cas du test catalytique, il peut donc être considéré que les réactions de déshydratation sont catalysées sur l'ensemble des sites acides (Lewis et/ou éventuels Brønsted) alors que les réactions de transfert d'hydrogène sont catalysées sur les sites acides de Lewis et/ou les paires acide/base.

Tel que vu dans le Chapitre 4, l'oxyde mixte NbSi-P4 catalyse les réactions de déshydratation et de transfert d'hydrogène pour des rendements comparables de respectivement 20% et 17% (Figure 100). L'oxyde mixte WSi-P1 catalyse fortement la réaction de déshydratation et faiblement la réaction de transfert d'hydrogène. De plus le CO sonde une faible densité de sites acides de Lewis en surface de ce matériau. Or, les images MET montrent qu'il est composé de nanoparticules de WO_3 dispersées dans la silice. Lwin *et al.* [126] montrent que les nanoparticules d'oxyde WO_3 polytungstique ont tendance à développer de l'acidité de Brønsted. Ces nanoparticules dispersées dans la silice sont d'ailleurs actives et stables pour des réactions de déshydratation [127]. Lwin *et al.* [126] montrent également que les atomes de W isolés dans la silice donnent lieu à des sites acides de Lewis. Dans le cas de l'échantillon WSi-P1, il semble donc que la majorité du W se situe dans les nanoparticules visibles en MET générant de l'acidité de Brønsted et qu'une très faible proportion d'atomes de W soit isolée dans la silice pour former des sites acides de Lewis.

Par rapport à la catalyse de la réaction de déshydratation, l'oxyde mixte ternaire se comporte comme la moyenne des oxydes mixtes binaires. Malgré une promotion de la densité massique des sites acides, mesurée avec les molécules sondes NH_3 et CO par rapport aux oxydes mixtes binaires, les

densités massique et surfacique des sites acides qui catalysent la réaction de déshydratation n'augmentent pas en conditions catalytiques.

L'oxyde mixte ternaire catalyse la réaction de transfert d'hydrogène avec un rendement supérieur à celui de la moyenne des oxydes binaires. La densité surfacique des sites acides de Lewis et/ou de paires acide-base catalysant la réaction de transfert d'hydrogène est donc supérieure pour l'oxyde mixte ternaire par rapport à la moyenne des deux oxydes mixtes binaires est comparable à celle de l'échantillon NbSi-P4. Il est probable que le temps de pré-solubilisation ait permis de mieux disperser le W, créant ainsi une plus grande densité de sites acides de Lewis.

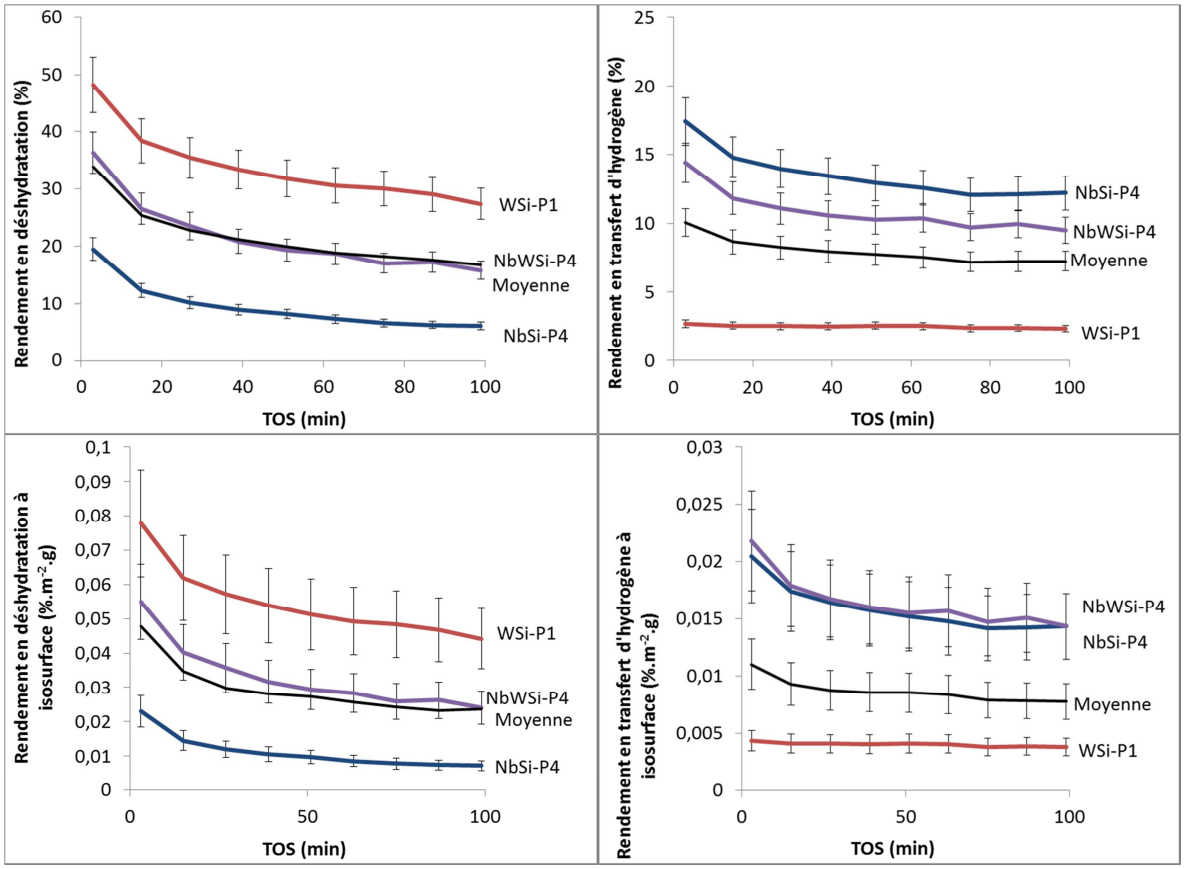

Figure 100 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse (au-dessus) et à isosurface (en-dessous) des oxydes mixtes NbSi-P4, WSi-P1 et NbWSi-P4

Bien que l'échantillon NbWSi-P4 présente de plus grandes densités massique et surfacique de sites acides que les oxydes mixtes binaires lors des mesures avec des molécules sondes, il n'est pas le solide le plus actif en conditions catalytiques à isomasse ni à isosurface pour les réactions de déshydratation et de transfert d'hydrogène. Cette observation peut être expliquée par les raisons suivantes :

- dans le cas des analyses avec les molécules sondes, les solides ont été prétraités à 500°C sous flux d'argon pour le NH_3 et à 350°C sous vide secondaire pour le CO, alors que pour le test catalytique, ils ont été prétraités à 200°C pendant 1 h 30 sous flux d'azote. Or, la nature et la densité des sites acides varient en fonction de l'atmosphère et du traitement thermique auxquels sont soumis les solides, particulièrement pour les matériaux contenant du Nb. De

plus, durant le test catalytique, les solides se trouvent dans une atmosphère contenant de l'eau générée in-situ qui modifie potentiellement la nature, la densité et la force des sites actifs. Dans les trois conditions d'analyse, les surfaces possèdent des fonctions chimiques différentes,

- les molécules sondes NH_3 et CO sont très petites (diamètres respectivement de 0,165 et 0,073 nm [73]) tandis que le cyclopentanol et la cyclohexanone ont des diamètres supérieurs. Ces derniers n'accèdent peut-être pas à l'ensemble des sites acides identifiés par les molécules sondes, plus particulièrement ceux situés dans des micropores (% de surface microporeuse respectivement de 14, 5 et 13 % pour les échantillons NbSi-P4, WSi-P1 et NbWSi-P4, l'impact de ce phénomène reste donc minoritaire),
- pour un même site actif en surface du matériau, l'interaction diffère d'une molécule à l'autre, que l'on considère les molécules sondes de différentes natures ou les molécules modèles du test catalytique.

Bien qu'une corrélation directe entre les analyses de l'acidité *via* les molécules sondes et le test catalytique soit délicate, une tendance est observée. L'oxyde mixte ternaire possède une acidité promue par rapport à la moyenne des deux oxydes mixtes binaires correspondants.

2.4.2 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-TiO_2-SiO_2

2.4.2.1 TPD-NH_3

L'oxyde mixte ternaire NbTiSi-P4 et les deux oxydes mixtes binaires correspondants répondent à l'analyse en révélant des sites acides de forces faible et moyenne (Figure 101). L'oxyde TiSi-P1 possède une faible densité massique de sites acides par rapport aux échantillons NbSi-P4 et NbTiSi-P4. Les densités massique et surfacique de sites acides de l'oxyde mixte ternaire sont supérieures à la moyenne des deux oxydes binaires révélant un effet de synergie du mélange intime des oxydes via le Protocole n°4. Cet effet de synergie est comparable à celui observé pour l'oxyde mixte NbWSi-P4 présenté précédemment, bien qu'il soit légèrement moins prononcé.

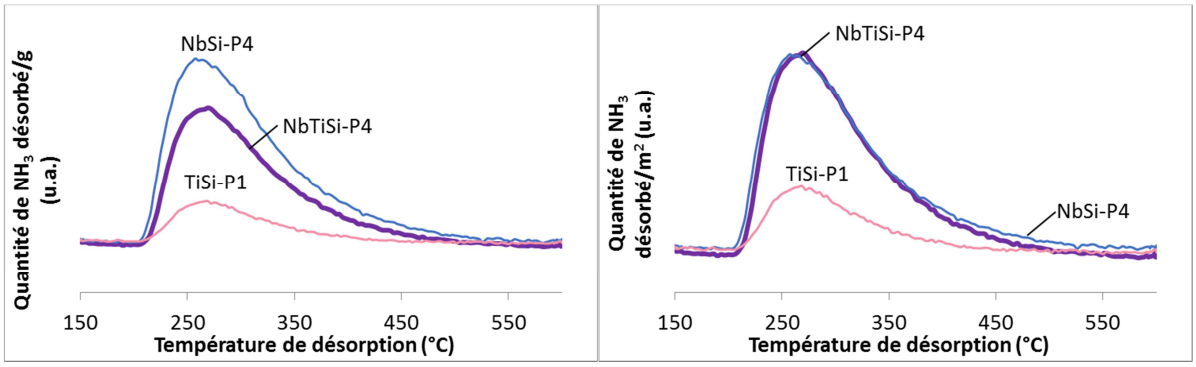

Figure 101 : Thermogrammes obtenus par TPD-NH_3 normalisés par la masse (à gauche) et par la surface spécifique (à droite) des oxydes mixtes NbSi-P4, TiSi-P1 et NbTiSi-P4

2.4.2.2 CO-FTIR

La densité massique de sites acides de Lewis de l'échantillon NbTiSi-P4 est inférieure à celle du solide NbSi-P4, alors que les densités surfaciques des deux échantillons sont comparables (Table 48). Cette tendance est en accord avec les mesures d'acidité en TPD-NH_3.

Paradoxalement, l'échantillon TiSi-P1 possède une plus grande densité de sites acides de Lewis que les deux autres, ce qui n'est pas cohérent avec l'analyse d'acidité avec le NH_3. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette différence :

- Ren *et al.* [19] constatent que la densité de sites acides des oxydes mixtes SiO_2-TiO_2 peut diminuer par traitement thermique via la rupture de liaisons Si-O-Ti pour former des liaisons Si-O-Si et Ti-O-Ti ainsi que l'élimination de groupements hydroxyles. Il est possible que lors du pré-traitement à 500°C pour l'analyse en TPD-NH_3, des proportions supérieures d'hydroxyles acides soient éliminée et de liaisons Si-O-Ti générant des sites acides de Lewis soit détruite que lors du pré-traitement pour l'adsorption de CO à 350°C. Ceci qui expliquerait la faible densité de sites acides mesurées en TPD-NH_3, pour l'échantillon TiSi-P1,
- le CO est une base faible dite « molle » [73] tandis que le NH_3 est une base forte dite « dure » [73] (définition bases « molle » et « dure » dans le Chapitre bibliographique p.22). Les deux molécules sondes vont interagir différemment avec les sites actifs en surface des matériaux. En effet, les bases « molles » vont préférentiellement interagir avec des sites acides « mous » tandis que les bases « dures » vont préférentiellement interagir avec des sites acides « durs » [73]. Il est probable que l'oxyde TiSi-P1 possède des sites acides « mous » qui vont préférentiellement interagir avec le CO et peu avec le NH_3.

Table 48 : Densités de sites acides de Lewis déterminées par CO-FTIR des oxydes mixtes NbSi-P4, TiSi-P1 et NbTiSi-P4

	Densité massique de sites acides de Lewis (Aire bande CO-FTIR/g)	**Densité surfacique de sites acides de Lewis (Aire bande CO-FTIR /$m^2.10^{-3}$)**	**Densité surfacique de sites acides de Lewis normalisée par le %at. M en XPS (Aire bande CO-FTIR /m^2/% at. $M.10^{-3}$)**
NbSi-P4	40	47	14
TiSi-P1	68	110	44
NbTiSi-P4	25	41	14

2.4.2.3 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone

L'échantillon TiSi-P1 est totalement inactif en déshydratation comme en transfert d'hydrogène alors que les analyses à l'aide des molécules sondes révèlent la présence de sites acides, notamment de Lewis. L'hypothèse la plus probable est que l'oxyde mixte est rapidement désactivé avant la première analyse, effectuée après 3 minutes de réaction, en présence d'eau formée in-situ. En effet, Matsuda *et al.* [160] reportent des cas de modifications structurales très marquées d'oxydes mixtes TiO_2-SiO_2 en conditions hydrothermales. Pour des températures de 80 à 135°C et une humidité relative de 90%, la dissociation des liaisons Si-O-Ti ainsi que la formation de liaisons Ti-O-Ti et de phases cristallines d'anatase sont observées [160].

L'oxyde mixte ternaire NbTiSi-P4 catalyse la déshydratation des alcools avec un rendement inférieur à celui de la moyenne des deux oxydes binaires correspondants (Figure 102). Le rendement en transfert d'hydrogène est pour sa part comparable à celui de la moyenne des rendements des oxydes mixtes binaires correspondants dans les conditions isomasses et très légèrement supérieur en

conditions isosurfaces, en restant dans la zone d'incertitude. Il conviendrait de répéter ces mesures pour diminuer l'erreur et confirmer la tendance.

L'oxyde mixte ternaire se comporte comme si seul le Nb était actif catalytiquement et si l'effet de synergie lié à l'intimité des oxydes tendait à inhiber la réactivité de ces sites acides en déshydratation et à la promouvoir légèrement en transfert d'hydrogène (promotion des sites acides de Lewis et/ou paires acide-base). Il conviendrait de répéter les analyses d'acidité, notamment les tests catalytiques, afin d'affiner les tendances. Il conviendrait également d'effectuer des analyses complémentaires de l'acidité, en variant notamment les conditions hydrothermales, afin de mieux comprendre ces systèmes complexes.

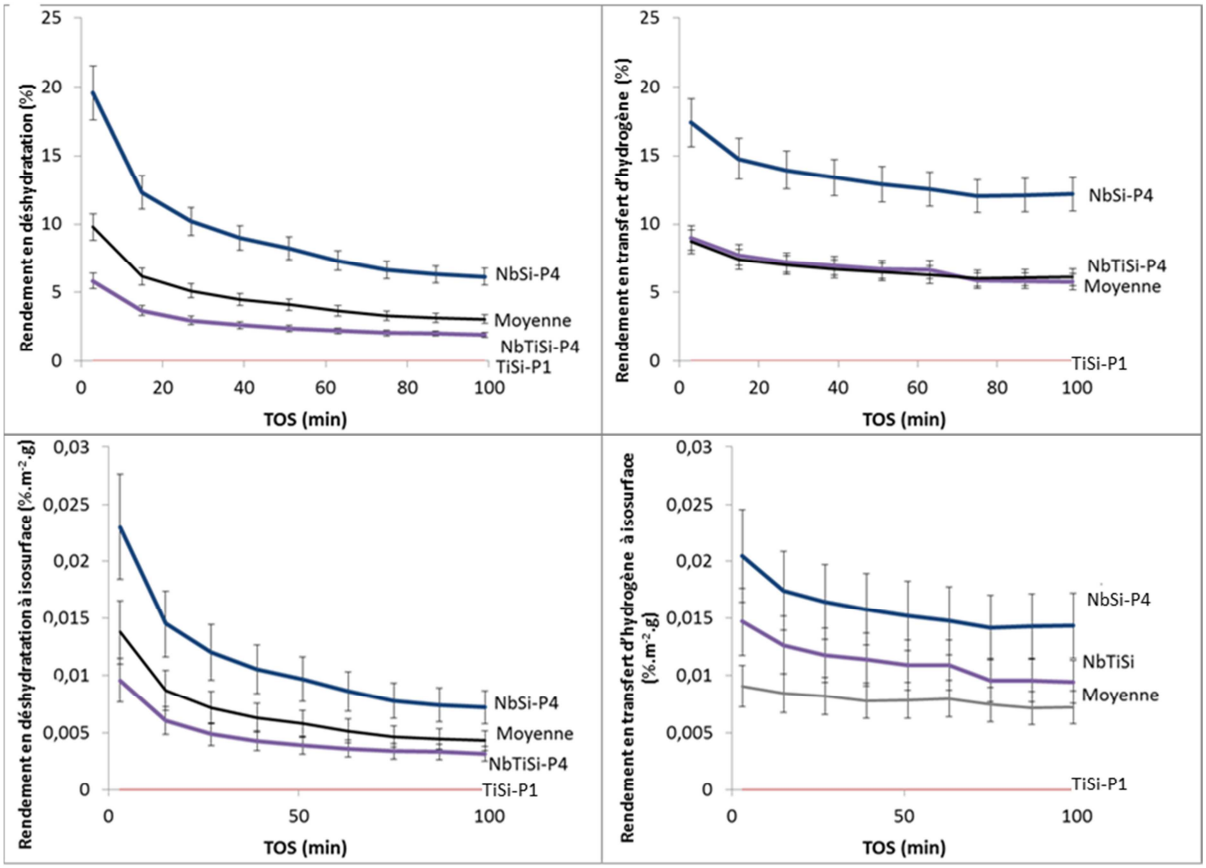

Figure 102 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse (au-dessus) et à isosurface (en-dessous) des oxydes mixtes NbSi-P4, TiSi-P1 et NbTiSi-P4

2.4.3 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2

2.4.3.1 TPD-NH_3

L'oxyde mixte ternaire NbZrSi-P4 et les deux oxydes mixtes binaires correspondants répondent à l'analyse en révélant la présence de sites acides de forces faible et moyenne (Figure 103).

L'analyse de l'échantillon ZrSi-P1 a été effectuée à trois reprises afin d'évaluer l'erreur sur la mesure de TPD-NH_3. Cette indication met en évidence que les différences de densités des sites acides mesurées pour les trois échantillons NbSi-P4, ZrSi-P1 et NbZrSi-P4 sont significatives. Le solide ZrSi-P1 dispose d'une densité massique proche de celle de l'échantillon NbSi-P4, bien qu'il possède une

proportion supérieure de sites acides pour lesquels le NH_3 se désorbe entre 250 et 400°C. L'échantillon ZrSi-P1 possède toutefois une densité surfacique de sites acides plus élevée que l'échantillon NbSi-P4. Parmi les oxydes mixtes binaires, les échantillons NbSi-P4 et ZrSi-P1 sont les plus acides par TPD-NH_3.

L'oxyde NbZrSi-P4 possède une densité surfacique de sites acides intermédiaire à celle des deux oxydes mixtes binaires. L'association intime des oxydes de Si, de Nb et de Zr ne crée pas de sites acides supplémentaires capables d'interagir avec le NH_3. La densité massique de l'échantillon ternaire est cependant supérieure à celle des deux oxydes mixtes binaires, grâce à sa surface spécifique particulièrement élevée, révélant un effet de synergie de l'oxyde mixte ternaire au niveau de la texture.

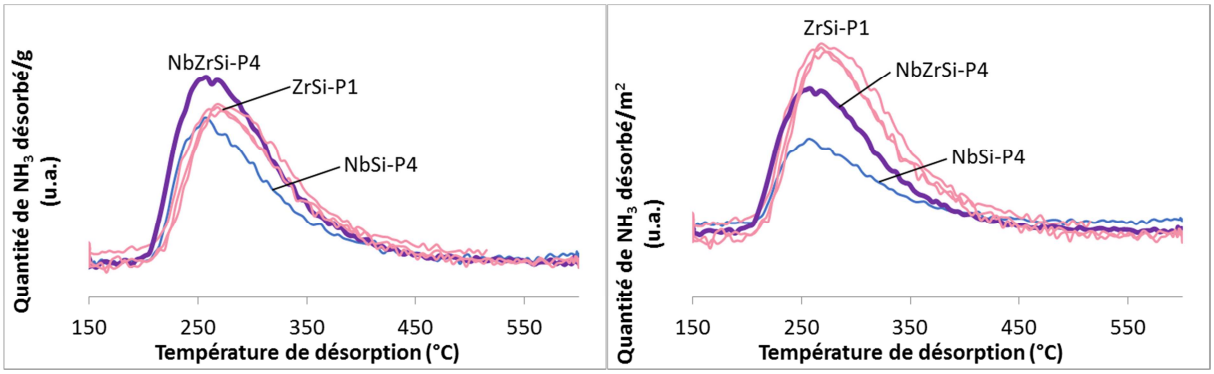

Figure 103 : Thermogrammes obtenus par TPD-NH_3 normalisés par la masse (à gauche) et par la surface spécifique (à droite) des oxydes mixtes NbSi-P4, ZrSi-P1 (3 répétitions) et NbZrSi-P4

2.4.3.2 CO-FTIR

L'échantillon ZrSi-P1 possède des densités massique et surfacique des sites acides de Lewis supérieures à celles de l'échantillon NbSi-P4 pour des teneurs en métal en surface comparables. Les densités massique et surfacique des sites acides de Lewis de l'échantillon NbZrSi-P4 sont, pour leur part, nettement supérieures à celles de la moyenne des oxydes binaires (Table 48). Cette tendance n'est pas en accord avec les mesures d'acidité en TPD-NH_3. Les conditions de pré-traitement peuvent être à l'origine de ces différences. Il est également possible que le mélange des éléments Nb et Zr dans la silice par voie SGNH ne génère que des sites acides « mous », qui vont peu interagir avec le NH_3 mais fortement avec le CO. Cette observation confirme que le mélange intime des oxydes mixtes ternaires peut créer des sites acides « supplémentaires » par rapport à la moyenne des oxydes mixtes binaires correspondants.

Table 49 : Densités de sites acides de Lewis déterminées par CO-FTIR des oxydes mixtes NbSi-P4, ZrSi-P1 et NbZrSi-P4

	Densité massique de sites acides de Lewis (Aire bande CO-FTIR/g)	Densité surfacique de sites acides de Lewis (Aire bande CO-FTIR /$m^2.10^{-3}$)	Densité surfacique de sites acides de Lewis normalisée par le %at. M en XPS (Aire bande CO-FTIR /m^2/% at. M.10^{-3})
NbSi-P4	40	47	14
ZrSi-P1	58	141	52
NbZrSi-P4	150	231	72

2.4.3.3 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone

L'oxyde ZrSi-P1 catalyse la réaction de déshydratation avec un rendement plus élevé que l'échantillon NbSi-P4 mais ce dernier catalyse la réaction de transfert d'hydrogène avec un rendement légèrement plus élevé en restant dans la zone d'incertitude. Il conviendrait de répéter ces mesures pour diminuer l'erreur et confirmer la tendance (Figure 104).

L'oxyde mixte ternaire NbZrSi-P4 catalyse la réaction de déshydratation avec un rendement inférieur et la réaction de transfert d'hydrogène avec un rendement comparable à ceux de la moyenne des deux oxydes mixtes binaires (tendances comparables pour les conditions isomasses et isosurfaces). Les sites acides de Lewis « mous » supplémentaires observés à l'aide du CO pour l'oxyde mixte ternaire ne permettent pas d'améliorer les rendements en déshydratation et en transfert d'hydrogène dans ces conditions catalytiques.

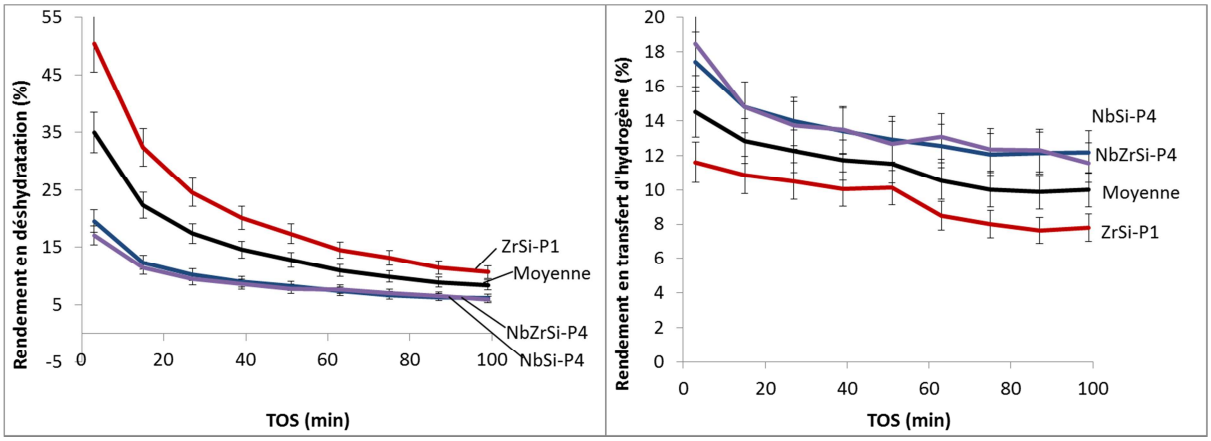

Figure 104 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse des oxydes mixtes NbSi-P4, ZrSi-P1 et NbZrSi-P4

2.5 Conclusions sur l'effet du mélange des oxydes mixtes ternaires par synthèse SGNH

La méthode de synthèse SGNH permet de mettre au point des oxydes mixtes ternaires comportant des textures globalement intermédiaires ou proches de celles des oxydes mixtes binaires correspondants. L'analyse en ATR-FTIR suggère que le degré d'homogénéité des oxydes ternaires est proche de celui des oxydes mixtes binaires correspondants. Ces solides NbSi-P4, TiSi-P1, ZrSi-P1 et

NbZrSi-P4 présentent ainsi majoritairement une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique. Il conviendrait néanmoins de mieux caractériser les degrés d'homogénéité des échantillons NbTiSi-P4 et NbWSi-P4, à l'aide notamment d'une analyse MET-EDS, pour confirmer ces tendances.

Concernant la **réactivité** de surface, pour chaque oxyde mixte ternaire, **une promotion de l'acidité est globalement observée par rapport aux oxydes mixtes binaires**. La nature des sites acides générés varie selon l'oxyde mixte ternaire (Table 50).

L'oxyde mixte **NbWSi-P4** développe une densité surfacique de sites acides « durs » et « mous » plus grande que les oxydes mixtes binaires correspondants. Le solide catalyse donc la réaction de transfert d'hydrogène avec un meilleur rendement par rapport à la moyenne des oxydes mixtes binaires correspondants. La densité de sites capables de catalyser la réaction de transfert d'hydrogène entre le cyclopentanol et la cyclohexanone augmente dans le cas de la synthèse avec le Protocole n°4.

L'oxyde mixte **NbTiSi-P4** développe une densité surfacique de sites « durs » plus grande que la moyenne des oxydes mixtes binaires correspondants. Or, il développe moins de sites acides « mous » que la moyenne des oxydes mixtes binaires correspondants. Il catalyse les réactions de déshydratation avec un rendement plus faible et la réaction de transfert d'hydrogène avec un rendement comparable (voire légèrement supérieur, tendance à confirmer) par rapport à la moyenne des oxydes mixtes binaires correspondants.

L'oxyde mixte **NbZrSi-P4** a une densité surfacique de sites acides « durs » qui reste stable par rapport à la moyenne des deux oxydes binaires et une densité de sites acides « mous » qui augmente. Il catalyse les réactions de déshydratation avec un rendement plus faible et la réaction de transfert d'hydrogène avec un rendement comparable (voire légèrement supérieur, tendance à confirmer) par rapport à la moyenne des oxydes mixtes binaires correspondants.

Table 50 : Evolution de la densité surfacique de sites acides mesurée par TPD-NH_3 et CO-FTIR des oxydes mixtes ternaires NbWSi-P4, NbTiSi-P4 et NbZrSi-P4 par rapport à la moyenne des oxydes mixtes binaires correspondants et évolution de l'activité catalytique des oxydes mixtes ternaires par rapport au mélange mécanique des oxydes binaires dans les conditions isomasses

	NbWSi-P4	NbTiSi-P4	NbZrSi-P4
TPD-NH_3 (base forte « dure »), sonde préférentiellement sites acides « durs »	++	+	0
CO-FTIR (base faible « molle »), sonde préférentiellement les sites acides « mous »	++	-	++
Performances catalytiques Conversion cyclopentanol/cyclohexanone	DEH : = TH : +	DEH : - TH : = (+ ?)	DEH : - TH : = (+ ?)

++ : promotion marquée de l'acidité/du rendement ; + promotion légère de l'acidité/du rendement ; = : acidité/rendement correspondant à la moyenne ou au mélange mécanique ; - diminution de l'acidité/du rendement, DEH : déshydratation, TH : transfert d'hydrogène

Les oxydes mixtes ternaires synthétisés par SGNH ont tendance à développer des densités de sites acides supérieurs à la moyenne de celles des oxydes mixtes binaires correspondants. Les effets sont particulièrement marqués par analyses avec les molécules sondes et moins en conversion catalytique du mélange cyclopentanol/cyclohexanone.

Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer ces phénomènes :

- les pré-traitements dans le cas des molécules sondes sont beaucoup plus rigoureux que le pré-traitement appliqué au test catalytique, les différentes analyses ne permettent donc pas de mettre en jeu les mêmes sites acides,
- au cours du test catalytique, de l'eau est formée in-situ et modifie potentiellement les sites actifs en surface des matériaux,
- les molécules sondes NH_3 et CO sont très petites par rapport au cyclopentanol et la cyclohexanone. Ces derniers n'accèdent potentiellement pas à l'ensemble des sites acides identifiés par les molécules sondes, plus particulièrement ceux situés dans des micropores. Il conviendrait d'utiliser la pyridine, qui a une dimension plus proche de celle des molécules modèles, pour sonder l'acidité de ces solides afin de se positionner par rapport à l'hypothèse de la gêne stérique,
- pour un même site actif en surface du matériau, l'interaction diffère d'une molécule à l'autre, que l'on considère les molécules sondes de différentes natures ou les molécules modèles du test catalytique.

La promotion de l'acidité dans le cas des oxydes mixtes ternaires peut-être due au fait que ces derniers ont été synthétisés à l'aide du protocole n°4, avec un temps de pré-solubilisation et un excès d'éther qui ont potentiellement mieux dispersé les hétéroatomes W, Ti et Zr dans la silice. Il conviendrait en priorité de synthétiser les oxydes mixtes WSi, TiSi et ZrSi via le protocole n°4 pour vérifier si les conditions de synthèse particulières affectent les degrés d'homogénéité de ces oxydes mixtes.

Il est aussi possible que le mélange intime d'oxydes de différentes natures permette de générer une réactivité de surface supplémentaire à la moyenne des oxydes non-mélangés [20, 39, 40, 77].

Afin d'expliquer ce phénomène, le modèle de Tanabe [39] repose sur l'idée que la génération d'une réactivité de surface dans les oxydes mixtes est due au déséquilibre des charges créées par les ponts oxo hétérogènes Si-O-Nb, Si-O-M et Nb-O-M. Il est donc probable que l'oxyde mixte ternaire possède une plus grande proportion de ponts oxo hétérogènes que les deux oxydes binaires. Ce surplus de ponts oxo hétérogènes peut être issu des vitesses des réactions des précurseurs qui seraient mieux nivelées dans le mélange réactionnel de synthèse.

Une autre approche consiste à considérer le modèle de Kung [20]. Il suppose que l'acidité est générée par la variation électrostatique du potentiel subi par l'élément dopant situé dans un réseau d'oxyde d'une autre nature. Il est possible que la cohabitation de deux éléments dopants différents dans la silice accentue ces variations électrostatiques, ce qui causerait la promotion de l'acidité globale du matériau.

Les échantillons NbSi-P4, ZrSi-P1 et NbZrSi-P4 possèdent des densités de sites acides et convertissent le mélange cyclopentanol/cyclohexanone avec des rendements relativement élevés. De plus, ils présentent des degrés d'homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique (à confirmer *via* des analyses EDS pour l'échantillon NbZrSi-P4). C'est pourquoi la section suivante se concentre sur ces systèmes en explorant des teneurs en éléments dopants plus élevées.

3 Effet de l'augmentation de la teneur en éléments dopants

Deux oxydes mixtes binaires Nb_2O_5-SiO_2 et ZrO_2-SiO_2 contenant respectivement 20%at. de Nb et de Zr et un oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2 contenant 10%at. de Nb de 10%at. de Zr sont comparés aux oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2, ZrO_2-SiO_2 et Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2 contenant 4,6 % d'éléments dopants.

3.1 Texture

A l'instar des autres oxydes mixtes, ces matériaux sont majoritairement mésoporeux, présentent de grandes surfaces spécifiques situées autour de 500 m^2/g et des volumes poreux situés autour de 1,3 cm^3/g (Table 51, Figure 105 et Figure 106). Pour les systèmes NbSi et NbZrSi, l'augmentation de la teneur en éléments dopants provoque la diminution de la surface spécifique mais aussi l'augmentation du volume poreux. Concernant le système ZrSi, l'augmentation de la teneur en élément dopant provoque l'augmentation de la surface spécifique et une diminution du volume poreux.

Table 51 : Propriétés texturales obtenues par physisorption d'azote pour les oxydes mixtes Nb20Si-P4, Zr20Si-P1 et Nb20ZrSi-P4

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. des.}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)	$\%S_\mu$
Nb20Si-P4	510	1,6	30	13	25	5
Zr20Si-P1	500	1,3	-	10	85	18
Nb20ZrSi-P4	450	1,2	25	9	140	27

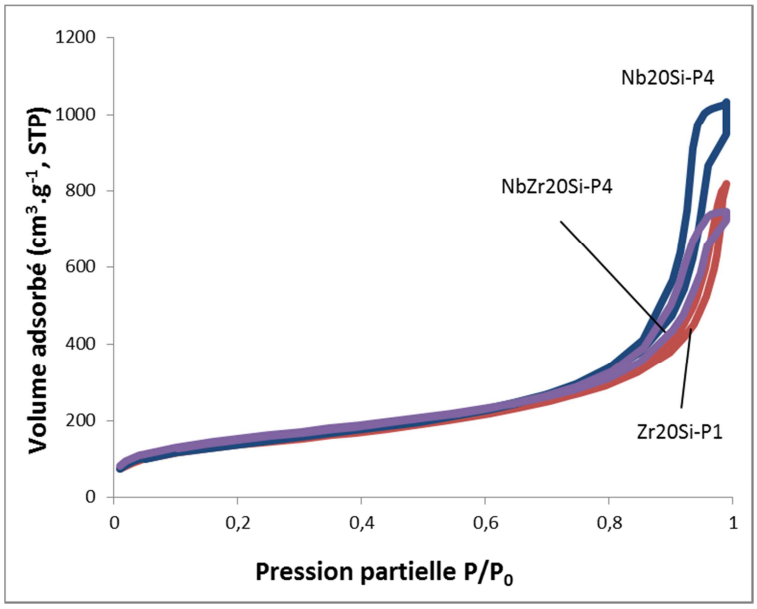

Figure 105: Isothermes de physisorption d'azote des oxydes mixtes Nb20Si-P4, Zr20Si-P1 et NbZr20Si-P4

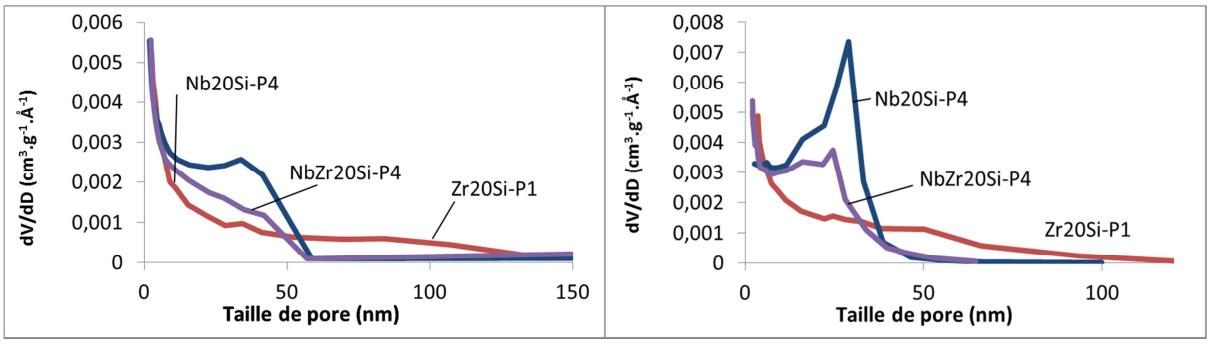

Figure 106: Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) des oxydes mixtes Nb20Si-P4, Zr20Si-P1 et NbZr20Si-P4

3.2 Composition

Les solides dopés à hauteur de 20%at. sont appauvris en éléments dopants en analyses ICP-AES (Table 52), notamment l'oxyde mixte ternaire. Ceci indique potentiellement une inhomogénéité au sein des matériaux. A l'instar de l'ensemble des autres oxydes mixtes synthétisés par SGNH, la surface analysée en XPS possède une teneur inférieure en élément dopants par rapport à la masse. Pour une haute teneur en Nb, l'appauvrissement de la surface est accentuée (25% pour l'échantillon NbSi-P4 contre 44% pour l'échantillon Nb20Si-P4) tandis que pour une haute teneur en Zr, l'appauvrissement en surface est réduite (40% pour l'échantillon ZrSi-P1 contre 24% pour l'échantillon Zr20Si-P1). Cela traduit le fait que pour ces deux mélanges binaires, les cinétiques d'étherolyse et de condensation varient considérablement avec les concentrations et la nature des précurseurs dans les milieux réactionnels. Pour les oxydes mixtes ternaires, l'appauvrissement de la surface est comparable quelle que soit la teneur (29% pour l'échantillon NbZrSi-P4 contre 26% pour l'échantillon NbZr20Si-P4).

Table 52 : Compositions attendues, analysées en XPS et en ICP-AES des oxydes mixtes Nb20Si-P4, Zr20Si-P1 et NbZr20Si-P4

Echantillon	%at. M attendue	%at. M ICP-AES	%at. M XPS	% diff XPS/ICP-AES
Nb20Si-P4	22,2	18,3 ± 0,4	12,4 ± 1,7	44
Zr20Si-P1	24,0	22,9 ± 0,5	17,4 ± 2,4	24
NbZr20Si-P4	Nb : 11,4 ; Zr : 11,4 22,8	Nb : 7,2 ; Zr : 8,4 15,6 ± 0,3	Nb : 5,3 ; Zr : 6,2 11,5 ± 1,6	26

3.3 Homogénéité

L'augmentation de la teneur en oxyde de métal ne modifie pas considérablement la morphologie des oxydes mixtes qui restent sous forme de nanograins agglomérés formant des particules de tailles variables (Figure 107). Pour les trois oxydes mixtes dopés à 20%at., des particules enrichies en éléments dopant de la dimension de quelques nanomètres aux contours flous sont visibles en MET et en MEBT. Les précurseurs de Nb et Zr ont probablement réagi plus rapidement que les précurseurs de Si créant des zones enrichies en élément dopant ainsi qu'un gradient de concentration en élément dopant entre la masse et la surface. L'homogénéité pourrait donc être améliorée en nivelant les vitesses des réactions des précurseurs *via* les stratégies évoquées dans les chapitres précédents.

Pour chacun des trois échantillons, la teneur en éléments dopants analysée en EDS sur plusieurs zones des matériaux (analyses semi-quantitatives zones de 10 à 50 nm de diamètre) est stable car les écarts-type sont faibles par rapport aux moyennes déterminées (Figure 108). Ces oxydes mixtes sont donc considérés comme possédant une homogénéité allant jusqu'à une échelle nanométrique.

Les éléments dopants sont toutefois dispersés dans la silice sous forme d'amas enrichis en Nb et Zr de dimensions nanométriques avec des contours non définis. Ces amas sont certainement composés de Nb_2O_5 pour les échantillons Nb20Si-P4 et NbZr20Si-P4, de ZrO_2 pour les échantillons Zr20Si-P1 et NbZr20Si-P4, voire d'oxyde mixte Nb_2O_5-Zr_2O_2 polymérique contenant des liaisons Nb-O-Zr pour l'oxyde mixte NbZr20Si-P4. A la frontière de ces amas se trouvent certainement des liaisons Nb-O-Si et Zr-O-Si avec une certaine probabilité (plus grande que pour l'échantillon ternaire dopé à hauteur de 4,6%at. M) de voir apparaître des liaisons Nb-O-Si-O-Zr. Cette multitude de configurations moléculaires peut donner lieu à une grande variété de combinaisons de sites actifs. Ces indications peuvent être confirmées par des analyses en ToF-SIMS par exemple mais n'ont pas été effectuées dans le cadre de cette thèse.

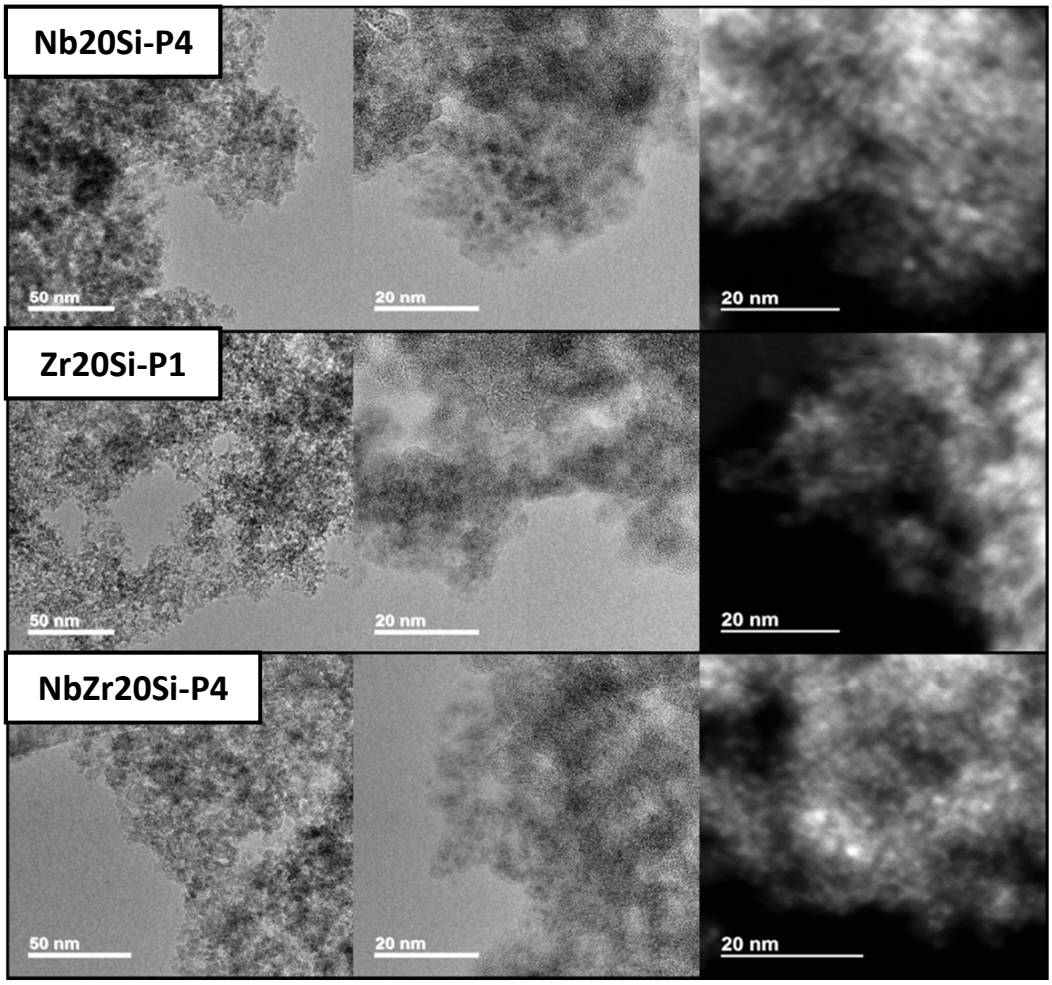

Figure 107 : Images obtenues par MET et MEBT des particules constituant les oxydes Nb20Si-P4, Zr20Si-P1 et NbZr20Si-P4

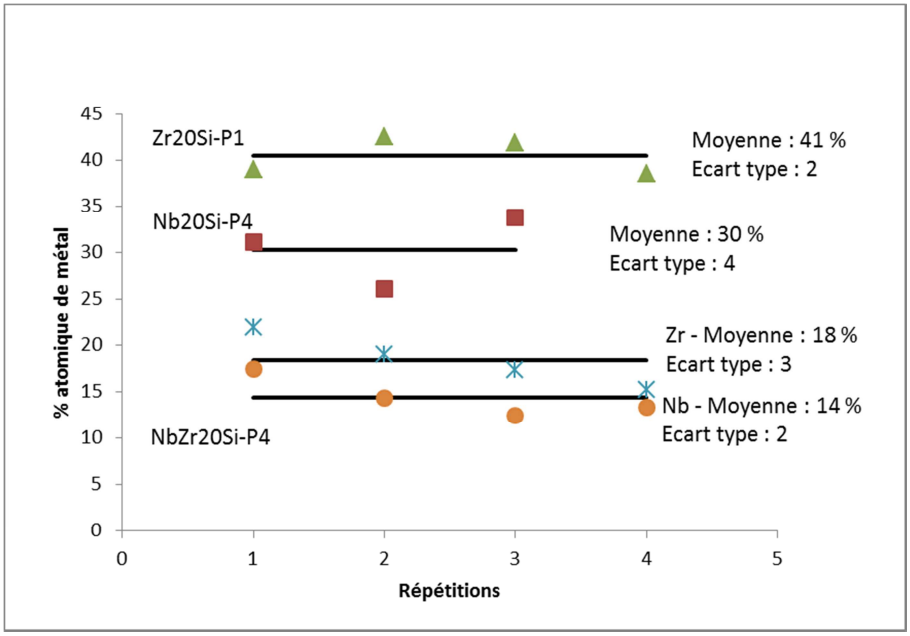

Figure 108 : Analyses semi-quantitative en EDS sur différentes zones des échantillons Nb20Si-P4, Zr20Si-P1 et NbZr20Si-P4

La comparaison en ATR-FTIR des oxydes mixtes binaires contenant 4,6 et 20 % at. en éléments dopants montre que les échantillons contenant une teneur supérieure en éléments dopants possèdent un plus grand nombre de liaisons Si-O-M, ce qui est cohérent avec le fait que ces derniers possèdent une teneur plus élevée d'éléments dopants en surface. En effet, la bande générée par la vibration d'élongation des liaisons Si-O, qui est la somme des ν_{as}Si-O(-H) et ν_{as}Si-O(-M), est décalée vers des nombres d'onde plus bas lorsque la teneur en élément dopant augmente (Figure 109). La fréquence de la vibration d'élongation ν_{as}Si-O-Si de l'oxyde mixte ZrO_2-SiO_2 diminue lorsque la teneur en Zr augmente, ce qui traduit un affaiblissement de la force des liaisons Si-O-Si. Mais la variation de teneur en Nb n'affecte pas la force des liaisons Si-O-Si des oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2 et Nb_2O_5- ZrO_2-SiO_2 de façon mesurable.

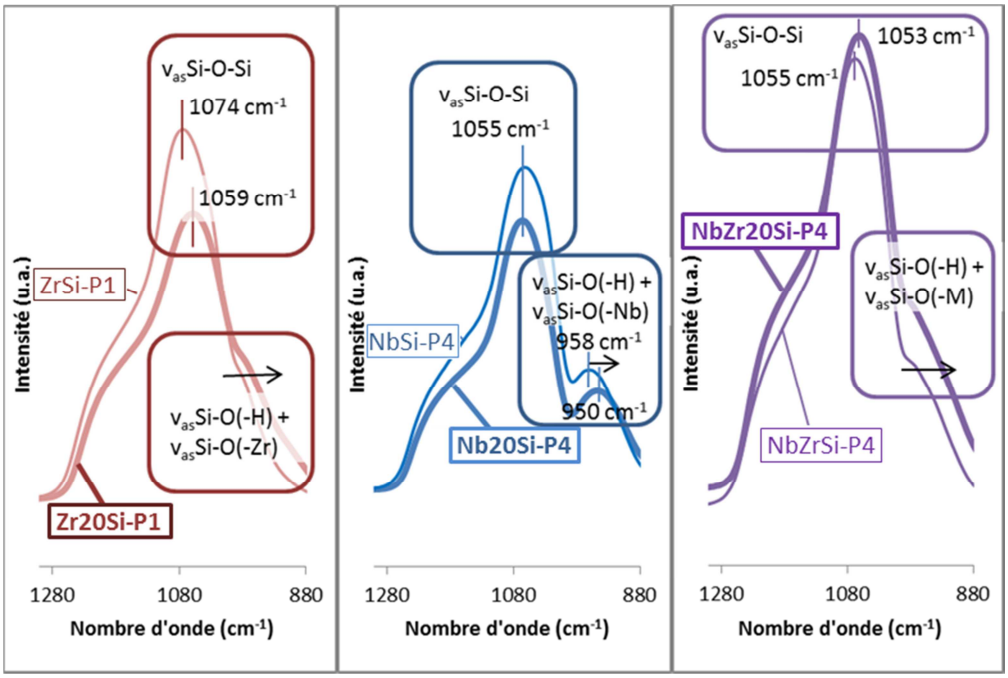

Figure 109 : Spectres obtenus par ATR-FTIR des oxydes mixtes ZrSi-P1, Zr20Si-P1, NbSi-P4, Nb20Si-P4, NbZrSi-P4 et NbZr20Si-P4 sur une gamme allant de 1300 à 880 cm^{-1}

3.4 Réactivité

3.4.1 TPD-NH_3

Pour l'oxyde mixte Nb20Si-P4, l'augmentation de Nb en surface s'accompagne de l'augmentation de la densité de sites acides de force plutôt faible, pour lesquels le NH_3 est désorbé entre 250 et 300°C (Figure 110), alors que pour l'oxyde mixte Zr20Si-P1, l'augmentation de Zr en surface s'accompagne d'une augmentation de sites acides de force plutôt moyenne voire forte pour lesquels le NH_3 est désorbé entre 300 et 500°C. Pour l'oxyde mixte ternaire, l'augmentation des teneurs en éléments dopants s'accompagne d'une augmentation de la densité de sites de forces faible et moyenne (Figure 110). Ces tendances sont prévisibles étant donné l'augmentation de la proportion de phases actives en surface.

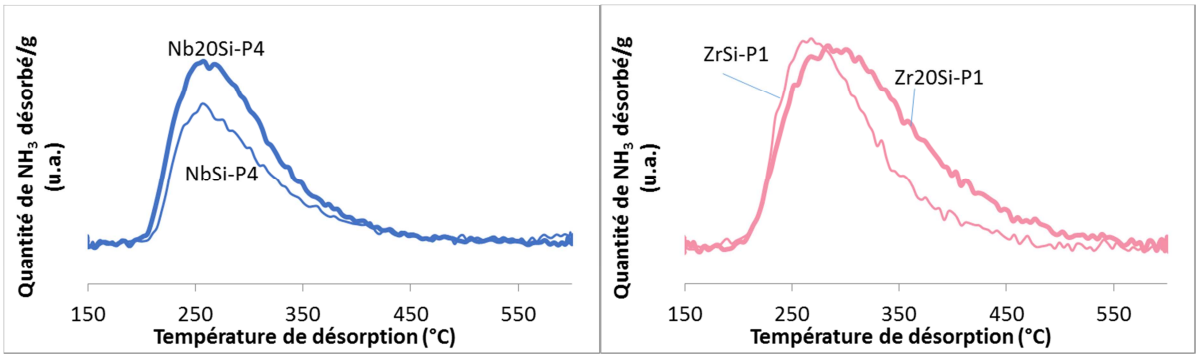

Figure 110 : Thermogrammes obtenus par TPD-NH_3 normalisés par la masse des oxydes mixtes NbSi-P4 et Nb20Si-P4 (à gauche), ZrSi-P1 et Zr20Si-P1 (à droite)

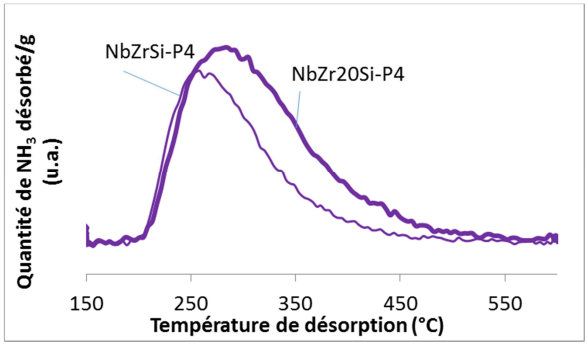

Figure 111 : Thermogrammes obtenus pas TPD-NH_3 normalisés par la masse des oxydes mixtes NbZrSi-P4 et NbZr20Si-P4

L'oxyde mixte NbZr20Si-P4 possède des densités massique et surfacique de sites acides plus élevées que les deux oxydes mixtes binaires, alors qu'il possède une teneur en métal inférieure à celle des oxydes binaires correspondants en surface (Figure 112). Cette observation révèle un potentiel effet de synergie qui permet d'augmenter le nombre et la force des sites acides dans le cas de l'association de ces éléments dans la silice par synthèse SGNH. Cette tendance se démarque de celle de l'oxyde mixte ternaire NbZrSi-P4 pour lequel la densité surfacique de sites acides sondés par le NH_3 est intermédiaire à celle des deux oxydes binaires correspondants. Pour une teneur de 20%at. en élément dopant, le mélange intime de ces trois oxydes génère une promotion des sites acides qui n'est pas observable pour un dopage à 4,6 %at.

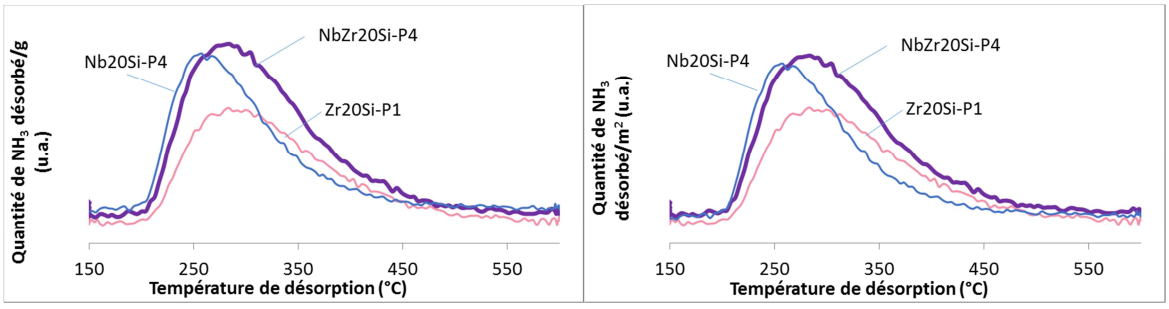

Figure 112 : Thermogrammes par TPD-NH_3 normalisés par la masse (à gauche) et par la surface spécifique (à droite) des oxydes mixtes Nb20Si-P4, Zr20Si-P1 et NbZr20Si-P4

3.4.2 CO-FTIR

Les densités massique et surfacique des sites acides de Lewis sondés par le CO sont supérieures pour les oxydes mixtes dopés à hauteur de 20%at. par rapport à ceux dopés à hauteur de 4,6 %, ce qui est en accord avec les analyses en TPD-NH_3.

Pour les trois oxydes mixtes, les densités de sites acides de Lewis massique et surfacique augmentent avec la teneur en élément dopant (Table 53). De plus, comme pour l'échantillon NbZrSi-P4, les densités massique et surfacique des sites acides de Lewis de l'échantillon NbZr20Si-P4 sont supérieures à la moyenne des densités des oxydes binaires correspondants, confirmant l'effet de synergie du mélange observé par TPD-NH_3.

Les densités surfaciques des sites acides de Lewis normalisées par le %at. M en surface sont inférieures pour les échantillons Zr20Si-P1 et NbZr20Si-P4 par rapport aux oxydes mixtes dopés à hauteur de 4 ,6%at. Ce phénomène est probablement dû au fait que dans le cas de hautes teneurs, les éléments dopants sont moins bien dispersés dans la silice (nanoparticules enrichies en Nb et Zr). Une moindre proportion d'élément dopant serait engagée dans une liaison Si-O-M. Ces liaisons sont considérées comme générant de l'acidité supplémentaire dans les oxydes mixtes par rapport aux oxydes purs. Une augmentation du degré d'homogénéité des oxydes mixtes dopés à 20%at. M peut donc permettre d'augmenter la densité et de modifier la nature des sites acide de ces matériaux.

Table 53 : Densités de sites acides de Lewis déterminées par CO-FTIR des oxydes mixtes NbSi-P4, ZrSi-P1, NbZrSi-P4, Nb20Si-P4, Zr20Si-P1 et NbZr20Si-P4

	Densité massique de sites acides de Lewis (Aire bande CO-FTIR/g)	**Densité surfacique de sites acides de Lewis (Aire bande CO-FTIR /$m^2.10^{-3}$)**	**Densité surfacique de sites acides de Lewis normalisée par le %at. M en XPS (Aire bande CO-FTIR /m^2/% at. M.10^{-3})**
NbSi-P4	40	47	14
Nb20Si-P4	105	206	17
ZrSi-P1	58	141	52
Zr20Si-P1	123	246	14
NbZrSi-P4	150	231	72
NbZr20Si-P4	124	**276**	**24**

3.4.3 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone

3.4.3.1 Augmentation de la teneur en élément dopant

Lorsque la teneur en Nb augmente, le rendement en déshydratation évolue peu tandis que le rendement en transfert d'hydrogène augmente (Figure 113). L'augmentation de Nb apporte des sites acides de Lewis et/ou paires acide-base supplémentaires qui catalysent les réactions de

déshydratation et de transfert de d'hydrogène. Or, la surface spécifique très élevée de l'échantillon NbSi-P4 permet à ce dernier d'avoir des performances catalytiques très proches de l'oxyde mixte contenant 20%at. de Nb.

En augmentant la teneur en élément dopant des systèmes ZrSi et NbZrSi, les rendements en déshydratation augmentent, indiquant l'apparition des nouveaux sites acides de Lewis et/ou de Brønsted. Le rendement en transfert d'hydrogène augmente également, ce qui indique l'apparition de nouveaux sites acides de Lewis et/ou de paires acide-base. L'augmentation de l'acidité avec la teneur en éléments dopants est toutefois plus marquée pour le système ZrSi.

Dans le cas d'une normalisation des rendements par la surface, les tendances restent les mêmes, bien que les solides NbSi-P4 et NbZrSi-P4 aient des surfaces spécifiques particulièrement élevées qui rapprochent leurs performances catalytiques des formulations contenant une teneur supérieure en éléments dopants.

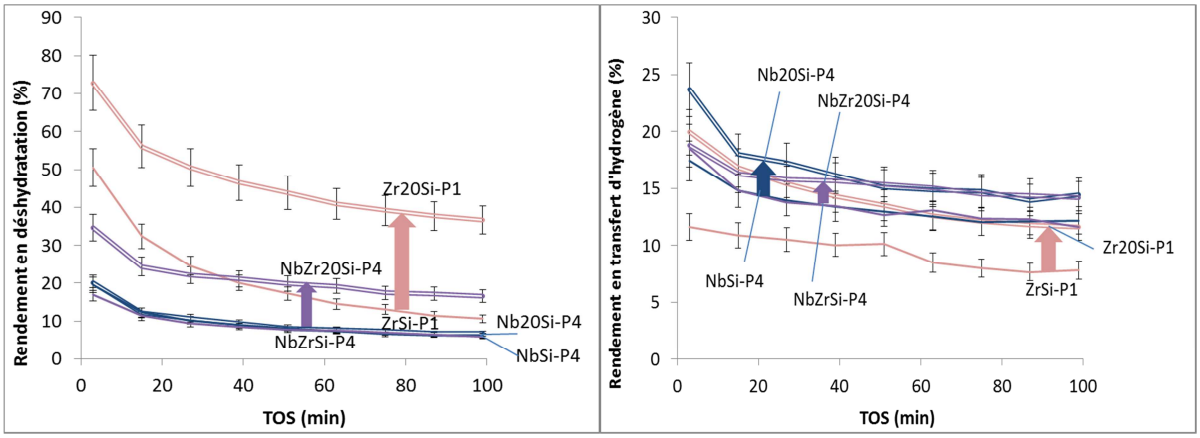

Figure 113 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse des oxydes mixtes NbSi-P4, Nb20Si-P4, ZrSi-P1, Zr20Si-P1, NbZr2Si-P4 et NbZr20Si-P4

3.4.3.2 Comportement de l'oxyde mixte ternaire

Concernant le transfert d'hydrogène, les rendements sont très proches pour tous les solides, ce qui ne permet pas de dégager de tendance.

Pour le solide ternaire, bien que la densité massique des sites acides mesurée *via* les molécules sondes soit supérieure à la moyenne de celles des oxydes mixtes binaires, les rendements catalytiques restent globalement intermédiaires voire inférieurs à ceux des deux oxydes mixtes binaires. Les sites acides générés par le mélange intime de l'oxyde mixte ternaire par méthode SGNH, sondés par le CO et le NH_3, ne sont pas actifs en conditions catalytiques. Les hypothèses citées précédemment peuvent expliquer ce phénomène.

Dans le cas d'une normalisation des rendements par la surface, les tendances restent les mêmes car les surfaces spécifiques sont très proches.

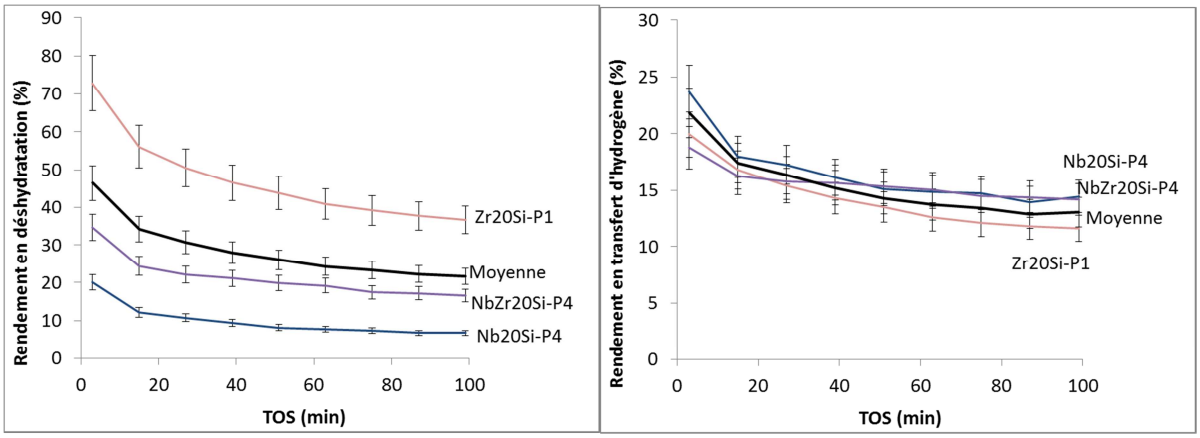

Figure 114 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) normalisés par la masse du mélange cyclopentanol/cyclohexanone des oxydes mixtes Nb20Si, Zr20Si, NbZr20Si et NbZr20Si-mm, T° de test : 200°C, temps de contact : 0,0046 h

3.5 Conclusions sur l'effet de l'augmentation de la teneur en éléments dopants

Pour les trois oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2, ZrO_2-SiO_2, et Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2, l'augmentation de la teneur en élément dopant de 4,6 à 20%at. provoque l'apparition de nanoparticules d'environ 1 à 3 nm enrichies en éléments dopants au sein du réseau silicique. Elle s'accompagne d'une promotion de l'acidité des trois solides mesurée à l'aide des molécules sonde CO et NH_3 ainsi que *via* la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone. L'augmentation de la teneur en Zr s'accompagne de l'augmentation de la densité de sites acides de force moyenne et du rendement en déshydratation ainsi qu'en transfert d'hydrogène. L'augmentation de la teneur en Nb s'accompagne de l'augmentation de la densité de sites acides de force faible et du rendement en transfert d'hydrogène mais aussi très faiblement du rendement en déshydratation.

Concernant l'oxyde mixte ternaire dopé à hauteur de 20%at. la densité de sites acides sondés par le CO et NH_3 augmente nettement par rapport à la moyenne de celle des oxydes mixtes binaires. Cependant les rendements en déshydratation et en transfert d'hydrogène ne sont pas améliorés par rapport à la moyenne du rendement des oxydes mixtes binaires correspondants. Cette même tendance a été observée à propos des oxydes mixtes dopés à hauteur de 4,6%at. et les mêmes hypothèses peuvent être appliquées pour les justifier.

4 Evolution des matériaux en conditions hydrothermales en phase gaz

Dans cette section, les solides NbSi-P4-THG, WSi-P1-THG, TiSi-P1-THG, ZrSi-P1-THG, NbWSi-P4-THG, NbTiSi-P4-THG, NbZrSi-P4-THG, Nb20Si-P4-THG, Zr20Si-THG et NbZr20Si-P4-THG sont évalués en termes de texture et *via* la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone et comparés aux échantillons n'ayant pas subi de THG. De plus, chaque oxyde mixte ternaire est comparé aux oxydes mixtes binaires afin de mettre en évidence un éventuel effet de synergie au sein des oxydes mixtes ternaires. Pour finir, les échantillons NbSi-P4-THG et ZrSi-P1-THG ont été analysés en XPS afin de voir l'évolution de la composition de surface après traitement hydrothermal.

4.1 Texture

La Table 54 montre l'évolution des surfaces spécifiques des solides après traitement hydrothermal. Globalement, les textures des oxydes mixtes binaires contenant 4,6%at. d'éléments dopants évoluent alors que les textures des oxydes mixtes ternaires correspondants restent stables. L'ensemble des surfaces spécifiques restent néanmoins très élevées.

Concernant les échantillons NbSi-P4 et WSi-P1, la légère perte de surface spécifique est accompagnée d'une disparition de quelques mésopores (Figure 115).

Un effet de synergie est observé pour les trois oxydes mixtes NbWSi-P4, NbTiSi-P4 et NbZrSi-P4 au niveau de la stabilité de la texture lors du THG**.** Cette observation rejoint l'idée décrite par Jin *et al.* [3] mais aussi par Lecarpentier *et al.* [36] selon laquelle l'association de plusieurs oxydes de métaux est susceptible d'améliorer la stabilité hydrothermale des solides. Le dopage de la silice par des éléments de différentes natures par SGNH permet certainement de prévenir les réactions d'hydrolyse qui rompent les liaisons Si-O-Si et modifient les matériaux.

Après traitement hydrothermal, la texture des oxydes mixtes binaires contenant 20%at. d'éléments dopants reste également stable. Ceci indique qu'une augmentation de la teneur en élément dopant de 4,6 à 20 %at. de Zr ou de Nb dans la silice permet également d'améliorer la stabilité texturale en conditions hydrothermales. Ceci concorde avec les résultats de Xiong *et al.* [4] qui reportent que plus la teneur de Nb dans la silice est haute, plus la stabilité hydrothermale du matériau est élevée.

Notons toutefois que, durant le THG, la porosité de l'échantillon ZrSi-P1 évolue vers une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux. La Figure 116 montre qu'une petite mésoporosité mais surtout des pores d'un diamètre allant de 30 à 100 nm apparaissent durant le traitement hydrothermal. Un tel traitement est donc à envisager pour faire évoluer la texture de tels matériaux.

Paradoxalement, la texture de l'oxyde mixte ternaire NbZr20Si-P4 évolue de façon comparable à l'échantillon ZrSi-P1 lors du THG. Une population de mésopores présentant des tailles de pores de l'ordre de 25 nm à l'adsorption et à la désorption est générée durant le traitement hydrothermal, ce qui a pour effet d'augmenter la surface spécifique et le volume poreux (Figure 117).

Table 54 : Evolution des propriétés texturales avant et après traitement hydrothermal

Echantillons	S_{BET} (m^2/g)	S_{BET} (m^2/g) après THG	***% évolution S_{BET}***
NbSi-P4	850	670	***-21***
WSi-P1	620	500	***-19***
TiSi-P1	570	-	**-**
ZrSi-P1	410	500	***+22***
NbWSi-P4	660	670	***+2***
NbTiSi-P4	610	600	***-2***
NbZrSi-P4	650	620	***-5***
Nb20Si-P4	510	530	***+4***
Zr20Si-P1	500	460	***-8***
NbZr20Si-P4	450	680	***+51***

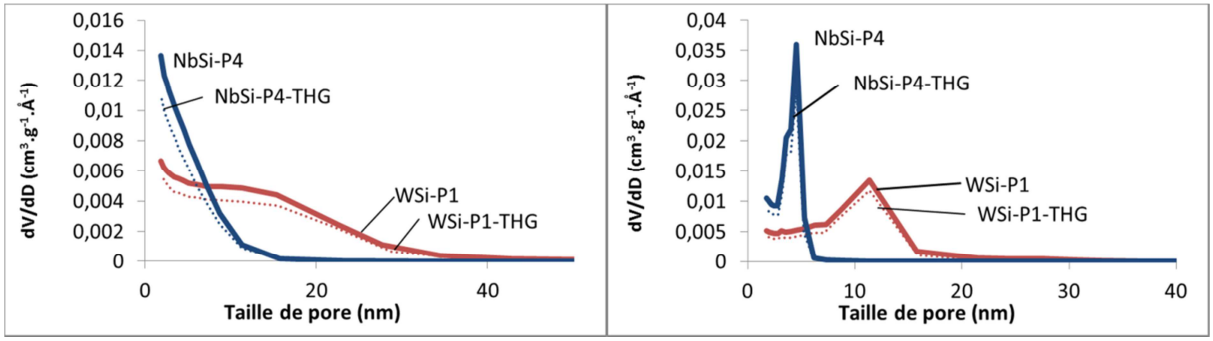

Figure 115 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) des oxydes mixtes NbSi-P4, NbSi-P4-THG, WSi-P1 et WSi-P1-THG

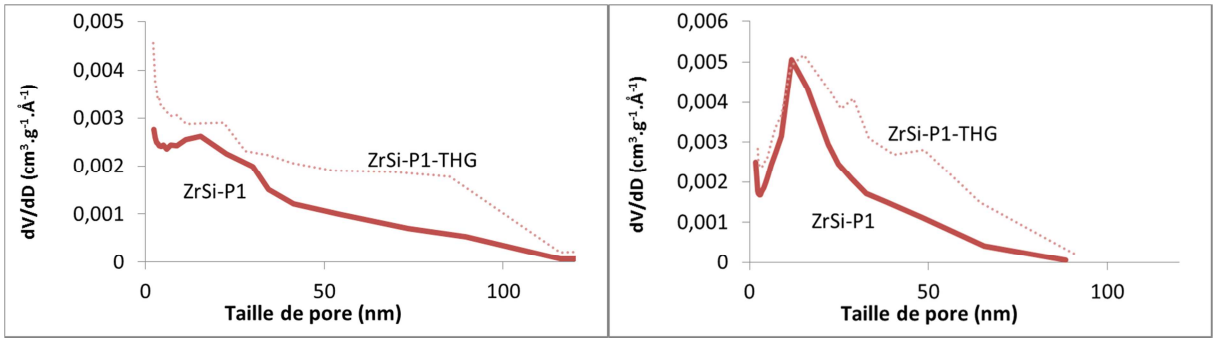

Figure 116 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) des oxydes mixtes ZrSi-P1 et ZrSi-P1-THG

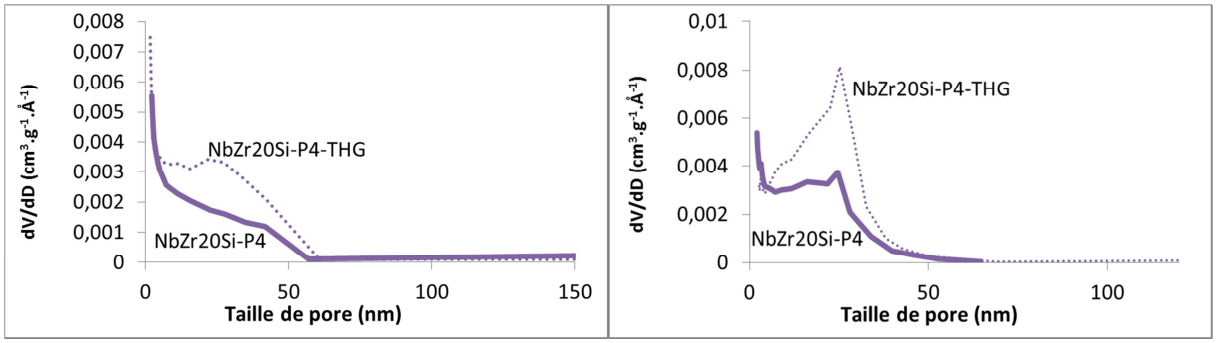

Figure 117 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (à gauche) et à la désorption (à droite) des oxydes mixtes NbZr20Si-P4 et NbZr20Si-P4-THG

4.2 Teneur en surface

Après THG, la surface analysée en XPS n'est pas appauvrie en éléments dopants pour les échantillons NbSi-P4 et ZrSi-P1 par d'éventuels phénomènes de lixiviation ou de migration des éléments dopants vers le cœur des matériaux (Table 55). Il convient de vérifier ces données pour les autres échantillons considérés dans ce chapitre.

Table 55 : Compositions analysées en ICP-AES et en XPS des oxydes mixtes NbSi-P4 et ZrSi-P1 avant et après THG

Echantillon	%at. M ICP-AES	%at. M. XPS	%at. M XPS après THG
NbSi-P4	4,4 ± 0,1	3,3 ± 0,5	3,3 ± 0,5
ZrSi-P1	3,3 ± 0,1	2,9 ± 0,4	3,0 ± 0,4

4.3 Réactivité

4.3.1 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-WO_3-SiO_2 et binaires correspondants dopés à 4,6%at.

Après THG de l'échantillon NbSi-P4, le rendement en transfert d'hydrogène (réaction catalysée sur des sites acides de Lewis et/ou des paires acide-base) diminue et le rendement en déshydratation (réaction catalysée sur des sites acides de Lewis et/ou de Brønsted) augmente alors que la surface spécifique du solide diminue (Figure 118). Ces résultats suggèrent qu'une partie des sites acides de Lewis est hydratée pour donner lieu à des sites acides de Brønsted lors du traitement hydrothermal. Cette hypothèse est corroborée par plusieurs exemples de la littérature [101, 114, 130].

L'échantillon WSi-P1 perd plus de la moitié de son activité en déshydratation (Figure 118). Il ne s'agit pas uniquement d'un effet de la texture, car elle est affectée dans une moindre proportion, à hauteur de 20%at. (Table 35). Il perd également toute son activité en transfert d'hydrogène. Les sites actifs ont été désactivés lors du THG. Pour expliquer cela, la migration ou la lixiviation du W peut être considérés. Il conviendrait donc d'analyser ce solide en XPS afin de vérifier si la surface est appauvrie en W. Il est également probable que les sites actifs Si-O-W ou à base d'oxyde de tungstène (sur les nanoparticules) aient été hydrolysés, ce qui a provoqué leur désactivation. Il conviendrait d'analyser cet échantillon par MET pour constater un éventuel frittage du matériau. Concernant l'échantillon NbSi-P4, il est possible que ces phénomènes de dégradation du matériau en conditions hydrothermales participent à la diminution du rendement en déshydratation.

Pour l'échantillon NbWSi-P4 le rendement en déshydratation reste inchangé tandis que le rendement en transfert d'hydrogène diminue. Il semble qu'une partie des sites acides de Lewis liée à la présence de Nb soit transformée en sites acides de Brønsted après traitement hydrothermal, ce qui compense la désactivation des sites acides issus du W. Il est également possible que la présence de Nb prévienne en partie la migration ou la modification des composés tungstiques actifs en surface. Un effet de synergie de mélange par synthèse SGNH permet de conserver le rendement en déshydratation après THG de l'oxyde mixte NbWSi-P4.

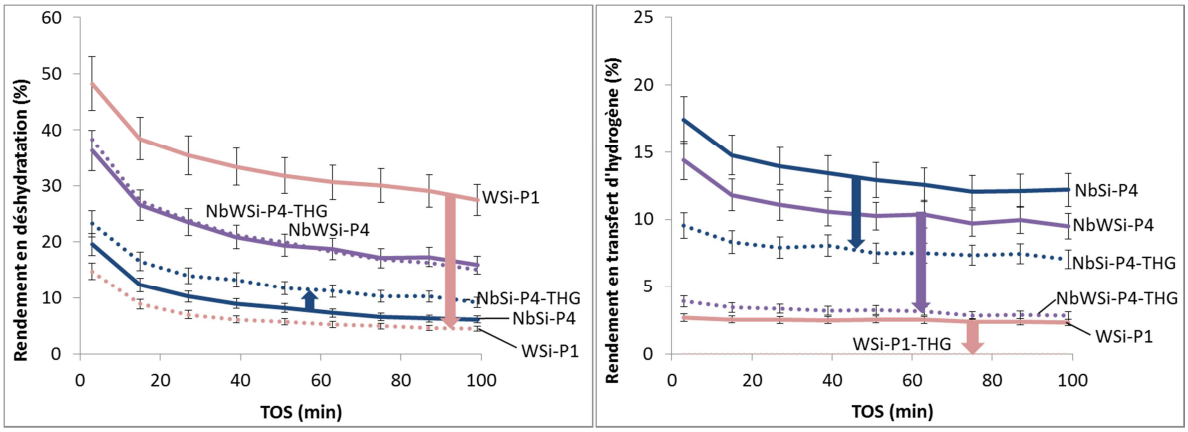

Figure 118 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse des oxydes mixtes NbSi-P4, WSi-P1, NbWSi-P4 avant et après THG

4.3.2 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-TiO_2-SiO_2 et binaires correspondants dopés à 4,6%at.

Pour les deux oxydes mixtes NbSi-P4 et NbTiSi-P4, les rendements en déshydratation augmentent tandis que les rendements en transfert d'hydrogène diminuent après THG (tendances à isosurface comparables aux tendances à isomasse). Pour les deux solides, une partie des sites acides de Lewis est vraisemblablement convertie en sites acides de Brønsted en conditions hydrothermales. La variation des rendements est moins marquée pour l'oxyde mixte ternaire, qui se comporte comme un oxyde mixte binaire de Nb_2O_5-SiO_2 contenant moins de Nb en surface que l'échantillon NbSi-P4. Cet oxyde mixte ternaire ne montre pas d'effet de synergie en termes de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone après THG. Etant donné que l'échantillon TiSi-P1 est inactif en test catalytique, l'échantillon TiSi-P1-THG n'a pas été caractérisé via cette analyse.

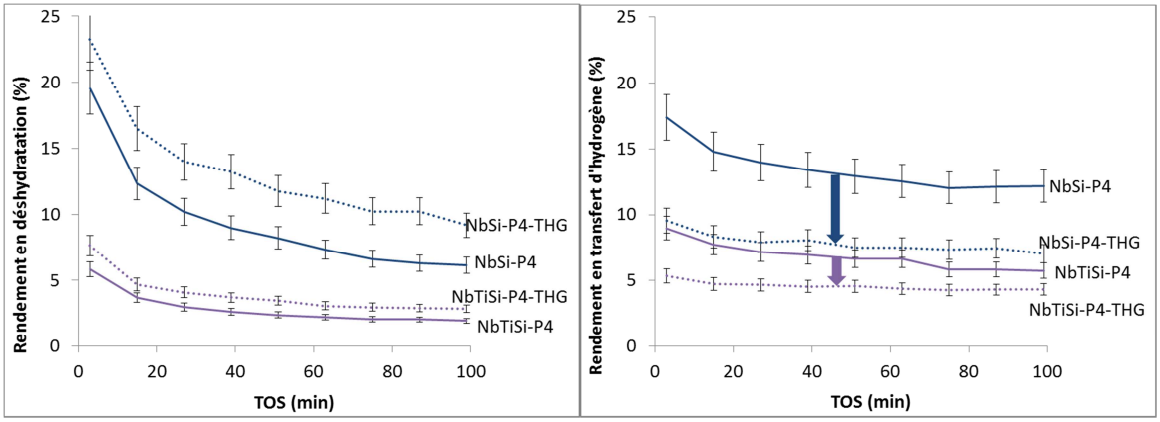

Figure 119 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse des oxydes mixtes NbSi-P4, NbTiSi-P4 avant et après THG

4.3.3 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2 et binaires correspondants dopés à 4,6%at.

L'oxyde mixte ZrSi-P1 catalyse les réactions de déshydratation et de transfert d'hydrogène avec des rendements plus faibles alors que la surface spécifique augmente lors du traitement hydrothermal : les sites acides de cet oxyde mixte sont significativement désactivés en conditions hydrothermales. Comme pour les autres oxydes mixtes, les solides contenant du Nb gagnent en rendement de déshydratation et perdent en rendement de transfert d'hydrogène. Notons toutefois que l'oxyde mixte ternaire NbZrSi-P4 se comporte de façon très intéressante : à isosurface, le rendement en

déshydratation augmente de façon plus significative que pour l'échantillon NbSi-P4 et le rendement en transfert d'hydrogène diminue de façon similaire à l'échantillon NbSi-P4. Ceci est certainement dû au fait que la surface spécifique de l'échantillon NbZrSi-P4 possède une plus grande densité de sites acides de Lewis que l'échantillon NbSi-P4 (mesurée par CO-FTIR) susceptibles de s'hydrater pour donner lieu à un site acide de Brønsted. De plus, la surface de l'oxyde mixte ternaire reste stable par rapport à l'oxyde mixte binaire, ce qui accentue la promotion de l'acidité après THG. Un effet de synergie associant la réactivité et la stabilité texturale améliore les performances de l'oxyde mixte ternaire par rapport aux binaires correspondants en conditions hydrothermales.

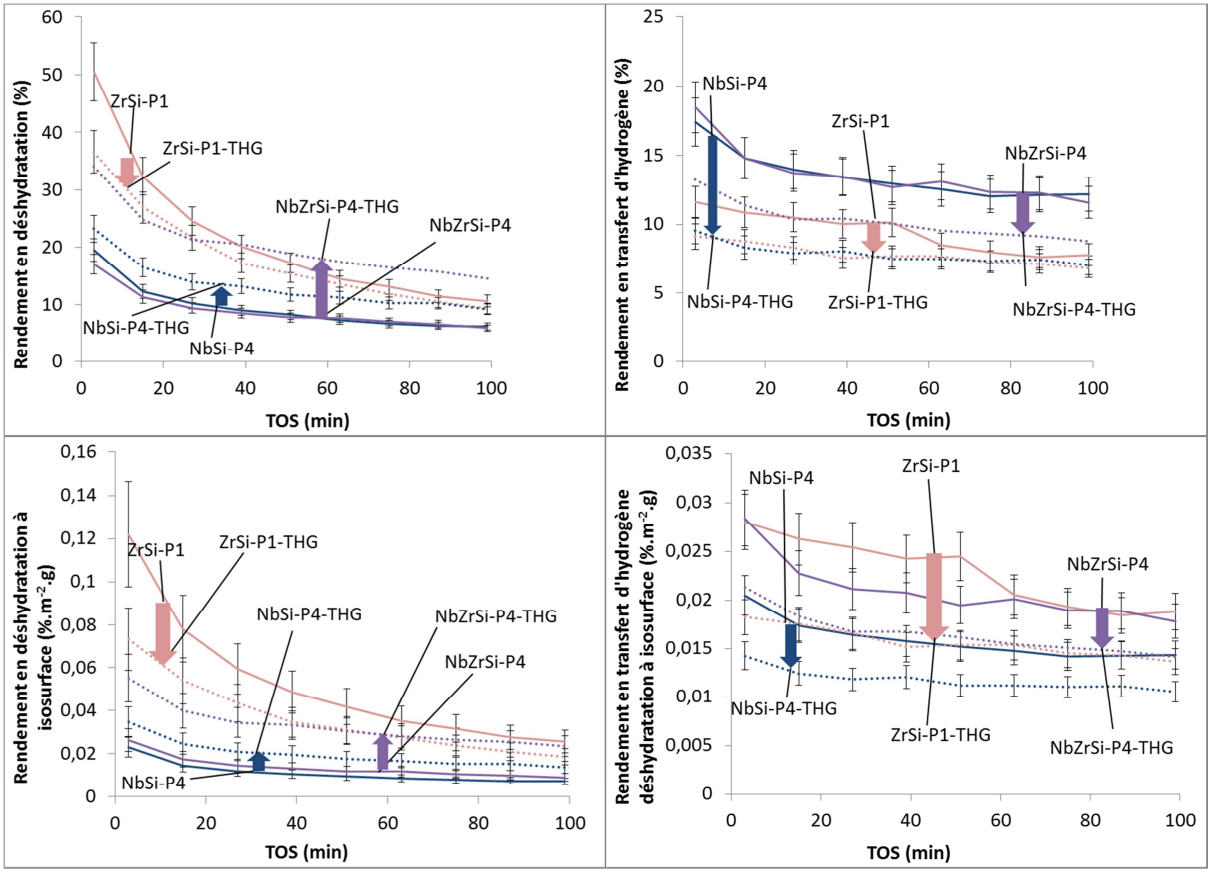

Figure 120 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse (au-dessus) et à isosurface (en-dessous) des oxydes mixtes NbSi-P4, ZrSi-P1 et NbZrSi-P4 avant et après THG

4.3.4 Oxyde mixte ternaire Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2 et binaires correspondants dopés à 20%at.

Pour les trois solides, les rendements en déshydratation augmentent après THG (Figure 121). Par unité de surface, les rendements en transfert d'hydrogène diminuent pour les trois oxydes mixtes binaires, ce qui suggère que certains sites acides de Lewis sont hydratés en sites acides de Brønsted durant le THG (phénomène non observé pour l'échantillon ZrSi-P1). Concernant l'oxyde mixte ternaire, le rendement en transfert d'hydrogène par unité de masse reste stable, la perte des sites acides de Lewis est compensée par l'augmentation de la surface spécifique.

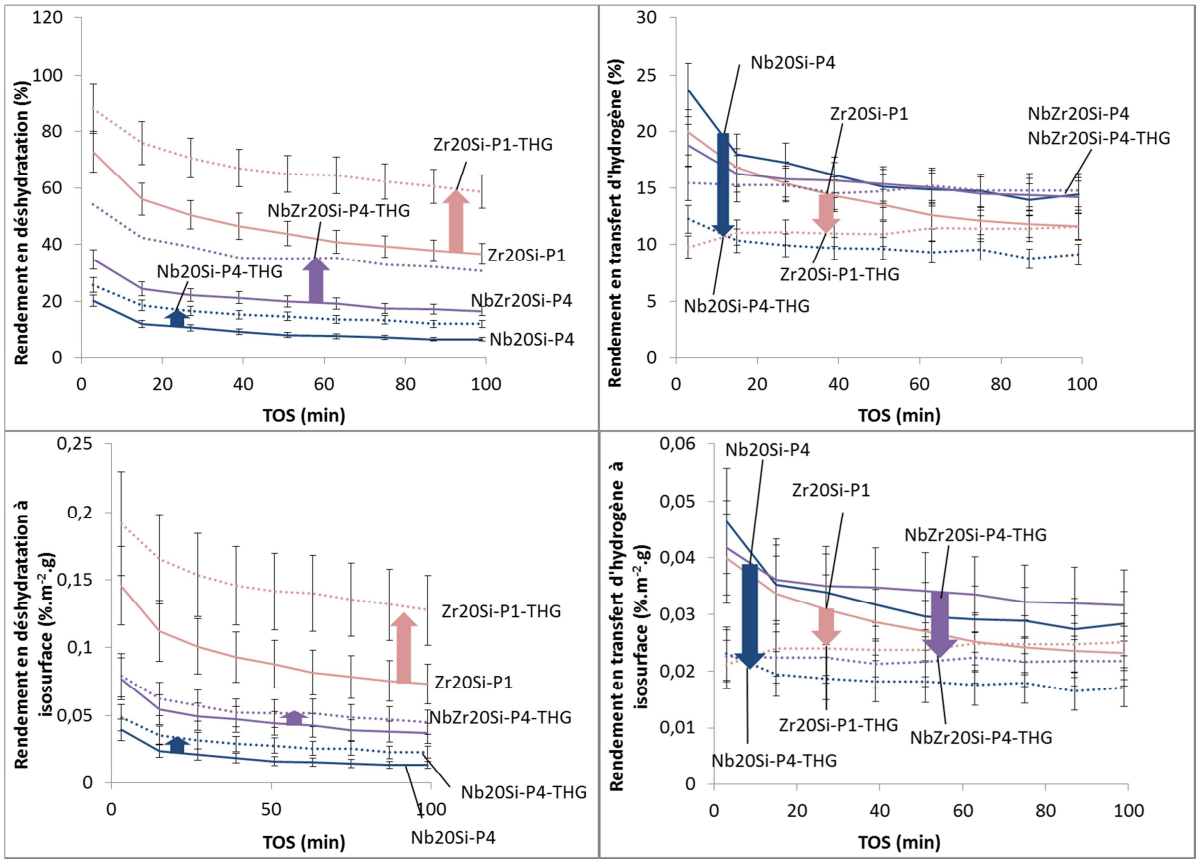

Figure 121 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) pour la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à isomasse (au-dessus) et à isosurface (en-dessous) des oxydes mixtes Nb20Si-P4, Zr20Si-P1 et NbZr20Si-P4 avant et après THG, T° de test : 200°C, temps de contact : 0,0046 h

4.4 Conclusions sur l'évolution des matériaux en conditions hydrothermales en phase gaz

L'ensemble des solides étudiés conserve globalement de grandes surfaces spécifiques ainsi qu'une mésoporosité dominante après THG. De plus, les compositions de surface des solides NbSi-P4 et WSi-P1 ne sont pas modifiées ce qui montre une certaine stabilité de ces matériaux dans ces conditions. Les échantillons WSi-P1 et NbSi-P4 perdent cependant une partie de leur porosité, tandis que les échantillons ZrSi-P1 et NbZr20Si-P4 gagnent en surface spécifique et en volume poreux. Les oxydes mixtes ternaires dopés à hauteur de 4,6%at. et les oxydes mixtes binaires dopés à hauteur de 20%at. conservent une texture intacte après traitement hydrothermal.

Les matériaux contenant du Nb (NbSi-P4, NbWSi-P4, NbTiSi-P4, NbZrSi-P4, Nb20Si-P4 et NbZr20Si-P4) suivent la tendance suivante : après THG, le solide catalyse la réaction de déshydratation avec un rendement plus élevé et la réaction de transfert d'hydrogène avec un rendement plus faible (Figure 122). Comme décrit dans la littérature [101, 114, 130], il semble qu'au contact de l'eau, les sites acides de Lewis de l'oxyde de Nb s'hydratent pour donner lieu à des sites acides de Brønsted, voire à des ions oxoniums très acides. Le THG permet donc de modifier la nature des sites acides en surface des solides contenant du Nb.

Notons que les solides **NbZrSi-P4** et **NbZr20Si-P4** ont des **rendements en déshydratation qui augmentent fortement** (respectivement 99 et 55 %) et des **rendements en transfert d'hydrogène**

qui diminuent faiblement (respectivement 30 et 20 %) par rapport aux autres solides. Ils sont potentiellement prometteurs pour des conversions catalytiques en conditions hydrothermales en phase gaz.

Un comportement similaire de promotion de sites acides qui catalysent la réaction de déshydratation a été observé pour le système NbSi dans le Chapitre 4. Nous avons fait l'hypothèse que dans le cas d'un lavage et d'une calcination du gel humide en atmosphère ambiante, le solide a été hydraté, ce qui a provoqué cette promotion de l'acidité.

L'échantillon Zr20Si-P1 contenant 20%at. Zr suit également cette tendance, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon ZrSi-P1 contenant 4,6%at. Zr. Il est possible que les nanoparticules enrichies en zircone qui apparaissent en surface de l'oxyde mixte dopé à 20%at. s'hydratent suivant la même tendance que l'oxyde de Nb. Cette hypothèse reste à vérifier. Pour cela, il conviendrait d'analyser la surface hydratée *via* une méthode qui ne passe pas par un dégazage, qui risquerait de déshydrater le solide. L'analyse à l'aide de molécules sondes n'est donc pas adaptée. Des analyses en IR ou de spectroscopie Raman dans une atmosphère contenant une humidité contrôlée peuvent apporter des réponses, à condition de visualiser des sites acides de Lewis Zr=O et des sites acides de Brønsted Zr-OH.

Pour les autres oxydes mixtes binaires, les réactivités en conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone diminuent après THG. Les sites acides mis en jeu dans les réactions catalytiques ont probablement été détériorées par hydrolyse ou par frittage.

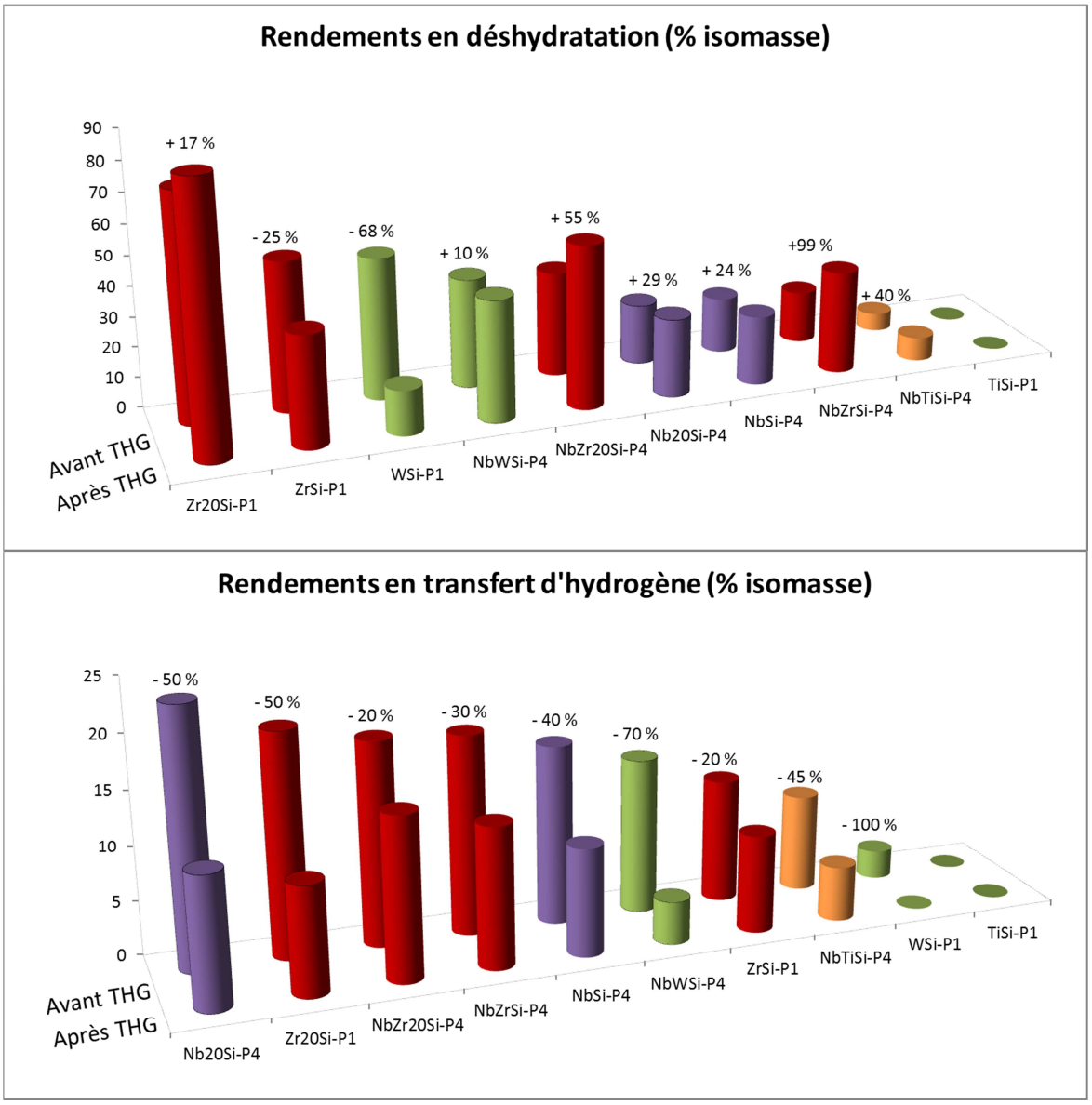

Figure 122 : Evolution de la réactivité des oxydes mixtes d'intérêt synthétisés par SGNH avant et après traitement hydrothermale en phase gaz (THG) dans le cadre de la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à TOS = 3 min

5 Conclusions et perspectives

Des oxydes mixtes binaires et ternaires inédits de silice dopée avec du Nb et un autre métal de transition (W, Ti, Zr) contenant 4,6 et 20%at. en éléments dopants ont été synthétisés par la voie SGNH. Ils sont majoritairement mésoporeux avec de grandes surfaces spécifiques allant de 400 à 800 m^2/g sans faire appel à l'utilisation de surfactants ou à un séchage supercritique.

5.1 Propriétés spécifiques résultant de la synthèse d'oxydes mixtes ternaires par SGNH

Le premier objectif de ce chapitre est d'évaluer si la méthode SGNH permet de mettre au point des oxydes mixtes ternaires présentant une homogénéité allant jusqu'à une échelle nanométrique, voire

atomique, et de mettre en évidence d'éventuelles propriétés spécifiques de ces oxydes mixtes ternaires par rapport aux oxydes mixtes binaires correspondants.

Les **degrés d'homogénéité des oxydes ternaires sont proches de ceux des oxydes mixtes binaires correspondants**. Il conviendrait cependant d'analyser les oxydes mixtes ternaires MET-EDS, voire de compléter les analyses de l'homogénéité à l'aide d'autres méthodes de caractérisation citées dans l'étude bibliographique (p.21) afin de décrire ces solides complexes avec précision.

Concernant la **réactivité** de surface, pour chaque oxyde mixte ternaire (dopé à hauteur de 4,6 et 20%at.), **une promotion de l'acidité est observée par rapport aux oxydes mixtes binaires**. Cette promotion d'acidité est essentiellement mesurée à l'aide des molécules sondes (CO, NH_3) mais ne se traduit pas systématiquement par une amélioration significative des rendements en déshydratation et en transfert d'hydrogène dans le cas de la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone. L'atmosphère dans laquelle se trouvent les sites acides de ces matériaux ayant potentiellement une forte influence sur leur nature et leur force, il conviendrait donc d'approfondir la compréhension de ces phénomènes en caractérisant l'acidité dans différentes atmosphères (anhydres, avec un taux d'humidité contrôlée, etc.). Des analyses à l'aide de molécules sondes de différentes tailles, forces et natures, mais aussi l'évaluation de ces catalyseurs avec d'autres réactions catalytiques peuvent également affiner la compréhension de ces matériaux prometteurs et comprendre l'origine et la nature des sites acides « supplémentaires » générés au sein des oxydes mixtes binaires.

Enfin, les oxydes mixtes ternaires possèdent une **meilleure tenue texturale en conditions hydrothermales que les oxydes mixtes binaires correspondants**.

5.2 Effet de l'augmentation de la teneur en éléments dopants

Le deuxième objectif vise à explorer l'impact de l'augmentation des teneurs en éléments dopants des systèmes NbSi, ZrSi et NbZrSi sur les propriétés des matériaux.

Pour les trois oxydes mixtes, l'augmentation de la teneur en élément dopant de 4,6 à 20%at. s'accompagne de façon prévisible d'une augmentation de la quantité de liaisons Si-O-M en surface, mais provoque l'**apparition de nanoparticules d'environ 1 à 3 nm** enrichies en éléments dopants réparties de façon uniforme au sein du réseau silicique. Les trois solides présentent néanmoins un degré d'homogénéité allant jusqu'à une échelle nanométrique.

L'augmentation de la teneur en éléments dopants s'accompagne également de **la promotion de l'acidité**.

Les tendances suivantes méritent d'être soulignées :

- l'**augmentation de la teneur en Nb** s'accompagne d'une **promotion de sites acides de force faible** (NH_3 désorbé entre 200 et 350°C) et **améliore essentiellement le rendement en transfert d'hydrogène**,

- l'**augmentation de la teneur en Zr** s'accompagne d'une **promotion de sites acides de force moyenne** (NH_3 désorbé entre 300 et 500°C) et **améliore les rendements en déshydratation et en transfert d'hydrogène**.

Il conviendrait cependant de vérifier ces tendances en explorant par exemple d'autres compositions chimiques de ces oxydes mixtes.

Les densités massique et surfacique mesurées à l'aide du CO et du NH_3 augmentent. Cependant, la densité de sites acides par atome de M mesurée à l'aide du CO diminue lorsque la teneur en éléments dopants augmente pour les systèmes ZrSi et NbZrSi. Le degré d'homogénéité des solides contenant 20%at. en éléments dopants pourrait être amélioré *via* les paramètres de synthèse (températures d'autoclavage, nature des précurseurs, etc), ce qui permettrait éventuellement d'augmenter et de moduler finement la réactivité des solides.

Enfin, pour les deux oxydes mixtes binaires NbSi-P4 et ZrSi-P1, l'augmentation de la teneur en éléments dopants de 4,6 à 20%at. provoque également une **amélioration de la tenue texturale en conditions hydrothermales.**

5.3 Evolution des matériaux en conditions hydrothermales en phase gaz

Le troisième objectif de ce chapitre vise à étudier l'évolution de l'ensemble de ces solides en conditions hydrothermales en phase gaz : 7 h sous flux d'air humide contenant 50%at. H_2O à 400°C.

L'ensemble des solides étudiés conservent globalement de grandes surfaces spécifiques ainsi que des pores majoritairement mésoporeux. Comme cité précédemment, **la tenue texturale en THG est améliorée pour un oxyde mixte ternaire et pour un solide contenant une haute teneur en éléments dopants**.

Les réactivités en conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone des oxydes mixtes binaires ne contenant pas de Nb diminuent après THG, excepté pour le solide Zr20Si.

L'étape de **THG modifie la réactivité des matériaux contenant du Nb** et l'échantillon **Zr20Si-P1** en **augmentant leurs rendements en déshydratation** et en diminuant leurs rendements en transfert d'hydrogène. Au contact de l'eau, il est possible que **les sites acides de Lewis s'hydratent pour donner lieu à des sites acides de Brønsted voire à des ions oxoniums très acides** [101, 114, 130]. La nature des sites acides de ces matériaux est donc potentiellement modulable par traitement hydrothermal en phase gaz. Ces observations confirment l'intérêt de l'étude de l'acidité de ces solides en atmosphère à humidité variable.

Il conviendrait également de déterminer l'évolution de ces solides dans des conditions hydrothermales plus rigoureuses. Un THG à plus haute température, avec une teneur en eau supérieure ou des tests dans l'eau liquide sont à envisager.

5.4 Perspectives pour la conversion de composés biosourcés

La méthode de synthèse SGNH permet donc de mettre au point des oxydes mixtes binaires et ternaires avec des compositions contrôlées présentant une homogénéité allant jusqu'à une échelle nanométrique, voire atomique.

Les oxydes mixtes ternaires contenant du Nb semblent prometteurs pour l'application à des procédés de conversion de composés biosourcés. En effet, ils sont mésoporeux avec de très grandes surfaces spécifiques qui restent stables en conditions hydrothermales en phase gazeuse pour la majorité des formulations. Ils présentent des sites de différentes nature et force et sont

catalytiquement multifonctionnels. Enfin, un THG permet de modifier la nature et la force des sites acides afin d'adapter les propriétés catalytiques en fonction des besoins.

La nature et la force des sites actifs de ces solides peuvent également être modulées finement *via* les conditions de synthèses SGNH et la composition des matériaux qui vont déterminer les structures, conformations et dispositions particulières de ces différents sites. C'est pourquoi, l'exploration d'oxydes mixtes ternaires associant la silice, l'oxyde de Nb et un autre oxyde de métal de transition tel que le W, le Ti ou le Zr synthétisés par voie SGNH peut permettre de donner lieu à des solides présentant des propriétés particulières, notamment en termes de réactivité et de stabilité hydrothermale. **Le système NbZrSi s'est d'ailleurs montré particulièrement prometteur,** il donne lieu à de grandes densités et distribution de force de sites acides, de hauts rendements en déshydratation et en transfert d'hydrogène ainsi qu'une évolution intéressante de la réactivité en conditions hydrothermales.

Il s'agit cependant de systèmes très complexes qui soulèvent de nombreuses questions, notamment en termes d'homogénéité et de réactivité. Il conviendrait d'explorer de nouvelles méthodes de caractérisation, allant au-delà des méthodes conventionnelles et d'effectuer des essais de répétabilité et de reproductibilité afin de pouvoir confirmer ces tendances prometteuses.

Cartographies de la réactivité des oxydes mixtes d'intérêt synthétisés par SGNH

Dans cette partie, une cartographie de la réactivité des solides les plus prometteurs synthétisés au cours de cette thèse comparés à des solides de référence est présentée. Les solides de référence sont l'aluminosilicate Sigma Aldrich Grade 135, le MgO et le Deloxan (Propriétés en Annexe n°9, p.230).

1 TPD-NH_3 et CO-FTIR

Les molécules CO et NH_3 sondent des sites acides de natures légèrement différentes tel qu'expliqué p.22. De plus, les solides analysés sont pré-traités et analysés dans des conditions différentes, ce qui donne potentiellement lieu à des réactivités variant selon l'analyse. Les densités de sites acides mesurées à l'aide des molécules sondes CO et NH_3 suivent cependant une même tendance (Figure 123). Les observations suivantes méritent d'être soulignées :

- l'aluminosilicate Sigma Aldrich Grade 135 de référence présente la plus grande densité massique et surfacique de sites acides, en CO-FTIR, il révèle la présence de sites acides de Lewis de forces faible, moyenne et forte, mais aussi de sites acides de Brønsted de type SiOHAl (spectre FTIR p.231),
- les **oxydes mixtes contenant 20%at. d'éléments dopants** présentent les **densités massiques et surfaciques de sites acides les plus élevées**, ce qui peut être attribué à leur teneur supérieure en éléments dopants.
- les échantillons **NbZrSi-P4** et **NbSi-P6-AMB** présentent également des **grandes densités massiques** de sites acides notamment grâce à leurs **surfaces spécifiques particulièrement élevées**.
- l'**oxyde mixte ternaire NbZrSi-P4 possède également une densité surfacique de sites acides particulièrement** élevée, notamment par rapport aux oxydes mixtes binaires correspondants, révélant une probable synergie dans le cas du mélange des oxydes de Nb et de Zr dans la silice.
- les échantillons **TaSi-P10-80, NbZrSi-P4 et ZrSi-P4**, disposant d'**homogénéités allant jusqu'à une échelle atomique**, possèdent des **densités de sites acides particulièrement élevées par atome de métal dopant** en surface de l'oxyde mixte, ce qui souligne l'intérêt de ces systèmes élaborés par SGNH.
- les échantillons **WSi-P1, Nb20Si-P4, Zr20Si-P1 et NbZr20Si-P4 composés de nanoparticules enrichies en éléments dopants** possèdent des **densités de sites acides faibles par atome de métal dopant**. Une amélioration du degré d'homogénéité de ces oxydes mixtes peut éventuellement permettre de promouvoir leur acidité.

La Figure 124 montre les proportions de molécules de NH_3 désorbées entre 150 et 350°C (sites acides de force faible) et au-delà de 350 (sites acides de force moyenne) normalisées par les surfaces spécifiques lors de l'analyse en TPD-NH_3. Les solides contenant 20%at. d'éléments dopants ainsi que l'échantillon TaSi-P10-80 possèdent les proportions les plus élevées de sites acides de force moyenne, ce qui confirme **le caractère prometteur de l'échantillon TaSi-P10-80** qui possède une faible teneur en Ta en surface. L'**oxyde mixte ternaire NbZr20Si possède des densités et des forces de sites acides particulièrement élevées**, notamment par rapport aux deux oxydes binaires correspondants, ce qui confirme l'intérêt de synthétiser cet oxyde mixte ternaire par SGNH.

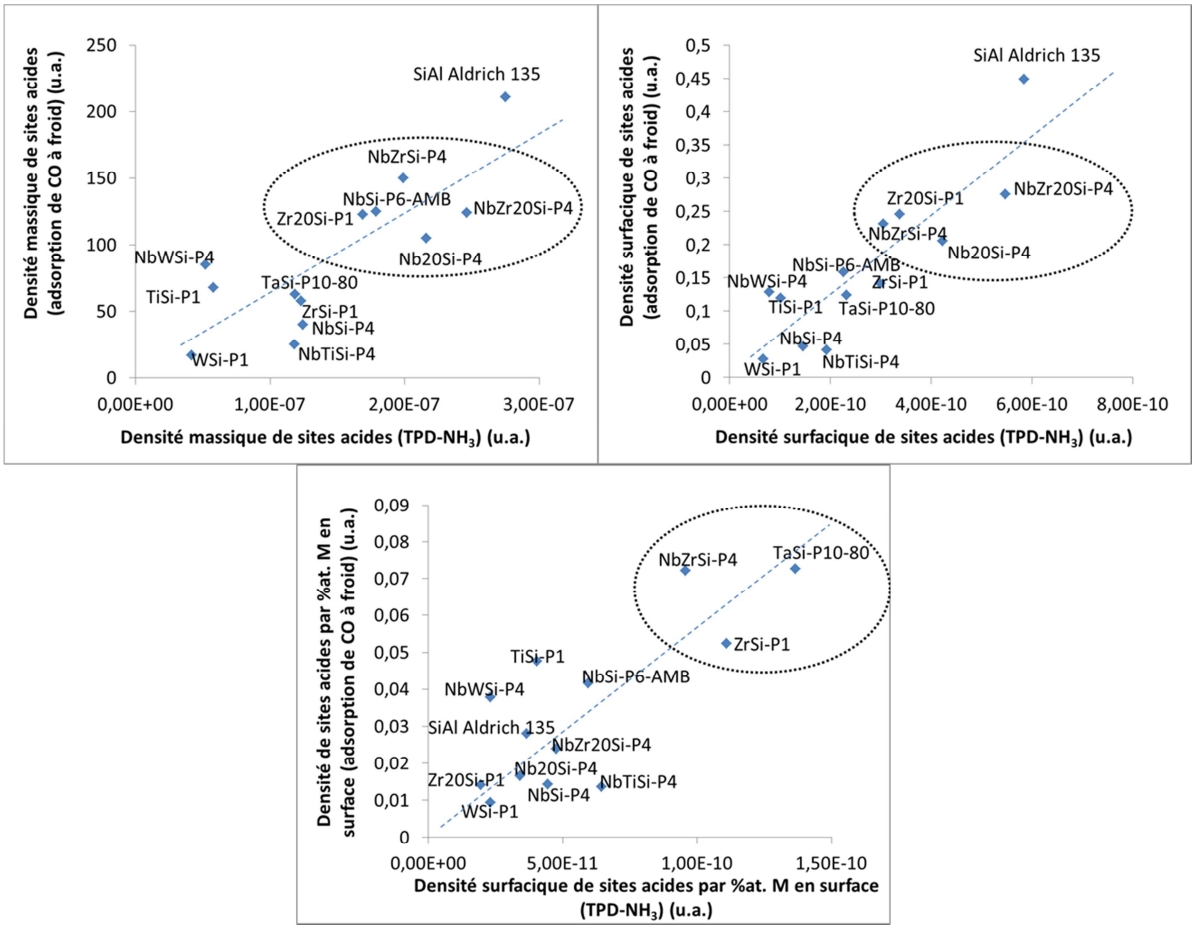

Figure 123 : Densités massiques, surfaciques et par %at. M en surface (déterminés par XPS) des sites acides mesurées CO-FTIR et par TPD-NH_3 des oxydes mixtes synthétisés par SGNH

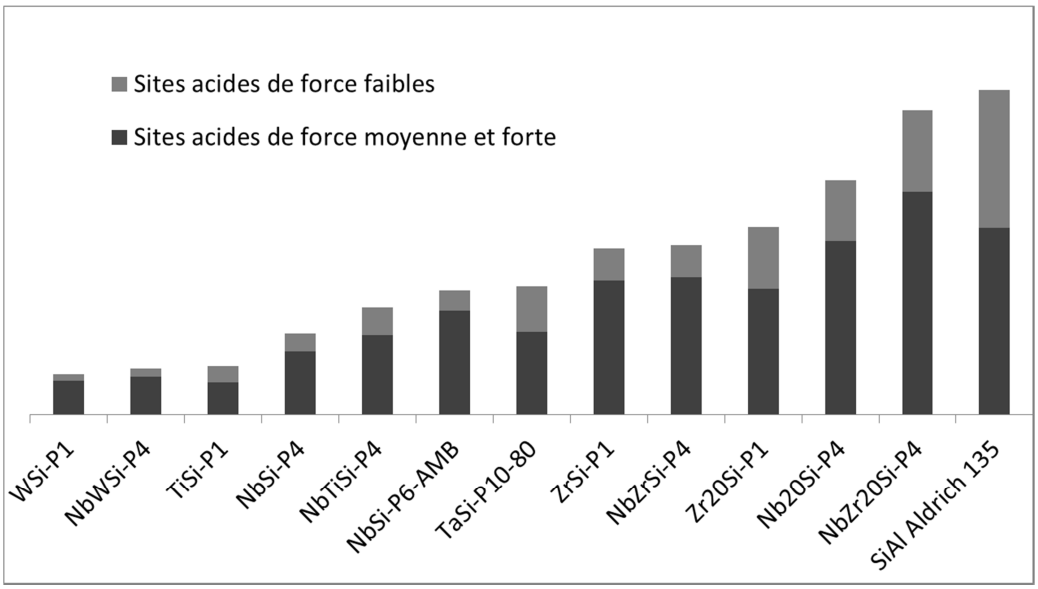

Figure 124 : Proportions de sites acides mesurées par TPP-NH_3 des oxydes mixtes synthétisés par SGNH normalisées par la surface spécifique des solides

2 Test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone

La Figure 125 rassemble les rendements en déshydratation et en transfert d'hydrogène de l'ensemble des catalyseurs synthétisés par SGNH ainsi que des solides de référence suivants : MgO, Deloxan et Aluminosilicate Aldrich 135 (descriptions en Annexe n°9, p.230) à TOS = 3 min pour des masses identiques de catalyseurs.

Le solide MgO catalyse uniquement des réactions de transfert d'hydrogène via des paires acide-base mettant en jeu des bases fortes [80].

Le Deloxan, qui est une référence acide de Brønsted fort (silice fonctionnalisée, 0,7 milliéquivalent H^+/g), catalyse la réaction de déshydratation pour un rendement de presque 100% mais pas de transfert d'hydrogène. Ceci confirme que la présence de sites acides de Lewis et/ou de paires acide-base sont nécessaires pour catalyser la réaction de transfert d'hydrogène.

L'aluminosilicate Aldrich 135 catalyse majoritairement la réaction de transfert d'hydrogène via des sites acides de Lewis de forces faible, moyenne et forte identifiés par CO-FTIR (Annexe n°9, p.231) et/ou des paires acide-base. Ce solide catalyse aussi la déshydratation des alcools via des sites acides de Lewis et/ou de Brønsted de type SiOHAl mesurés par CO-FTIR [23].

Concernant les oxydes mixtes synthétisés par SGNH, ils possèdent tous des sites acides de Lewis et/ou des paires acide-base identifiés à l'aide de CO-FTIR, mais aucun ne montre de sites basiques de forces moyenne ou forte via les analyses avec le CO_2, les réactions de transfert d'hydrogène sont donc vraisemblablement catalysées par les sites acides de Lewis et/ou de paires acide-base mettant en jeu une base faible. Ces solides catalysent également des réactions de déshydratation à l'aide de ces mêmes sites acides de Lewis et d'éventuels sites acides de Brønsted non visibles en CO-FTIR générés en présence d'eau présente dans l'atmosphère ou dans le lit catalytique. Les tendances suivantes méritent d'être soulignées :

- les échantillons contenant du **Zr**, du **Ta** et du **W** ont plutôt tendance catalyser les réactions de **déshydratation** (encerclés d'un trait plein sur la Figure 125),
- les échantillons contenant du **Nb calcinés en atmosphère anhydre à 600°C** ont plutôt tendance à catalyser les réactions de **transfert d'hydrogène** (encerclés d'un trait pointillé),
- comme vu dans le Chapitre 4, l'échantillon **NbSi-P6-AMB, lavé et calciné en atmosphère ambiante à 500°C**, a plutôt tendance à catalyser la réaction de **déshydratation**. Il a un comportement différent de celui des matériaux contenant du Nb non lavés et calcinés en atmosphère inerte à 600°C, ce qui nous conduit à attribuer cette différence aux **taux d'hydratation du Nb_2O_5-SiO_2** qui diffère avec les conditions de synthèse,
- l'échantillon TiSi-P1 ne montre pas d'activité catalytique. Il est possible qu'il ai été modifié et désactivé en présence de vapeur d'eau issue de la réaction de déshydratation, tel que mentionné dans l'étude de Matsuda *et al.* [160],
- les **plus hauts rendements en déshydratation** et en **transfert d'hydrogène** sont atteints par les oxydes mixtes contenant **20%at. d'élément dopant**,
- l'échantillon **Nb20Si-P4 est comparable à l'échantillon de référence Aldrich 135 en termes d'activité catalytique**.

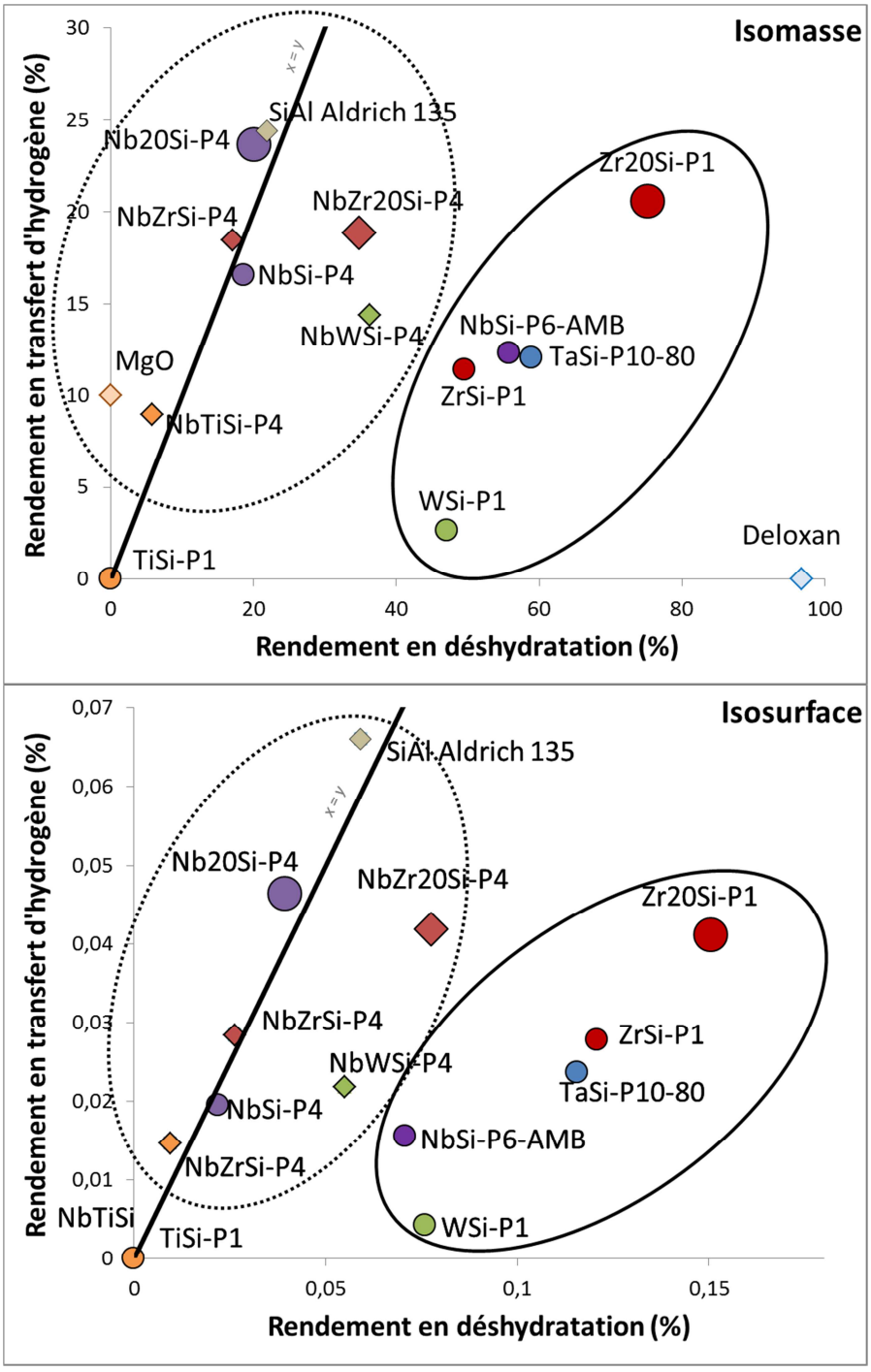

Figure 125 : Rendements en déshydratation et en transfert d'hydrogène dans le cadre de la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone à 200°C, temps de contact 0,0046 h, TOS = 3 min à isomasse et à isosurface

Conclusions et perspectives de la thèse

L'objectif principal de cette thèse a consisté à élargir les compétences en synthèse et en caractérisation d'oxydes mixtes variés adaptés à **la transformation de composés dérivés de la biomasse par catalyse hétérogène. Pour cela**, des **solides innovants ont été élaborés *via* la méthode de synthèse SGNH et caractérisés afin d'évaluer leur potentiel pour les applications visées**. Les conclusions et perspectives concernant les trois axes définis dans l'introduction sont donc présentées.

- AXE N°1 – LE SGNH : UNE MÉTHODE VERSATILE POUR OBTENIR DES OXYDES MIXTES HOMOGÈNES

Des oxydes mixtes binaires et ternaires de silice dopée avec les éléments W, Ti, Zr, Nb, Ta et Mg ont été synthétisés *via* la méthode de synthèse SGNH et les modes opératoires ont été optimisés en cherchant à atteindre des degrés d'homogénéité élevés tout en acquérant des connaissances précises à propos de cette méthode de synthèse peu conventionnelle. Les oxydes mixtes innovants Nb_2O_5-SiO_2, Ta_2O_5-SiO_2 et MgO-SiO_2 font d'ailleurs l'objet d'un brevet [161].

Tous les solides synthétisés par SGNH sont majoritairement mésoporeux avec de grandes surfaces spécifiques ($410 < S_{BET}$ (m^2/g) < 850 ; $0,4 < V_p$ (ml/g) $< 1,7$; $3,7 < D_p$ (nm) < 30).

Tel que résumé dans la Table 56, les oxydes mixtes binaires Nb_2O_5-SiO_2, TiO_2-SiO_2, ZrO_2-SiO_2 et Ta_2O_5-SiO_2 mais aussi l'oxyde mixte ternaires Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2 contenant 4,6%at. d'éléments dopants dans la silice présentent majoritairement une homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique (degré d'homogénéité à confirmer par MET-EDS pour les échantillons Nb_2O_5-WO_3-SiO_2 et Nb_2O_5-TiO_2-SiO_2). Des oxydes mixtes binaires et ternaires Nb_2O_5-SiO_2, ZrO_2-SiO_2 et Nb_2O_5-ZrO_2-SiO_2 contenant 20%at. d'éléments dopants dans la silice montrent des nanoparticules enrichies en éléments dopants dispersées de façon uniforme dans la silice. Un oxyde mixte WO_3-SiO_2 contenant 4,6%at. W possède pour sa part des nanoparticules enrichies en W dispersées de façon irrégulières dans la silice. La méthode de synthèse SGNH a également été appliquée à la synthèse d'un oxyde mixte MgO-SiO_2. Il a néanmoins donné lieu à un solide peu satisfaisant en raison de la difficulté à solubiliser le $MgCl_2$ dans le milieu de synthèse.

Table 56 : Résumé du degré d'homogénéité des oxydes mixtes synthétisés par SGNH les plus prometteurs

	Echantillon	% différence XPS/ICP-AES	Résultats d'analyses en MET-EDX
Degré d'homogénéité	NbSi-P4 TiSi-P1 NbZrSi-P4	25 24 29	**Homogénéité allant jusqu'à une échelle atomique** • Absence de particules nanométriques enrichies en éléments dopants • Eléments dopants répartis uniformément dans la silice*
	NbSi-P1 ZrSi-P1 TaSi-P5-80	25 40 55	**Homogénéité allant majoritairement jusqu'à une échelle atomique** *Sur la majorité des zones analysées* • Absence de particules nanométriques enrichies en éléments dopants • Eléments dopants répartis uniformément dans la silice *Sur quelques zones minoritaires* • Particules enrichies en éléments dopants o NbSi-P1 : 0,5-2 mm o ZrSi-P1 : 100 nm o TaSi-P5-80 : 2 nm
	Nb20Si-P4 Zr20Si-P1 NbZr20Si-P4	45 28 55	**Homogénéité allant jusqu'à une échelle nanométrique** • Particules de 2 à 4 nm enrichies en éléments dopants • Eléments dopants répartis uniformément dans la silice
	WSi-P1 TaSi-P1	40 67	**Homogénéité faible** • Eléments dopants répartis irrégulièrement dans la silice • Particules enrichies en éléments dopants o WSi-P1 : 2 à 10 nm o TaSi-P1 : 0,5 µm

* Pas de données semi-quantitatives pour l'échantillon NbZrSi-P4

Les échantillons WSi-P1 et TaSi-P1 possèdent des particules nanométriques enrichies en éléments dopants dispersées de façon irrégulières dans la silice probablement issues d'une mauvaise solubilisation des précurseurs chlorés dans le milieu de synthèse. Les échantillons Nb20Si-P4, Zr20Si-P1 et NbZr20Si-P4 possèdent des particules nanométriques enrichies en éléments dopants réparties de façon uniforme dans la silice et la majorité des solides possèdent une surface appauvrie en éléments dopants par rapport au cœur du matériau, ceci est probablement dû au fait que les vitesses des réactions ne sont pas totalement nivelées entre les précurseurs de différentes natures.

Pour les systèmes Nb_2O_5-SiO_2 et Ta_2O_5-SiO_2, les paramètres des synthèses ont été modifiés et optimisés pour améliorer l'homogénéité des oxydes mixtes. L'amélioration de la solubilisation des précurseurs $NbCl_5$ et $TaCl_5$ a notamment été réalisée à l'aide d'excès du solvant dichlorométhane et/ou d'éther pour des durées de solubilisation allant de plusieurs heures à une semaine. Dans le cas de l'oxyde Ta_2O_5-SiO_2, le degré d'homogénéité a également été amélioré en diminuant la température de formation du gel lors de l'autoclavage à 80°C contre 110°C, ce qui a permis de niveler les vitesses de réaction des précurseurs de Ta et de Si.

Néanmoins, les degrés d'homogénéité peuvent encore être améliorés en utilisant éventuellement des précurseurs alcoxydes potentiellement, plus solubles dans ces milieux réactionnels et mettant en jeu d'autres cinétiques chimiques. Il conviendrait également de mesurer l'homogénéité avec une meilleure précision. Certaines analyses peuvent permettre d'identifier les éléments dopants isolés dans la silice (spectroscopies UV-Vis [63-65], Raman [43], XANES [66], EXAFS [66] et RMN ^{29}Si [44, 52]). Il serait également souhaitable de quantifier les liaisons Si-O-M à l'aide de l'analyse FTIR sur des échantillons entièrement déshydroxylés [51].

D'un point de vue expérimental et afin d'assurer la répétabilité de la synthèse SGNH, il est préférable de contrôler l'atmosphère à laquelle les gels humides sont exposés. En effet, dans le cas de l'exposition des gels humides en atmosphère ambiante, dont le degré hygrométrique est variable, les fonctions chlorées présentes dans le milieu sont susceptibles de réagir avec les molécules d'eau et d'oxygène présentes dans l'air modifiant ainsi les propriétés des matériaux.

D'autre part, des températures de calcination à 550°C voire 600°C sont recommandées pour éliminer l'ensemble des résidus de carbone issus du milieu de synthèse. Il convient néanmoins de vérifier l'impact de ces traitements thermiques sur les propriétés des matériaux afin de sélectionner la température de calcination adéquate selon l'oxyde mixte, ce qui a été uniquement effectué au cours de cette thèse pour des oxydes Nb_2O_5-SiO_2. Il conviendrait également de vérifier si cette tendance s'applique aux autres oxydes mixtes.

Pour finir, l'atmosphère de calcination a également un effet sur la nature des sites acides. En effet, la calcination en atmosphère ambiante d'un oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 (associée à un lavage du gel en atmosphère ambiante) promeut l'apparition de sites acides qui catalysent la déshydratation par rapport à un solide lavé en atmosphère ambiante et calciné sous air sec. Il conviendrait toutefois de confirmer cette tendance en effectuant des essais de répétabilité ou en effectuant des calcinations sous atmosphère à humidité contrôlée.

- Axe n°2 – Lien entre homogénéité et réactivité des oxydes mixtes

Les oxydes mixtes cités ci-dessus ont été caractérisés en termes d'homogénéité et de réactivité de surface en s'efforçant de faire le lien entre ces deux paramètres.

L'ensemble des solides présentent des sites acides de forces faible et moyenne (TPD-NH_3), plutôt de type Lewis. En effet, les analyses en CO-FTIR montrent la présence de sites acides de Lewis de forces faible et moyenne, mais ne montrent pas de sites acides de Brønsted après un pré-traitement de 10 h à 450°C sous vide secondaire. La présence de sites acides de Brønsted n'est cependant pas exclue dans une atmosphère contenant des molécules d'eau, ce qu'il conviendrait de vérifier. Dans cette optique, le recours à des méthodes d'analyse peu conventionnelles et innovantes peuvent être envisagées. Des analyses de l'acidité de Brønsted par marquage isotopique développées par Louis *et al.* [162] peuvent par exemple enrichir l'analyse de ces matériaux. Buniazet *et al.* [154] ont de plus développé une méthode d'analyse de l'acidité in-situ de solides sous flux de NH_3 (molécule sonde) et de vapeur d'eau. Cette analyse peut permettre de différencier les sites acides de Lewis et de Brønsted dans un milieu où le taux d'humidité est contrôlé.

Par ailleurs, ces solides ne répondent pas aux analyses d'adsorption de CO_2, ce qui indique l'absence de sites basiques de forces moyenne et forte, mais ce qui n'exclut pas la présence de sites basiques de force faible, notamment mis en jeu dans des paires acide-base. L'ensemble des solides catalyse des réactions de déshydratation et de transfert d'hydrogène au cours de la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone en phase gaz à 200°C, à l'exclusion de l'échantillon TiO_2-SiO_2 qui est inactif.

L'amélioration de l'homogénéité des oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2 et Ta_2O_5-SiO_2 est systématiquement accompagnée d'augmentation de la réactivité de surface notamment en conditions catalytiques. De plus, la comparaison d'oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2 synthétisés par SGNH et sol-gel hydrolytique a été effectué. L'échantillon synthétisé par SGNH se montre plus homogène et plus acide et plus actif pour des réactions de déshydratation que l'échantillon synthétisé par sol-gel hydrolytique.
Pour des oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2 lavés et calcinés en atmosphère ambiante, l'augmentation de la proportion de liaisons Nb-O-Si est accompagnée d'une augmentation du rendement en déshydratation du mélange cyclopentanol/cyclohexanone. Pour des oxydes mixtes Ta_2O_5-SiO_2 non lavés et calcinés en atmosphère anhydre, l'augmentation de la proportion de liaisons Ta-O-Si est accompagnée d'une augmentation du rendement en transfert d'hydrogène du mélange cyclopentanol/cyclohexanone. Il conviendrait de vérifier les tendances par des études plus précises du degré d'homogénéité et des essais de répétabilité. Il conviendrait également de vérifier l'influence des conditions de calcination sur la réactivité de ces solides.

Le dopage à hauteur de 20%at. en élément dopant augmente la densité et la force des sites acides des oxydes mixtes. Pour ces solides contenant des nanoparticules enrichies en éléments dopants, il serait intéressant de faire varier le degré d'homogénéité via les paramètres de synthèse afin d'étudier son impact sur la réactivité.

Les oxydes mixtes ternaires synthétisés par SGNH ont, pour certains, des densités massique et surfacique de sites acides supérieures à la moyenne des deux oxydes mixtes binaires correspondants (mesurées à l'aide des molécules sondes NH_3 et CO). Ces résultats suggèrent l'existence d'un effet de synergie généré par l'intimité du mélange des oxydes de différentes natures dans la silice jusqu'à une échelle nanométrique voire atomique qui tend à promouvoir l'acidité de surface. Cependant, l'activité catalytique des oxydes mixtes ternaires est globalement intermédiaire à celle des oxydes mixtes binaires correspondants dans la majorité des cas. Les sites acides « supplémentaires » présents à la surface des oxydes mixtes ternaires sondés par le NH_3 et le CO sont soit inaccessibles par les réactifs mis en jeu dans le test catalytique, soit inactifs pour la catalyse de la déshydratation et du transfert d'hydrogène.

- Axe n°3 – Evolution des solides en conditions hydrothermales

Des oxydes mixtes binaires et ternaires dopés avec les éléments Nb, W, Zr et Ti ont subi un traitement hydrothermal en phase gaz ou THG, 7 h sous flux d'air humide (50%at. H_2O) à 400°C. Ils conservent globalement de grandes surfaces spécifiques. Les oxydes mixtes binaires WO_3-SiO_2 et Nb_2O_5-SiO_2 dopés à hauteur de 4,6%at. perdent une partie de leurs pores, tandis que l'oxyde ZrO_2-SiO_2 gagne en surface spécifique et en volume poreux. Les oxydes mixtes ternaires dopés à hauteur

de 4,6%at. et les oxydes mixtes binaires dopés à hauteur de 20%at. conservent une texture intacte après THG.

Les activités catalytiques des oxydes binaires contenant du W et du Zr dopés à hauteur de 4,6%at. diminuent fortement après traitement hydrothermal. Concernant les matériaux contenant du Nb, l'activité catalytique évolue d'une autre façon après traitement hydrothermal. Ces derniers catalysent les réactions de déshydratation avec des rendements plus élevés et des réactions de transfert d'hydrogène avec des rendements plus faibles. Il est probable que les sites acides de Lewis générés par les phases contenant du Nb soient hydratés pour former des sites acides de Brønsted et des ions oxoniums tel que mentionné dans la littérature [114].

L'oxyde mixte binaire contenant 20%at. Zr catalyse également une proportion accrue de réactions de déshydratation au détriment des réactions de transfert d'hydrogène après THG. Cet oxyde mixte subi potentiellement ce phénomène d'hydratation à l'instar des solides contenant du Ta [116] et du W [108] évoqués dans la littérature. Il serait donc intéressant d'explorer et de rationaliser ce phénomène d'hydratation des solides afin de moduler leur réactivité en fonction des besoins. Le suivi en FTIR d'un solide en atmosphère à humidité variable, ainsi que des analyses en ATG ou ATD peuvent être envisagées pour quantifier ces taux d'hydratation. Il conviendrait également de faire le lien entre le taux d'hydratation de ces solides et l'évolution de l'acidité des matériaux. La méthode d'analyse de la nature des sites acides sous flux d'humidité contrôlée développée par Buniazet *et al.* [154] peut être un outil efficace pour une telle étude.

Concernant les matériaux contenant du Nb, des analyses en UV-Vis peuvent être envisagées car elles permettent de distinguer lorsqu'un atome de Nb isolé dans la silice est anhydre ou hydraté, tel que le décrit Nowak [140]. La stratégie employée par Nakajima *et al.* [34] pour identifier des adduits NbO_4-H_2O sur des matériaux Nb_2O_5 à l'aide de spectroscopie Raman et de CO-FTIR peut également constituer une piste intéressante.

Enfin, il conviendrait d'explorer l'évolution de ces solides dans des conditions hydrothermales plus drastiques telles que des THG à plus hautes températures (600°C, conditions de la pyrolyse [4]) ou dans l'eau liquide.

Annexes

1 Annexe n°1 : vibrations des liaisons Si-O dans les oxydes mixtes en analyses FTIR

1.1 *Mise en évidence et interprétation de la vibration des liaisons Si-O(-M) dans les oxydes mixtes par FTIR par rapport à une silice pure*

Pour une silice pure, les spectres caractéristiques obtenus par FTIR à différentes températures sont visibles Figure 126.

- A 30°C on observe :
  - la vibration d'élongation des liaisons O-H (vOH) à 3500 cm^{-1} [47] caractéristique des silanols en surface,
  - la vibration d'élongation des liaisons O-H (vOH) à 1638 cm^{-1} [163] caractéristique de l'eau adsorbée en surface,
  - les vibrations d'élongation assymétriques des liaisons Si-O-Si (v_{as}Si-O-Si) à 1200 et 1085 cm^{-1} [47],
  - la vibration d'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si (v_sSi-O-Si) à 798 cm^{-1} [47],
  - la vibration asymétrique de la liaison Si-O des groupements silanols (v_{as} Si-O(-H)) qui se situe à des fréquences autour de 970 cm^{-1} [47, 49].
- Lorsque le solide est chauffé, les silanols condensent en liaisons Si-O-Si. A 350°C, la surface est entièrement déshydroxylée et on constate la disparition des bandes à 961 cm^{-1} (v_{as} Si-O(-H)) et à 3500 cm^{-1} (vOH)

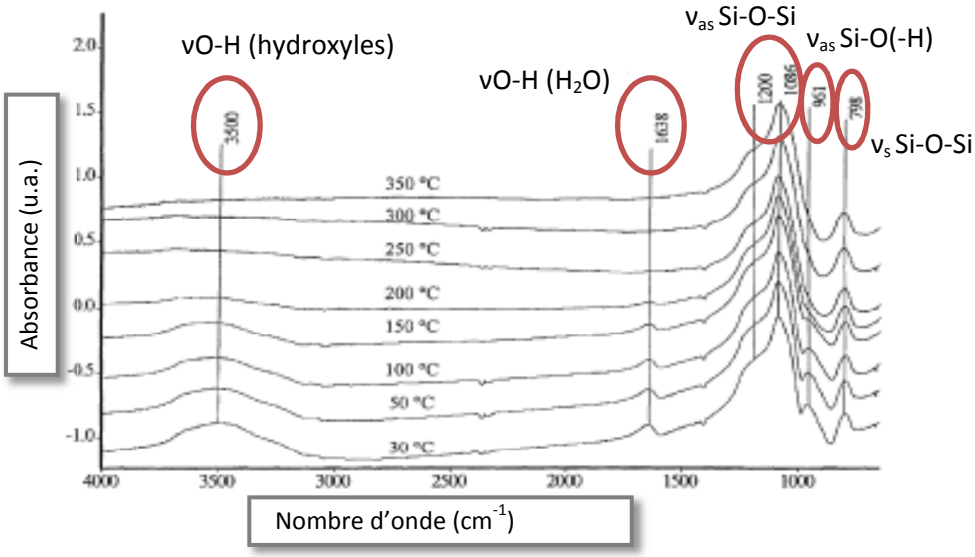

Figure 126 : Comparaison des spectres FTIR d'une silice pure obtenue par la méthode sol-gel hydrolytique à différentes températures, figure modifiée de [47]

Pour l'oxyde mixte TiO_2-SiO_2, les spectres caractéristiques obtenus par FTIR à différentes températures sont visibles Figure 127.

- A température ambiante, on observe les mêmes bandes que pour la silice pure (vOH), (ν_{as}Si-O-Si), (ν_{s}Si-O-Si) et (ν_{as} Si-O(-H)).

- Lorsque le solide est chauffé à 950°C, l'intégralité des silanols sont déshydroxylés car la bande (vOH) a disparu. Cependant, la bande à 970 cm^{-1} ne disparaît pas [51]. Cette bande mesurée à 950°C est générée par la vibration d'élongation assymétrique des liaisons Si-O engagées dans les ponts oxo hétérogènes Si-O-Ti (ν_{as} Si-O(-Ti)).

Ainsi, à température ambiante, la bande située autour de 970 cm^{-1} est assignée à la ν_{as} Si-O(-H) des groupements silanols mais également à la ν_{as} Si-O(-Ti) des ponts oxo hétérogènes Si-O-Ti [49, 51, 164].

Skoda *et al.* [165] montrent également des spectres IR d'oxydes mixtes ZrO_2-SiO_2 sans hydroxyles en surface où les ν_{as} Si-O(-H) apparaîssent.

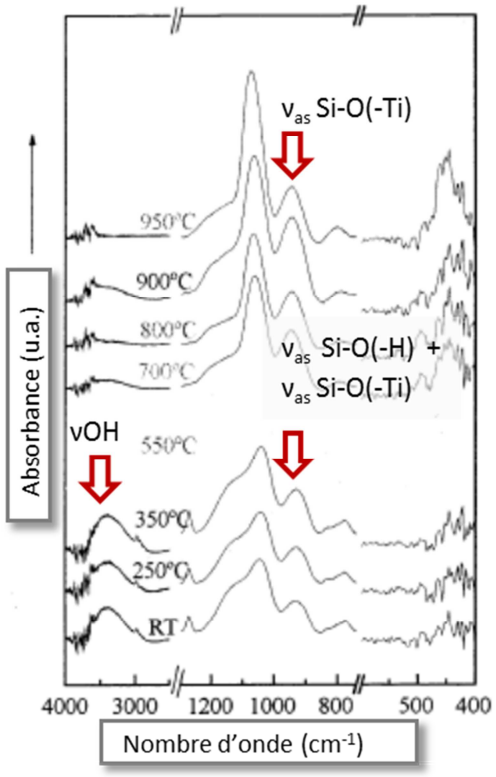

Figure 127 : Spectres d'adsorption d'un oxyde mixte TiO_2-SiO_2 pour différents traitements thermiques, RT : température ambiante (figure modifiée de [51])

1.2 Différentiation des ν_{as}Si-O(-H) et des ν_{as}Si-O(-M) dans le cas où les solides sont hydroxylés

1.2.1 Exemples dans la littérature et observations empiriques

La fréquence de vibration de la liaison Si-O est influencée par l'atome voisin de l'oxygène. Selon que ce soit un H ou un métal, la bande générée est située à une position différente et varie en fonction de la nature du métal.

Bernares *et al.* [48] ont déconvolué les deux bandes générées par les vibrations des liaisons Si-O(-H) et Si-O(-M) pour des oxydes mixtes associant la silice à du Cr, du Mo ou du W. Ils déterminent que les liaisons Si-O(-H) génèrent des bandes à 957 cm^{-1} (ν_{as} Si-O(-H)), les liaisons Si-O(-W) à 904 cm^{-1} (ν_{as} Si-O(-W)) et les liaisons Si-O(-Cr) à 900 cm^{-1} (ν_{as} Si-O(-Cr)) (Figure 128 pour l'oxyde mixte Cr_2O_3-SiO_2).

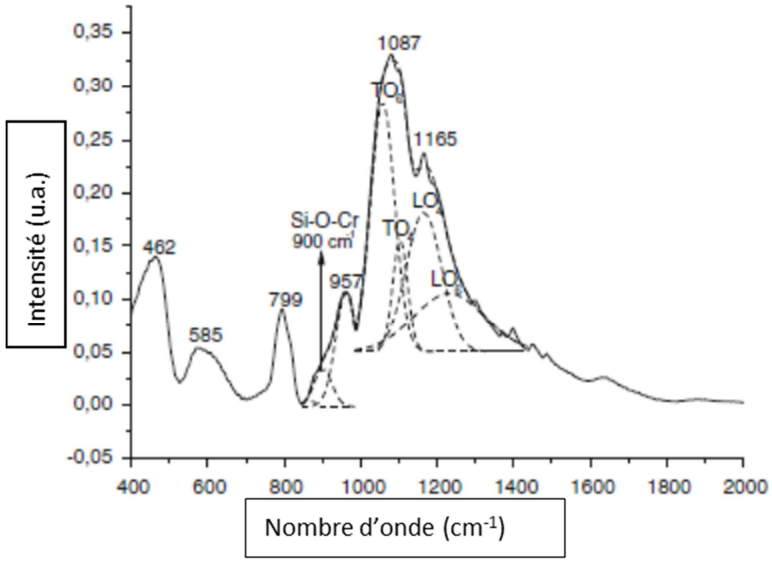

Figure 128 : Spectres FTIR d'un oxyde mixte Cr_2O_3-SiO_2 sur la région de 850 à 1000 cm^{-1} et déconvolution des bandes ν_{as} Si-O(-H)et ν_{as} Si-O(-Cr) (figure modifiée de [48])

Néanmoins, dans la majorité des cas, les fréquences sont tellement proches que les bandes ne peuvent être déconvoluées sur les spectres FTIR, comme sur la Figure 128. Donc, pour un oxyde mixte, la position de la bande qui résulte de la somme des bandes générées par ν_{as} Si-O(-H) et les ν_{as} Si-O(-M) est différente de celle d'une silice pure et d'un oxyde mixte à l'autre. Dans l'étude de Francisco *et al.* [49], par exemple, cette bande est située à 976 cm^{-1} pour une silice pure, alors qu'un oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 présente cette même bande à 952 cm^{-1}, un oxyde mixte de MnO_2-SiO_2 à 968 cm^{-1} et un oxyde mixte de Fe_2O_3-SiO_2 à 960 cm^{-1}.

On observe empiriquement que les liaisons Si-O(-M) vibrent à des fréquences plus basses que les liaisons Si-O(-H) pour la plupart des éléments dopants. De même Lee *et al.* montrent que les liaisons Si-O(-D) vibrent à des fréquences plus basses que les liaisons Si-O(-H) [50].

1.2.2 Justification théorique

Lors de l'analyse par spectroscopie FTIR, la liaison Si-O peut être considérée comme un oscillateur harmonique et la fréquence de la vibration ν peut être calculée via la relation suivante pour k la constante de raideur et μ la masse réduite des deux atomes formant la liaison (Loi de Hooke) :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

En spectroscopie, on préfère utiliser le nombre d'onde σ exprimé en cm^{-1} plutôt que la fréquence ν exprimé en s^{-1}, avec :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

et :

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

c étant la vitesse de la lumière. Le nombre d'onde peut donc être calculé via la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

La masse réduite μ est constante (dépend des masses de Si et O) et la constante de raideur *k* est proportionnelle à l'énergie de liaison Si-O. La fréquence va donc varier en fonction de l'énergie de la liaison Si-O qui est influencée par l'ensemble des atomes qui l'entoure et particulièrement par l'atome lié à l'oxygène. Plus la liaison Si-O chimique est forte, plus *k* et donc σ sont élevés. Il est difficile de déterminer k précisément, car cela exige un recours à des calculs quantiques déjà très complexes pour le cas d'une molécule diatomique. Dans le cas d'un oxyde mixte amorphe, la détermination précise de cette grandeur semble impossible à modéliser. Cependant, étant donné que k est proportionnel à la force de la liaison Si-O, cette dernière peut être estimée de façon macroscopique. Pour cela, l'approche suivante a peut être considérée :

- ⇨ dans le cas d'une liaison Si-O(-H) : l'énergie de dissociation de la liaison O-H est de 428 kJ/mol [166],
- ⇨ dans le cas d'une liaison Si-O(-M), avec M = Ta, W, Zr, Nb ou Ti, l'énergie de dissociation des liaisons est respectivement de 805, 653, 760, 753, 662 kJ/mol [166]. Ces énergies de dissociation sont plus élevées que pour la liaison O-H. Ceci implique, qu'en présence d'un métal, la densité électronique autour de O est moins grande que pour Si-O(-H), ce qui cause une diminution de la force de liaison Si-O, la diminution de *k* et donc du nombre d'onde de vibration de la liaison.

2 Annexe n°2 : calcul de l'erreur sur les mesures en XPS et en ICP-AES

L'écart-type *s* est calculé selon la formule suivante, pour *x* la grandeur expérimentale, x_M la moyenne des mesures en XPS et *n* le nombre de répétitions de l'analyse :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n}(x_i - x_M)^2}{n-1}}$$

L'erreur absolue Δx est calculée selon la formule suivante avec *t* la grandeur de Student :

$$\Delta x = \frac{t.s}{\sqrt{N}}$$

2.1 Erreur expérimentale pour l'analyse en XPS

Les analyses en XPS ont été effectuées le même jour sur la même cupule mais sur trois positions différentes. L'erreur expérimentale est déterminée par la méthode de Student pour 3 analyses pour un intervalle de confiance de 99% (Table 57). L'erreur relative est de 14%.

Table 57 : Répétition d'analyses et calcul de l'erreur expérimentale de l'XPS par la méthode de Student

	%at. Nb
NbSi-P4 – Analyse n°1	3,359
NbSi-P4 – Analyse n°2	3,353
NbSi-P4 – Analyse n°3	3,221
Moyenne (x_M)	**3,311**
ecart-type (*t*)	0,07800
Student pour 3 mesures, confiance de 99%	9,92
Erreur absolue (Δx)	0,447
Erreur relative en %	**13,5**

2.2 Erreur expérimentale pour l'analyse en ICP-AES

Les analyses en ICP-AES ont été effectuées le même jour. L'erreur expérimentale est déterminée par la méthode de Student pour 4 analyses pour un intervalle de confiance de 99% (Table 58). L'erreur relative est de 2%.

Table 58 : Répétition d'analyses et calcul de l'erreur expérimentale de l'XPS par la méthode de Student

	%at. Nb
NbSi-P4 – Analyse n°1	4,459
NbSi-P4 – Analyse n°2	4,418
NbSi-P4 – Analyse n°3	4,472
NbSi-P4 – Analyse n°4	4,480
Moyenne (x_M)	**4,458**
ecart-type (t)	0,02764
Student pour 4 mesures, confiance de 99%	5,84
Erreur absolue (Δx)	0,08
Erreur relative en %	**2**

2.3 Erreur expérimentale pour le test catalytique molécules modèles

Les tests catalytiques ont été effectuées avec des masses identiques de catalyseurs dans les conditions décrites en p.57.

Table 59 : Calcul de la moyenne des erreurs relatives par la méthode de Student pour une limite de confiance de 80 % pour 3 mesures du rendement en déshydratation à des TOS allant de 3 à 99 min

	Rendements en déshydratation						
TOS (min)	Analyse n°1	Analyse n°2	Analyse n°3	Moyenne	Ecart-type	Erreur absolue	Erreur relative
3	49	55	57	54	4	5	9
15	32	38	39	36	4	4	11
27	26	30	31	29	3	3	11
39	24	27	27	26	2	2	8
51	21	25	25	24	2	3	11
63	19	24	25	23	3	3	14
75	18	21	22	20	2	2	11
87	17	19	20	19	2	2	10
99	16	18	19	17	2	2	10
					Moyenne	**3**	**10**

Table 60 : Calcul de la moyenne des erreurs relatives par la méthode de Student pour une limite de confiance de 80 % pour 3 mesures du rendement en transfert d'hydrogène à des TOS allant de 3 à 99 min

	Rendements en transfert d'hydrogène						
TOS (min)	Analyse n°1	Analyse n°2	Analyse n°3	Moyenne	Ecart-type	Erreur absolue	Erreur relative
3	15	12	12	13	2	2	13
15	13	11	11	12	1	1	10
27	11	10	10	11	1	1	8
39	11	9	10	10	1	1	9
51	10	9	10	10	1	1	6
63	10	9	10	10	0	0	4
75	10	9	9	9	1	1	8
87	9	8	9	9	1	1	7
99	9	8	8	8	1	1	10
					Moyenne	**1**	**8**

3 Annexe n°3 : solubilisation du précurseur $NbCl_5$ dans le cadre de la synthèse SGNH

3.1 Données bibliographiques

Le $NbCl_5$ est soluble dans le CCl_4 (structure dimérique), l'acétonitrile (structure monomérique, formation de complexe), des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène et le toluène (solution rouge dans le benzène, possible formation d'un complexe avec cycle aromatique) [167]. A 20°C, 0,8 g de $NbCl_5$ est soluble dans 100 g de benzène. A 50°C, 2,6 g de $NbCl_5$ sont solubles dans 100 g de benzène [167]. Ce précurseur est également soluble dans une solution de HCl [97].

3.2 Essais de solubilisation effectués

3.2.1 Essais avec différents solvants

Les proportions sont calculées pour la synthèse d'un oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 contenant 10%at. Nb dans l'oxyde mixte en s'inspirant du protocole de l'étude de Debecker *et al.* [62]. Les essais de solubilisation mettent en jeu les quantités suivantes : m = 0,1 g $NbCl_5$ dans 2 ml de solvant à température ambiante en milieu anhydre (Table 61).

Table 61 : Essais de solubilisation de 0,1 g de $NbCl_5$ dans 2 ml de plusieurs solvants à température ambiante en milieu anhydre

Solvant	Solubilisation	Commentaire
CH_2Cl_2	Partiellement soluble	Solution jaune
CCl_4	Partiellement soluble	Solution jaune
$CHCl_3$	Partiellement soluble	Solution jaune
Toluène	Partiellement soluble	Solution brune
Acétonitrile	Intégralement soluble instantanément	Solution jaune

Conclusions :

- l'acétonitrile est le solvant de choix car il solubilise intégralement et instantanément le $NbCl_5$ à température ambiante pour les proportions de solvant indiquées dans la littérature. Il convient d'essayer de synthétiser l'oxyde mixte à l'aide d'acétonitrile à la place du CH_2Cl_2,

- étant donné que le CH_2Cl_2 est le solvant indiqué dans la littérature, il convient d'explorer plusieurs proportions de ce solvant pour solubiliser le précurseur.

3.2.2 Essais avec mélanges de solvants et différentes proportions de solvants

Les proportions sont calculées pour la synthèse d'un oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 contenant 10%at. Nb dans l'oxyde mixte en s'inspirant du protocole de l'étude de Debecker *et al.* [62]. Les essais de

solubilisation mettent en jeu les quantités suivantes : m = 0,1 g $NbCl_5$ à température ambiante en milieu anhydre (Table 62).

Table 62 : Essais de solubilisation de 0,1 g de $NbCl_5$ dans plusieurs mélanges de solvants à température ambiante en milieu anhydre

Solvant(s)	Solubilisation	Commentaire
CH_2Cl_2 : 2 ml $^{i}Pr_2O$: 1 ml	Partiellement soluble	Quantité stœchiométrique d'oxygène par rapport aux précurseurs chlorés dans le milieu de synthèse, solution jaune
CH_2Cl_2 : 2 ml $^{i}Pr_2O$: **2x**1 ml	Intégralement soluble instantanément	Excès de donneur d'oxygène **x2** (volumique), solution jaune
CH_2Cl_2 : 2 ml $^{i}Pr_2O$: 1 + **0,2x**1 ml	Intégralement soluble instantanément	Excès de donneur d'oxygène **x0,2** (volumique), solution jaune
CH_2Cl_2 : 2 ml $^{i}Pr_2O$: 1 + **0,06x**1 ml	Intégralement soluble après une nuit à température ambiante	Excès de donneur d'oxygène **x0,06** (volumique), solution jaune

Conclusions : en utilisant les solvants et donneurs d'oxygènes figurant dans la littérature, seul l'excès d'$^{i}Pr_2O$ permet de solubiliser l'intégralité du $NbCl_5$. Etant donné que la variation de sa proportion risque de faire varier les cinétiques d'étherolyse et de condensation, il convient d'ajouter l'excès minimal de ce composé organique, ce qui correspond à un excès de 6% volumique après une durée de solubilisation d'une nuit.

3.3 Essais de synthèse effectués

Les proportions sont calculées pour la synthèse d'un oxyde mixte Nb_2O_5-SiO_2 contenant 10%at. Nb dans l'oxyde mixte en s'inspirant du protocole de l'étude de Debecker *et al.* [62] de façon à synthétiser 3,5 g de catalyseur (Table 63).

Table 63 : Essais de synthèse d'oxydes mixtes Nb_2O_5-SiO_2

Particularité	Composition du mélange réactionnel	Résultat obtenu
Protocole inspiré de la littérature	m_{NbCl5} = 1,4 g, V_{SiCl4} = 5,3 ml, $V_{solvant\ CH2Cl2}$ = 23,3 ml, V_{iPr2O} = 15,7 ml => Avant autoclavage une fraction du $NbCl_5$ n'est pas solubilisée dans le milieu réactionnel, y compris en broyant finement les grains de $NbCl_5$, en laissant une nuit sous agitation et en chauffant à 110°C (synthèse en tube scellé)	Obtention d'un gel contenant des grains noirs
Solvant acétonitrile	m_{NbCl5} = 1,4 g, V_{SiCl4} = 5,3 ml, $V_{solvant\ acétonitrile}$ = 23,3 ml, V_{iPr2O} = 15,7 ml => Solubilisation instantanée du $NbCl_5$	Pas de gel formé
Excès de 50% massique d'$^{i}Pr_2O$	m_{NbCl5} = 1,4 g, V_{SiCl4} = 5,3 ml, $V_{solvant\ CH2Cl2}$ = 23,3 ml, V_{iPr2O} = 32 ml => Solubilisation instantanée du $NbCl_5$	Pas de gel formé
Excès de 6% massique d'$^{i}Pr_2O$	m_{NbCl5} = 1,4 g, V_{SiCl4} = 5,3 ml, $V_{solvant\ CH2Cl2}$ = 23,3 ml, V_{iPr2O} = 16,7 ml => Solubilisation du $NbCl_5$ après une nuit à temperature ambiante	Obtention d'un gel d'aspect uniforme sans grains noirs

Conclusions : à l'issue de ces essais, seul l'excès de 6% massique de donneur d'oxygène $^{i}Pr_2O$ a permis de solubiliser l'intégralité du précurseurs $NbCl_5$ et de former un gel d'apsect uniforme sans grains noirs.

4 Annexe n°4 : solubilisation du précurseur $MgCl_2$

4.1 Données bibliographiques

Le $MgCl_2$ est soluble dans l'eau et dans les alcools [97] mais aussi dans une solution d'éther diéthylique et de tétraéthylène glycol en milieu anhydre [168].

4.2 Essais de solubilisation effectués

4.2.1 Essais de solubilisation du $MgCl_2$ avec différents solvants

Les proportions sont calculées pour la synthèse d'un oxyde mixte MgO-SiO_2 contenant 50%at. Mg dans l'oxyde mixte en s'inspirant du protocole de l'étude de Debecker *et al.* [62]. Les essais de solubilisation mettent en jeu les quantités suivantes : m = 0,1 g $MgCl_2$ dans 2 ml de solvant à température ambiante en milieu anhydre (Table 64).

Table 64 : Essais de solubilisation de 0,1 g de $MgCl_2$ dans 2 ml de plusieurs solvants à température ambiante en milieu anhydre

Solvant	Solubilisation	Commentaire
CH_2Cl_2	Non soluble	Grains de précurseur blancs collés au fond du ballon
CH_2Cl_2	Non soluble	+ 1 ml $^{i}Pr_2O$ + 0,25 ml $SiCl_4$ => Non soluble
MeOH	Partiellement soluble	Formation d'une suspension qui décante après 1 nuit, ajout de 2 ml de toluène ne provoque pas de différence, ajout de 2 ml de $_{i}Pr_2O$ ne provoque pas de différence
$^{i}Pr_2O$	Non soluble	+ 1 ml de MeOH, partiellement soluble
Toluène	Non soluble	

Conclusions : seul le méthanol permet de solubiliser une fraction de $MgCl_2$ engagé dans le milieu de synthèse.

4.2.2 Essais de solubilisation du $MgOEt_2$ avec différents solvants

Les essais de solubilisation mettent en jeu les quantités suivantes : m = 0,1 g $MgOEt_2$ (Sigma-Aldrich, pureté 98%) dans 2 ml de solvant à température ambiante en milieu anhydre (Table 65).

Table 65 : Essais de solubilisation de 0,1 g de $MgEtOEt_2$ dans 2 ml de plusieurs solvants à température ambiante en milieu anhydre

Solvant	Solubilisation	Commentaire
CH_2Cl_2	Non soluble	+ 1 ml $^{i}Pr_2O$ + 0,25 ml $SiCl_4$ => Non soluble
Acétonitrile	Non soluble	
MeOH	Non soluble	Formation d'une suspension qui décante après 1 nuit, l'ajout de 2 ml de toluène ne provoque pas de différence, ajout de 2 ml de $_{i}Pr_2O$ ne provoque pas de différence
$^{i}Pr_2O$	Non soluble	+ 1 ml de MeOH, partiellement soluble
Toluène	Non soluble	

Conclusions : aucun solvant ne permet de solubiliser ce précurseur dans le milieu réactionnel.

5 Annexe n°5 : propriétés de la silice pure synthétisée par SGNH (Protocole n°3, p. 46)

5.1 Texture

Table 66 : Texture de la silice pure synthétisée par SGNH

S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. des.}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)
690	1,59	11	9	140

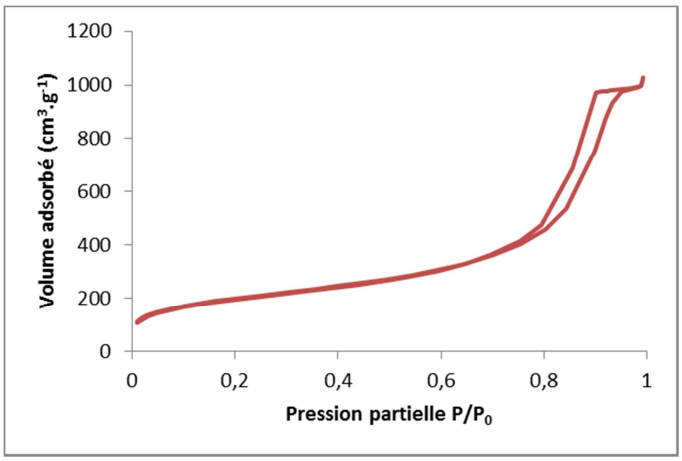

Figure 129 : Isotherme de physisorption d'azote de la silice pure synthétisée par SGNH

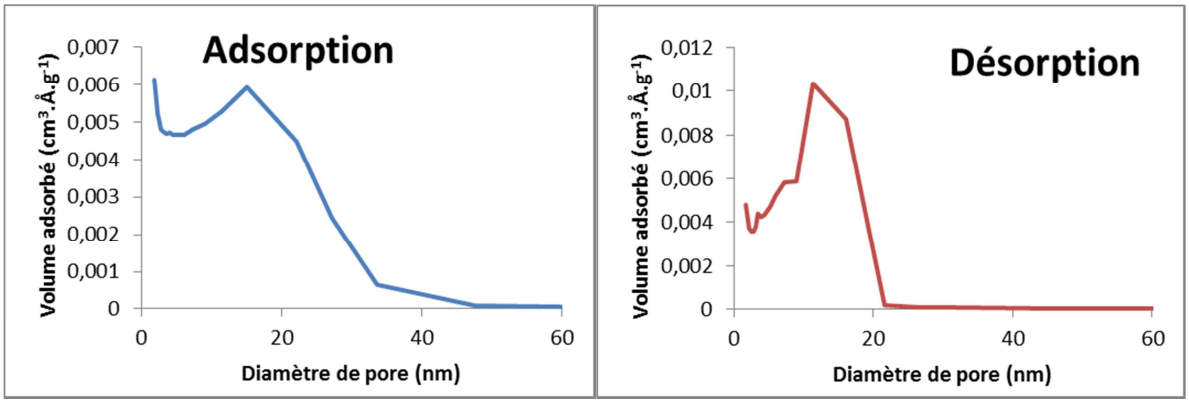

Figure 130 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (gauche) et à la désorption (droite) de la silice pure synthétisée par SGNH

5.2 CO-FTIR

Lorsque le CO interagit avec l'ensemble des hydroxyles, le déplacement en fréquence de la vibration des liaisons OH vers de plus bas nombres d'onde est caractéristique de la perturbation de la liaison O-H par le CO, et donc caractéristique de la force des liaisons O-H. Pour une silice pure comportant des hydroxyles non acides en surface, ce déplacement est généralement situé entre 80 et 110 cm^{-1}. Pour la silice pure synthétisée par SGNH, ce déplacement est de 80 cm^{-1} (Figure 131).

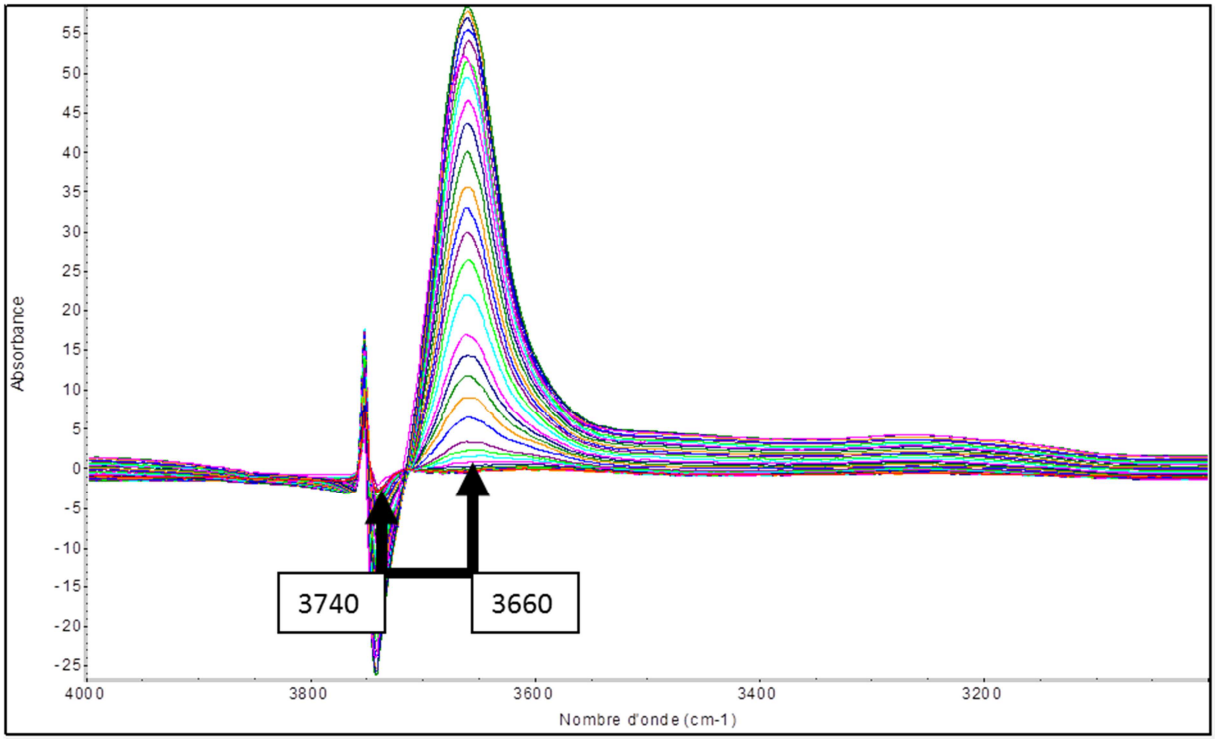

Figure 131 : Spectres FTIR soustraits de la région des hydroxyles (4000-3300 cm^{-1}) au cours de l'adsorption de CO de la silice pure synthétisée par SGNH au contact du CO (chaque spectre est généré après un pulse de CO)

6 Annexe n°6 : réactivité de l'échantillon MgSi-P2

6.1 TPD-NH_3

L'échantillon MgSi-P2 répond à l'analyse par TPD-NH_3 en révélant la présence de sites acides de forces faible et moyenne. La densité massique de ces sites acides est néanmoins très faible par rapport à celle de l'aluminosilicate Sigma-Aldrich Grade 135 (Figure 132).

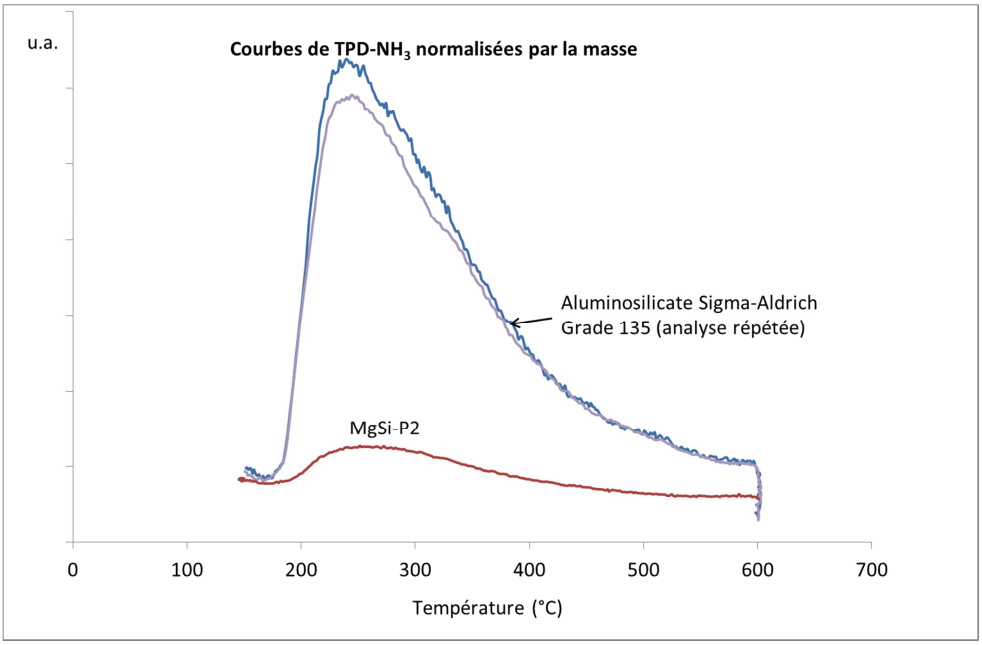

Figure 132 : Thermogrammes obtenus pas TPD-NH_3 de l'échantillon MgSi-P2 et l'aluminosilicate Sigma-Aldrich grade 135

6.2 Test catalytique molécules modèles mettant en jeu le mélange cyclopentanol/cyclohexanone

L'échantillon MgSi-P2 est très quasi-inactif en déshydratation et en transfert d'hydrogène (Figure 133).

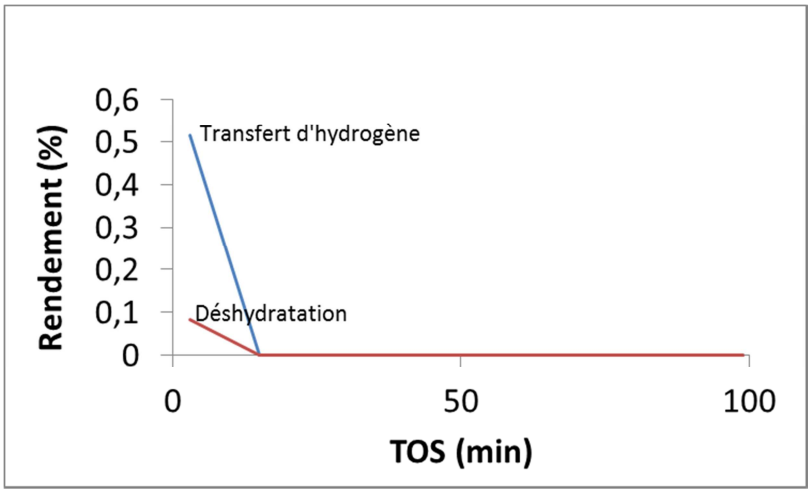

Figure 133 : Rendements en déshydratation et en transfert d'hydrogène pour 0,05 g de l'échantillon MgSi-P2 dans le cadre de la conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone

7 Annexe n°7 : propriétés de la silice pure Grace X254

7.1 Texture

Table 67 : Texture de la silice Grace X254

S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. des.}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)
555	0,85	6	6	0

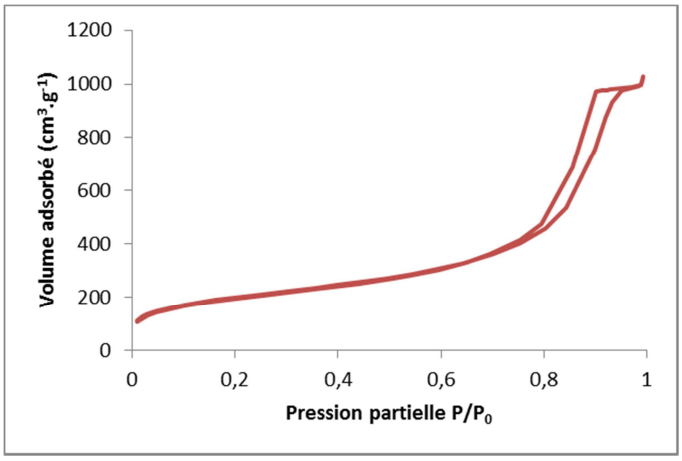

Figure 134 : Isotherme de physisorption d'azote de la silice pure Grace X254

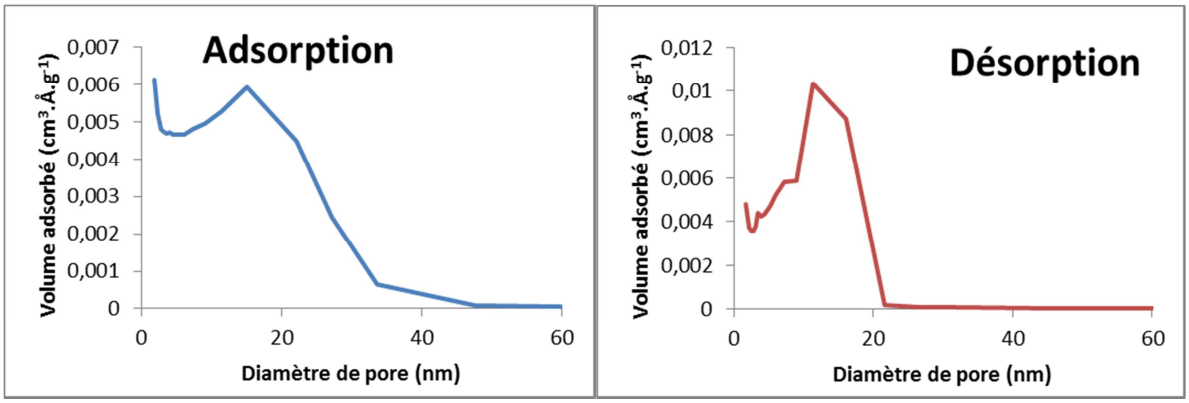

Figure 135 : Diamètres des pores en fonction du volume adsorbé obtenus par physisorption d'azote à l'adsorption (gauche) et à la désorption (droite) de la silice pure Grace X254

8 Annexe n°8 : solubilisation du précurseur $TaCl_5$ dans le cadre de la synthèse SGNH

8.1 Données bibliographiques

Comme le $NbCl_5$, le $TaCl_5$ est soluble dans le CCl_4 (structure dimérique), l'acétonitrile (structure monomérique, formation de complexe), hydrocarbures aromatiques tel que le benzène et le toluène (solution rouge dans le benzène, possible formation d'un complexe avec cycle aromatique) [167]. Il est également soluble dans l'éthanol [97]. La Table 68 donne la solubilité en g de $TaCl_5$ dans plusieurs solvants.

Table 68 : Solubilité du $TaCl_5$ dans divers solvants (g/100 g de solvant) [167]

	Cyclohexane	Benzene	Toluène	m-Xylène	Mesitylene	CCl_4
20°C	0,5	0,7	0,8	0,7	0,7	0,6
50°C	1,6	2,7	2,3	2,5	2,4	1,4

8.2 Essais de solubilisation effectués

8.2.1 Essais avec différents solvants

Les proportions sont calculées pour la synthèse d'un oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2 contenant 6%at. Ta dans l'oxyde mixte en s'inspirant du protocole de l'étude de Debecker *et al.* [62]. Les essais de solubilisation mettent en jeu les quantités suivantes : m = 0,1 g $TaCl_5$ dans 2 ml de solvant à température ambiante en milieu anhydre (Table 69).

Table 69 : Essais de solubilisation de 0,1 g de $TaCl_5$ dans 2 ml de plusieurs solvants à température ambiante en milieu anhydre

Solvant	Solubilisation	Commentaire
CH_2Cl_2	Partiellement soluble	
$^{i}Pr_2O$	Partiellement soluble	
Acétonitrile	Partiellement soluble	
MeOH	Soluble instantanément	
Toluène	Partiellement soluble	Solution jaune
Et_2O	Partiellement soluble	
$CHCl_3$	Partiellement soluble	
CCl_4	Partiellement soluble	

Conclusions :

- le $TaCl_5$ n'a pas montré la même solubilité que ce qui est décrit par Fairbrother *et al.* [167] dans les solvants tels que l'acétonitrile, le toluène, le CCl_4, le CH_2Cl_2, le $CHCl_3$, l'$^{i}Pr_2O$. Dans les conditions de travail décrites par ces chercheurs, les solvants et le $TaCl_5$ sont ultra purifiés. Ces conditions sont probablement difficiles à atteindre. En effet, nous avons observé au laboratoire que pour un précurseur chloré $ZrCl_4$, une version pure à 99,99 % était soluble dans le milieu réactionnel de synthèse SGNH, tandis qu'une version pure à 99% seulement était insoluble. La pureté des composés joue un rôle essentiel dans la mise en solution de ce milieu réactionnel,

- le $TaCl_5$ est uniquement soluble dans le MeOH. Cela suppose d'effectuer une synthèse par la voie alcool, qui n'est pas une voie de synthèse de prédilection (formation de HCl in situ et potentielle formation d'eau). Par la suite, des essais de solubilisation avec des combinaisons de solvants sont effectués.

8.2.2 Essai avec combinaisons de solvants

Les proportions sont calculées pour la synthèse d'un oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2 contenant 6%at. Ta dans l'oxyde mixte en s'inspirant du protocole de l'étude de Debecker *et al.* [62]. Les essais de solubilisation mettent en jeu les quantités suivantes : m = 0,1 g $TaCl_5$ à température ambiante en milieu anhydre (Table 70).

Table 70 : Essais de solubilisation de 0,1 g de $TaCl_5$ avec plusieurs mélanges de solvants à température ambiante en milieu anhydre

Solvant(s)	Solubilisation	Commentaire
CH_2Cl_2 : 2 ml $^{i}Pr_2O$: 1 ml	Partiellement soluble	
CH_2Cl_2 : 2 ml MeOH : 1 goutte	Intégralement soluble instantanément	
CH_2Cl_2 : 2 ml $^{i}PrOH$: 1 ml	Partiellement soluble	Formation d'une suspension qui décante
CH_2Cl_2 : 2 ml MeOH : 0,1 ml $SiCl_4$: 0,7 ml $^{i}Pr_2O$: 2 ml	Intégralement soluble instantanément	L'intégralité des composés du milieu réactionnel se trouvent en solution à l'aide du méthanol en co-solvant pour une proportion de 0,1 ml(MeOH)/g($TaCl_5$)
CH_2Cl_2 : 2 ml $SiCl_4$: 0,7 ml Alcool benzylique : 2 ml		Lors de l'ajout d'alcool benzylique, un dégagement gazeux très brutal s'est produit (potentiellement nocif pour la boite à gant). Le $TaCl_5$ solide est devenu orange et après 1 h, le mélange a formé un gel compact contenant des grains noirs non uniformes (teneur en H_2O de l'alcool : 40 ppm). Une formation rapide de HCl et de H_2O est suspectée, qui mènerait à une diminution du pH et à la réaction des $SiCl_4$ avant la dissolution complète du $TaCl_5$ solide

Conclusions : L'intégralité des composés du milieu réactionnel se trouvent en solution à l'aide du methanol en co-solvant pour une proportion de 0,1 ml(MeOH)/g($TaCl_5$)

8.2.3 Essai avec mélanges de solvants et différentes proportions de solvants

Les proportions sont calculées pour la synthèse d'un oxyde mixte Ta_2O_5-SiO_2 contenant 6%at. Ta dans l'oxyde mixte en s'inspirant du protocole de l'étude de Debecker *et al.* [62]. Les essais de solubilisation mettent en jeu les quantités suivantes : m = 0,1 g $TaCl_5$ à température ambiante en milieu anhydre (Table 71).

Table 71 : Essais de solubilisation de 0,1 g de $TaCl_5$ avec plusieurs proportions de solvants à température ambiante en milieu anhydre

Solvant(s)	Solubilisation	Commentaire
CH_2Cl_2 : **2x**2 ml $^{i}Pr_2O$: 1 ml $SiCl_4$: 0,7 ml	Partiellement soluble	Après une semaine à température ambiante, une fraction considérable de $TaCl_5$ n'est pas solubilisée
CH_2Cl_2 : 2 ml $^{i}Pr_2O$: **2x**1 ml $SiCl_4$: 0,7 ml	Partiellement soluble	Après une semaine à température ambiante, une fraction considérable de $TaCl_5$ n'est pas solubilisée
CH_2Cl_2 : **2x**2 ml $^{i}Pr_2O$: **2x**1 ml $SiCl_4$: 0,7 ml	La quasi intégralité du $TaCl_5$ introduit est solubilisée	Après une semaine à température ambiante, une fraction supplémentaire de $TaCl_5$ a été solubilisée, des résidus solides persistent tout de même

Conclusions : les conditions qui permettent de solubiliser une fraction maximale de $TaCl_5$ impliquent de doubler le volume de CH_2Cl_2 et de $^{i}Pr_2O$ après une semaine à température ambiante.

9 Annexe n°9 : propriétés de solides de référence

9.1 Textures

9.1.1 Aluminosilicate Sigma Aldrich grade 135

Table 72 : Texture de l'aluminosilicate Sigma Aldrich grade 135

S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. des.}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)
470	0,67	5	6	0

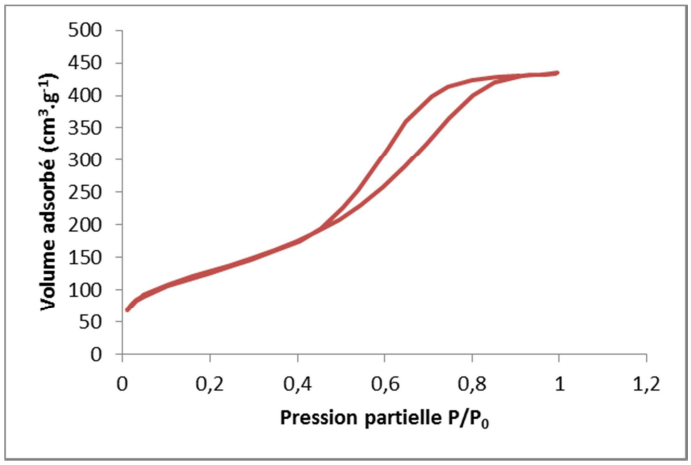

Figure 136 : Isotherme de physisorption d'azote de l'aluminosilicate Sigma Aldrich grade 135

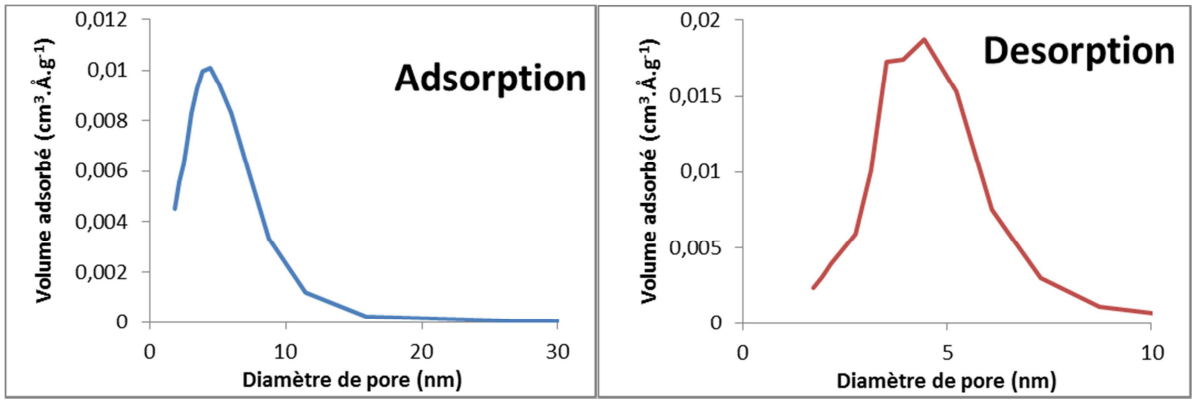

Figure 137 : Diamètre des pores en fonction du volume adsorbé obtenu par physisorption d'azote à l'adsorption (gauche) et à la désorption (droite) de l'aluminosilicate Sigma Aldrich grade 135

9.1.2 Oxyde MgO pur

Table 73 : Texture de l'oxyde MgO pur

S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. des.}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)
60	0,44	15	30	-

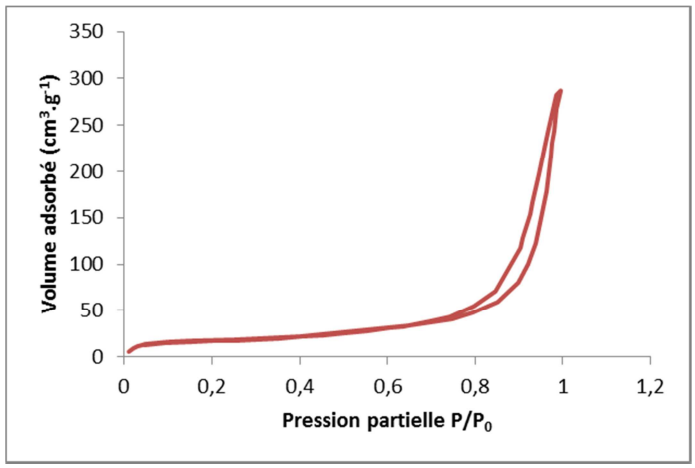

Figure 138 : Isotherme de physisorption d'azote de l'oxyde MgO pur

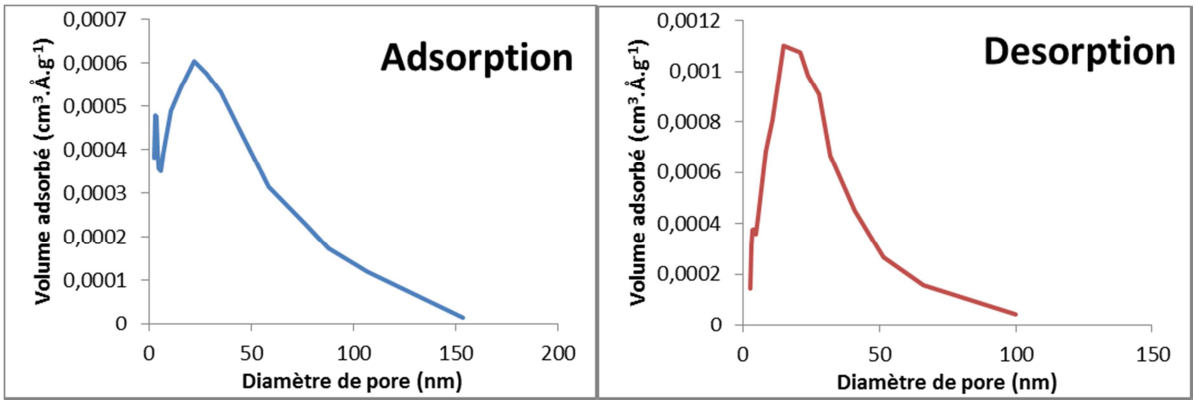

Figure 139 : Diamètre des pores en fonction du volume adsorbé obtenu par physisorption d'azote à l'adsorption (gauche) et à la désorption (droite) de l'oxyde MgO pur

9.1.3 Deloxan : Polysiloxane fonctionnalisé avec thio-urée

Table 74 : Texture de l'échantillon Deloxan[7]

S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$D_{p\text{-max. des.}}$ (nm)	$D_{p\ 4V/A}$ (nm)	S_μ (m^2/g)
330	-	-	-	-

9.2 CO-FTIR

L'aluminosilicate Sigma Aldrich Grade 135 répond à l'analyse CO-FTIR en révélant la présence de sites acides de Lewis forts, de sites acides de Lewis moyens et faibles mais aussi de sites acides de Brønsted de type SiOHAl (Figure 140).

[7] Analyse effectuée à deux reprise avec problème technique au cours de l'analyse, les premiers points ont toutefois permis de déterminer la surface spécifique

L'oxyde MgO pur répond à l'analyse CO-FTIR en révélant des sites acides de Lewis de force faible mis en jeux dans les paires acide-base Mg^{+}-O^{-} associés à des bases fortes (Figure 141).

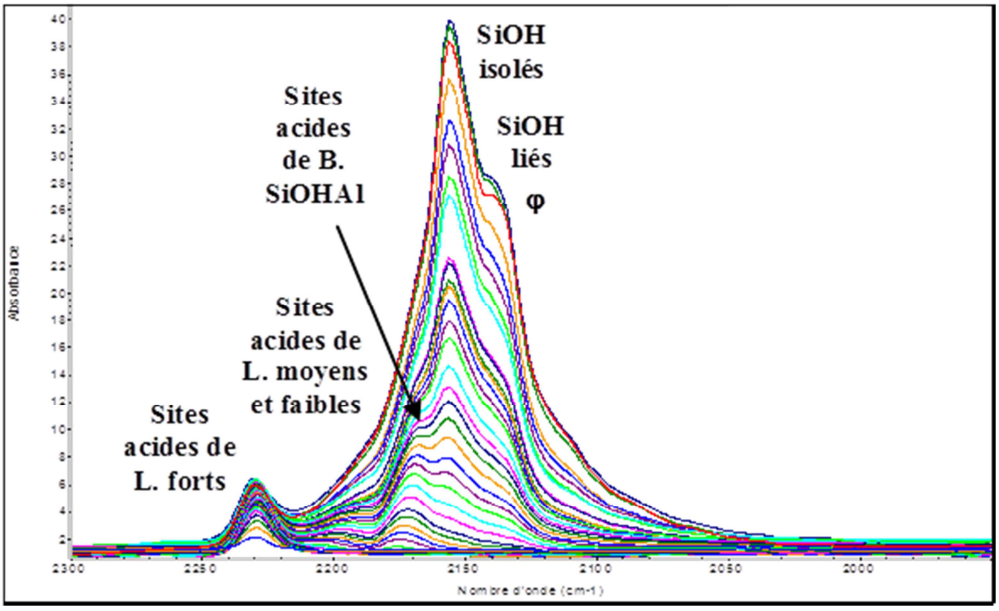

Figure 140 : Spectres FTIR soustraits de la région d'interaction du CO (2300-2000 cm^{-1}) de l'aluminosilicate Aldrich Garde 135 au contact du CO (chaque spectre est généré après un pulse de CO)

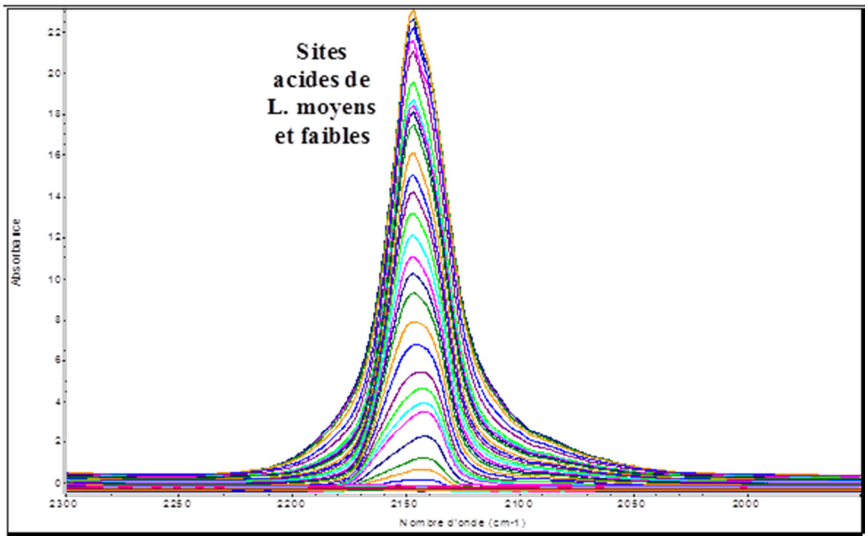

Figure 141 : Spectres FTIR soustraits de la région d'interaction du CO (2300-2000 cm^{-1}) de l'oxyde MgO pur au contact du CO (chaque spectre est généré après un pulse de CO)

9.3 Réactivité en test catalytique molécules modèles de conversion du mélange cyclopentanol/cyclohexanone

L'échantillon Deloxan, présentant des sites acides de Brønsted forts uniquement catalyse la réaction de déshydratation pour un rendement de près de 100% qui évolue à 70% à isomasse après 100 minutes, mais pas la réaction de transfert d'hydrogène (Figure 142). L'aluminosilicate Aldrich Grade 135, possédant des sites acides de Lewis et de Brønsted catalyse la réaction de déshydratation pour un rendement qui reste stable autour de 20% à isomasse et de transfert d'hydrogène pour un

rendement évoluant de 2 à 10% à isomasse. Enfin l'oxyde MgO qui est fortement basique catalyse la réaction de transfert d'hydrogène uniquement pour un rendement de 10% à isomasse (rendement faible causée par une surface spécifique faible) à 3 minutes, mais il se désactive totalement au bout de 50 minutes.

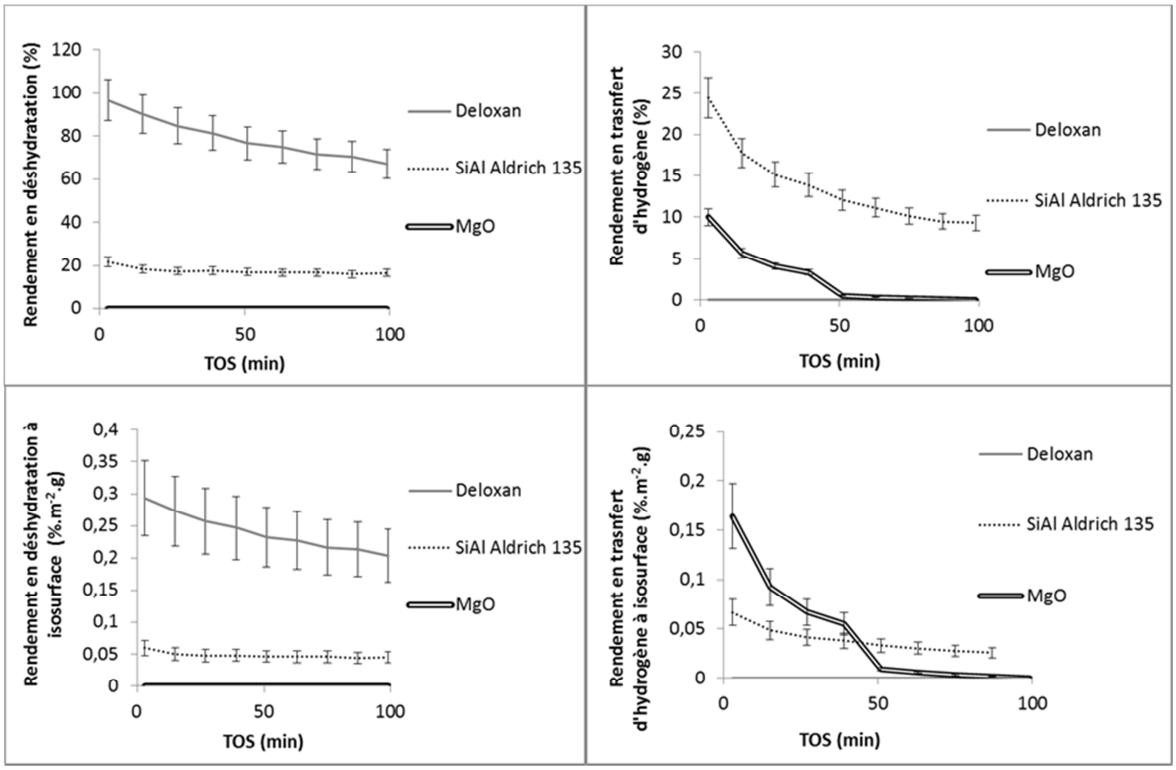

Figure 142 : Rendements en déshydratation (à gauche) et en transfert d'hydrogène (à droite) normalisés par la masse du mélange cyclopentanol/cyclohexanone des solides modèles

Références bibliographiques

[1] J.C. Serrano-Ruiz, R. Luque, J.H. Clark, Chapter 17 - The Role of Heterogeneous Catalysis in the Biorefinery of the Future, in: K.S. Triantafyllidis, A.A. Lappas, M. Stöcker (Eds.) The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 557-576.
[2] M. Rose, Catalysis for the Conversion of Biomass and its Derivatives. (Max Planck Research Library for the History and Development of Knowledge.) Edited by Malte Behrens and Abhaya K. Datye, Angewandte Chemie International Edition, 52 (2013) 9613-9613.
[3] L. Jin, C.-h. Kuo, S.L. Suib, Chapter 11 - Heterogeneous Catalysts for Biomass Conversion, in: S.L. Suib (Ed.) New and Future Developments in Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 253-270.
[4] H. Xiong, H.N. Pham, A.K. Datye, Hydrothermally stable heterogeneous catalysts for conversion of biorenewables, Green Chemistry, 16 (2014) 4627-4643.
[5] C. Marcilly, Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals, Journal of Catalysis, 216 (2003) 47-62.
[6] P. Bhaumik, P.L. Dhepe, From Lignocellulosic Biomass to Furfural: Insight into the Active Species of a Silica-Supported Tungsten Oxide Catalyst, ChemCatChem, (2016) 1-9.
[7] X. Gao, I.E. Wachs, Titania–silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties, Catalysis Today, 51 (1999) 233-254.
[8] M.K. Wiedmann, Y.J. Pagan-Torres, M.H. Tucker, J.A. Dumesic, T.F. Kuech, Atomic layer deposition for improved stability of catalysts for the conversion of biomass to chemicals and fuels, Materials Research Society Symposium Proceedings, 2011, pp. 1-6.
[9] M.A.F. e Santos, I.P. Lôbo, R.S. da Cruz, Synthesis and Characterization of Novel ZrO2-SiO2 Mixed Oxides.
[10] F. Zaccheria, S. Brini, R. Psaro, N. Scotti, N. Ravasio, Esterification of acidic oils over a versatile amorphous solid catalyst, ChemSusChem, 2 (2009) 535-537.
[11] Q. Zhuang, J.M. Miller, ZrO2/SiO2 mixed oxides as catalysts for alcohol dehydration, Applied Catalysis A: General, 209 (2001) L1-L6.
[12] V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, S. Tolborg, E. Taarning, Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer reaction of crotonaldehyde with ethanol over Zr-containing catalysts, Journal of Catalysis, 316 (2014) 121-129.
[13] B. Zhang, M. Tang, J. Yuan, L. Wu, Support Effect in Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Benzaldehyde over Supported Zirconia Catalysts, Chinese Journal of Catalysis, 33 (2012) 914-922.
[14] T. López, R. Gomez, M.E. Llanos, E. López-Salinas, Acidic-base properties of silica-magnesia sol-gel mixed oxides: Use of 2 butanol as test reaction, Materials Letters, 38 (1999) 283-288.
[15] S. Morselli, P. Moggi, D. Cauzzi, G. Predieri, Preparation and characterization of niobia and silica-niobia systems, in: P.A.J.R.M.J.A.M.P.G. B. Delmon, G. Poncelet (Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier1998, pp. 763-772.
[16] P. Carniti, A. Gervasini, M. Marzo, Dispersed NbOx Catalytic Phases in Silica Matrixes: Influence of Niobium Concentration and Preparative Route, The Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 14064-14074.
[17] H.-J. Chae, T.-W. Kim, Y.-K. Moon, H.-K. Kim, K.-E. Jeong, C.-U. Kim, S.-Y. Jeong, Butadiene production from bioethanol and acetaldehyde over tantalum oxide-supported ordered mesoporous silica catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 150–151 (2014) 596-604.
[18] G. Guiu, P. Grange, Acidic and Catalytic Properties of SiO2-Ta2O5 Mixed Oxides Prepared by the Sol-Gel Method, Journal of Catalysis, 156 (1995) 132-138.
[19] J. Ren, Z. Li, S. Liu, Y. Xing, K. Xie, Silica–Titania mixed Oxides: Si–O–Ti Connectivity, Coordination of Titanium, and Surface Acidic Properties, Catalysis Letters, 124 (2008) 185-194.
[20] H.H. Kung, Formation of new acid sites in dilute oxide solid solutions: A predictive model, Journal of Solid State Chemistry, 52 (1984) 191-196.

[21] D.P. Debecker, V. Hulea, P.H. Mutin, Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic sol–gel: A review, Applied Catalysis A: General, 451 (2013) 192-206.
[22] D.P. Debecker, P.H. Mutin, Non-hydrolytic sol-gel routes to heterogeneous catalysts, Chemical Society Reviews, 41 (2012) 3624-3650.
[23] S. Carre, N.S. Gnep, R. Revel, P. Magnoux, Characterization of the acid–base properties of transition aluminas by model reaction, Applied Catalysis A: General, 348 (2008) 71-78.
[24] R. Cohen, C.R. Graves, S.T. Nguyen, J.M.L. Martin, M.A. Ratner, The Mechanism of Aluminum-Catalyzed Meerwein−Schmidt−Ponndorf−Verley Reduction of Carbonyls to Alcohols, Journal of the American Chemical Society, 126 (2004) 14796-14803.
[25] Y. Schuurman, G. Fogassy, C. Mirodatos, Chapter 10 - Tomorrow's Biofuels: Hybrid Biogasoline by Co-processing in FCC Units, in: K.S. Triantafyllidis, A.A. Lappas, M. Stöcker (Eds.) The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 321-349.
[26] V.K. Gupta, R. Potumarthi, A. O'Donovan, C.P. Kubicek, G.D. Sharma, M.G. Tuohy, Chapter 2 - Bioenergy Research: An Overview on Technological Developments and Bioresources, in: V.K. Gupta, M.G. Tuohy, C.P. Kubicek, J. Saddler, F. Xu (Eds.) Bioenergy Research: Advances and Applications, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 23-47.
[27] P. O'Connor, Chapter 1 - A General Introduction to Biomass Utilization Possibilities, in: K.S. Triantafyllidis, A.A. Lappas, M. Stöcker (Eds.) The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 1-25.
[28] M. FitzPatrick, P. Champagne, M.F. Cunningham, R.A. Whitney, A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products, Bioresource Technology, 101 (2010) 8915-8922.
[29] E. de Jong, R.J.A. Gosselink, Chapter 17 - Lignocellulose-Based Chemical Products, in: V.K. Gupta, M.G. Tuohy, C.P. Kubicek, J. Saddler, F. Xu (Eds.) Bioenergy Research: Advances and Applications, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 277-313.
[30] G. Li, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, Synergy between Lewis acid sites and hydroxyl groups for the isomerization of glucose to fructose over Sn-containing zeolites: A theoretical perspective, Catalysis Science and Technology, 4 (2014) 2241-2250.
[31] T. Komanoya, K. Nakajima, M. Kitano, M. Hara, Synergistic Catalysis by Lewis Acid and Base Sites on ZrO2 for Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction, The Journal of Physical Chemistry C, 119 (2015) 26540-26546.
[32] H.-J. Chae, T.-W. Kim, Y.-K. Moon, H.-K. Kim, K.-E. Jeong, C.-U. Kim, S.-Y. Jeong, Butadiene production from bioethanol and acetaldehyde over tantalum oxide-supported ordered mesoporous silica catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 150–151 (2014) 596-604.
[33] C. Angelici, M.E.Z. Velthoen, B.M. Weckhuysen, P.C.A. Bruijnincx, Influence of acid-base properties on the Lebedev ethanol-to-butadiene process catalyzed by SiO2-MgO materials, Catalysis Science & Technology, 5 (2015) 2869-2879.
[34] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, Nb2O5·nH2O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites, Journal of the American Chemical Society, 133 (2011) 4224-4227.
[35] H.Y. Kim, P. Liu, Complex Catalytic Behaviors of CuTiOx Mixed-Oxide during CO Oxidation, The Journal of Physical Chemistry C, 119 (2015) 22985-22991.
[36] S. Lecarpentier, J. van Gestel, K. Thomas, J.P. Gilson, M. Houalla, Influence of W loading on the environment of Si in WO3/ZrO2-SiO2 catalysts, Applied Catalysis A: General, 374 (2010) 137-141.
[37] A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, K. Ebitani, A one-pot reaction for biorefinery: combination of solid acid and base catalysts for direct production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharides, Chemical Communications, (2009) 6276-6278.
[38] E.W. McFarland, H. Metiu, Catalysis by Doped Oxides, Chemical Reviews, 113 (2013) 4391-4427.

[39] K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, A new hypothesis regarding the surface acidity of binary metal oxides, Bull. Chem. Soc. Jpn, 47 (1974) 1064-1066.
[40] J.B. Miller, E.I. Ko, Acidic Properties of Silica-Containing Mixed Oxide Aerogels:Preparation and Characterization of Zirconia–Silica andComparison to Titania–Silica, Journal of Catalysis, 159 (1996) 58-68.
[41] Y. Zhang, L. Pan, C. Gao, Y. Zhao, Synthesis of ZrO2–SiO2 mixed oxide by alcohol-aqueous heating method, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 58 (2011) 572.
[42] T. Fernandez, G. Jose, S. Mathew, R. PR, U. NV, An ultra-low hydrolysis sol-gel route for titanosilicate xerogels and their characterization, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 41 (2007) 163-168.
[43] D.C.M. Dutoit, M. Schneider, A. Baiker, Titania-Silica Mixed Oxides, Journal of Catalysis, 153 (1995) 165-176.
[44] D. Skoda, A. Styskalik, Z. Moravec, P. Bezdicka, C.E. Barnes, J. Pinkas, Mesoporous titanosilicates by templated non-hydrolytic sol–gel reactions, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 74 (2015) 810-822.
[45] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, The preparation of high surface area CeO2–ZrO2 mixed oxides by a surfactant-assisted approach, Catalysis Today, 43 (1998) 79-88.
[46] B.J. Clapsaddle, A.E. Gash, J.H. Satcher Jr, R.L. Simpson, Silicon oxide in an iron(III) oxide matrix: the sol–gel synthesis and characterization of Fe–Si mixed oxide nanocomposites that contain iron oxide as the major phase, Journal of Non-Crystalline Solids, 331 (2003) 190-201.
[47] C.M. Parler, J.A. Ritter, M.D. Amiridis, Infrared spectroscopic study of sol–gel derived mixed-metal oxides, Journal of Non-Crystalline Solids, 279 (2001) 119-125.
[48] A.A. Bernardes, C. Radtke, d.M.C.M. Alves, I.M. Baibich, M. Lucchese, J.H.Z. dos Santos, Synthesis and characterization of SiO2–CrO3, SiO2–MoO3, and SiO2–WO3 mixed oxides produced using the non-hydrolytic sol–gel process, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 69 (2014) 72-84.
[49] M.S.P. Francisco, Y. Gushikem, Synthesis and characterization of SiO2-Nb2O5 systems prepared by the sol-gel method: structural stability studies, Journal of Materials Chemistry, 12 (2002) 2552-2558.
[50] E.L. Lee, I.E. Wachs, In Situ Spectroscopic Investigation of the Molecular and Electronic Structures of SiO2 Supported Surface Metal Oxides, The Journal of Physical Chemistry C, 111 (2007) 14410-14425.
[51] A.M. Seco, M.C. Gonçalves, R.M. Almeida, Densification of hybrid silica–titania sol–gel films studied by ellipsometry and FTIR, Materials Science and Engineering: B, 76 (2000) 193-199.
[52] M. Andrianainarivelo, R. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux, Mixed oxides SiO2-ZrO2 and SiO2-TiO2 by a non-hydrolytic sol-gel route, Journal of Materials Chemistry, 6 (1996) 1665-1671.
[53] V. Lafond, P.H. Mutin, A. Vioux, Control of the Texture of Titania−Silica Mixed Oxides Prepared by Nonhydrolytic Sol−Gel, Chemistry of Materials, 16 (2004) 5380-5386.
[54] Z. He, X. Wang, Renewable energy and fuel production over transition metal oxides: The role of oxygen defects and acidity, Catalysis Today.
[55] V. Boffa, J.E. ten Elshof, A.V. Petukhov, D.H.A. Blank, Microporous Niobia–Silica Membrane with Very Low CO2 Permeability, ChemSusChem, 1 (2008) 437-443.
[56] A. Aronne, E. Marenna, V. Califano, E. Fanelli, P. Pernice, M. Trifuoggi, A. Vergara, Sol–gel synthesis and structural characterization of niobium-silicon mixed-oxide nanocomposites, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 43 (2007) 193-204.
[57] F. Del Monte, W. Larsen, J.D. Mackenzie, Chemical interactions promoting the ZrO2 tetragonal stabilization in ZrO2–SiO2 binary oxides, Journal of the American Ceramic Society, 83 (2000) 1506-1512.
[58] H. Chen, W.-L. Dai, J.-F. Deng, K. Fan, Novel Heterogeneous W-Doped MCM-41 Catalyst for Highly Selective Oxidation of Cyclopentene to Glutaraldehyde by Aqueous H2O2, Catalysis Letters, 81 (2002) 131-136.

[59] G. Garbine, G. Paul, Synthesis and Characterization of Ta2O5–SiO2 Mixed Oxides, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 67 (1994) 2716-2723.
[60] D.R.M. Brew, F.P. Glasser, Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels, Cement and Concrete Research, 35 (2005) 85-98.
[61] D.-C. Evelyne, A. Marc, L. Patrice, Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS Principes et appareillages, Techniques de l'ingénieur Analyses de surface et de matériaux, base documentaire : TIB383DUO (2014).
[62] D.P. Debecker, K. Bouchmella, R. Delaigle, P. Eloy, C. Poleunis, P. Bertrand, E.M. Gaigneaux, P.H. Mutin, One-step non-hydrolytic sol–gel preparation of efficient V2O5-TiO2 catalysts for VOC total oxidation, Applied Catalysis B: Environmental, 94 (2010) 38-45.
[63] S. Klein, B.M. Weckhuysen, J.A. Martens, W.F. Maier, P.A. Jacobs, Homogeneity of Titania-Silica Mixed Oxides: On UV-DRS Studies as a Function of Titania Content, Journal of Catalysis, 163 (1996) 489-491.
[64] M. Baltes, A. Kytökivi, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, Supported Tantalum Oxide and Supported Vanadia-tantala Mixed Oxides: Structural Characterization and Surface Properties, The Journal of Physical Chemistry B, 105 (2001) 6211-6220.
[65] A.M. Cojocariu, P.H. Mutin, E. Dumitriu, F. Fajula, A. Vioux, V. Hulea, Mild oxidation of bulky organic compounds with hydrogen peroxide over mesoporous TiO2-SiO2 xerogels prepared by non-hydrolytic sol–gel, Applied Catalysis B: Environmental, 97 (2010) 407-413.
[66] M.S.P. Francisco, R. Landers, Y. Gushikem, Local order structure and surface acidity properties of a Nb2O5/SiO2 mixed oxide prepared by the sol–gel processing method, Journal of Solid State Chemistry, 177 (2004) 2432-2439.
[67] H. Qi, H. Chen, L. Li, G. Zhu, N. Xu, Effect of Nb content on hydrothermal stability of a novel ethylene-bridged silsesquioxane molecular sieving membrane for H2/CO2 separation, Journal of Membrane Science, 421–422 (2012) 190-200.
[68] J.N. Brønsted, Rec. Trav. Chim., (1923) 728.
[69] G.N. Lewis, K.S. Pitzer, L. Brewer, Thermodynamics. 2nd edition, McGraw Hill1961.
[70] T.S. Glazneva, N.S. Kotsarenko, E.A. Paukshtis, Surface acidity and basicity of oxide catalysts: From aqueous suspensions to in situ measurements, Kinetics and Catalysis, 49 (2008) 859-867.
[71] D.P. Debecker, E.M. Gaigneaux, G. Busca, Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis, Chemistry – A European Journal, 15 (2009) 3920-3935.
[72] A.P. Evgenii, E.N. Yurchenko, Study of the Acid–Base Properties of Heterogeneous Catalysts by Infrared Spectroscopy, Russian Chemical Reviews, 52 (1983) 242.
[73] J.A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules, Catalysis Today, 27 (1996) 353-376.
[74] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles, J. chem. Educ, 45 (1968) 581.
[75] E. Paukshtis, Infrakrasnaya spektroskopiya v geterogennom kislotno-osnovnom katalize, Infrared Spectroscopy in Heterogeneous Acid-Base Catalysis), Novosibirsk: Nauka, 796 (1992).
[76] D. Martin, D. Duprez, Evaluation of the acid-base surface properties of several oxides and supported metal catalysts by means of model reactions, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 118 (1997) 113-128.
[77] M. Trejda, J. Kujawa, M. Ziolek, J. Mrowiec-Białoń, Nb-containing mesoporous materials of MCF type—Acidic and oxidative properties, Catalysis Today, 139 (2008) 196-201.
[78] P. Kostestkyy, J. Yu, R.J. Gorte, G. Mpourmpakis, Structure-activity relationships on metal-oxides: alcohol dehydration, Catalysis Science & Technology, 4 (2014) 3861-3869.
[79] W. Turek, J. Haber, A. Krowiak, Dehydration of isopropyl alcohol used as an indicator of the type and strength of catalyst acid centres, Applied Surface Science, 252 (2005) 823-827.

[80] M.a.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, Influence of the preparation method on the structural and surface properties of various magnesium oxides and their catalytic activity in the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction, Applied Catalysis A: General, 244 (2003) 207-215.
[81] M. Berkani, J.L. Lemberton, M. Marczewski, G. Perot, Transformation of an alcohol in the presence of a ketone as a model reaction to characterize the acidity and the basicity of oxide catalysts, Catalysis Letters, 31 (1995) 405-410.
[82] M.W. Anderson, J. Klinowski, Use of Hammett indicators for the study of acidity of zeolite catalysts, Zeolites, 6 (1986) 150-153.
[83] T. Yamanaka, K. Tanabe, New determination of acid-base strength distribution of a common scale on solid surfaces, The Journal of Physical Chemistry, 79 (1975) 2409-2411.
[84] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors, Journal of Non-Crystalline Solids, 100 (1988) 65-76.
[85] Y. Zhang, L. Pan, C. Gao, Y. Wang, Y. Zhao, Preparation of ZrO2-SiO2 mixed oxide by combination of sol-gel and alcohol-aqueous heating method and its application in tetrahydrofuran polymerization, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 56 (2010) 27-32.
[86] J.B. Miller, S.E. Rankin, E.I. Ko, Strategies in Controlling the Homogeneity of Zirconia-Silica Aerogels: Effect of Preparation on Textural and Catalytic Properties, Journal of Catalysis, 148 (1994) 673-682.
[87] J.B. Miller, E.I. Ko, Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method, Catalysis Today, 35 (1997) 269-292.
[88] C. Lind, S.D. Gates, N.M. Pedoussaut, T.I. Baiz, Novel materials through non-hydrolytic sol-gel processing: Negative thermal expansion oxides and beyond, Materials, 3 (2010) 2567-2587.
[89] A. Vioux, Nonhydrolytic Sol−Gel Routes to Oxides, Chemistry of Materials, 9 (1997) 2292-2299.
[90] P.H. Mutin, A. Vioux, Nonhydrolytic Processing of Oxide-Based Materials: Simple Routes to Control Homogeneity, Morphology, and Nanostructure, Chemistry of Materials, 21 (2009) 582-596.
[91] P.H. Mutin, A. Vioux, Recent advances in the synthesis of inorganic materials via non-hydrolytic condensation and related low-temperature routes, Journal of Materials Chemistry A, 1 (2013) 11504-11512.
[92] D.P. Debecker, K. Bouchmella, M. Stoyanova, U. Rodemerck, E.M. Gaigneaux, P. Hubert Mutin, A non-hydrolytic sol-gel route to highly active MoO3-SiO2-Al2O3 metathesis catalysts, Catalysis Science & Technology, 2 (2012) 1157-1164.
[93] J.R. Caresani, R.M. Lattuada, C. Radtke, J.H.Z. dos Santos, Attempts made to heterogenize MAO via encapsulation within silica through a non-hydrolytic sol–gel process, Powder Technology, 252 (2014) 56-64.
[94] V. Lafond, P.H. Mutin, A. Vioux, Non-hydrolytic sol–gel routes based on alkyl halide elimination: toward better mixed oxide catalysts and new supports: Application to the preparation of a SiO2–TiO2 epoxidation catalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 182–183 (2002) 81-88.
[95] S. Maksasithorn, P. Praserthdam, K. Suriye, M. Devillers, D.P. Debecker, WO3-based catalysts prepared by non-hydrolytic sol-gel for the production of propene by cross-metathesis of ethene and 2-butene, Applied Catalysis A: General, 488 (2014) 200-207.
[96] J.W. Kriesel, M.S. Sander, T.D. Tilley, General Route to Homogeneous, Mesoporous, Multicomponent Oxides Based on the Thermolytic Transformation of Molecular Precursors in Non-polar Media, Advanced Materials, 13 (2001) 331-335.
[97] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Edition, 2003.
[98] D. Chatzikyriakou, Development of mesoporous tungsten oxide WO3 thin films for electrochromic applications, 2012.
[99] L. Castañeda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J.M. Saniger, J.G. Bañuelos, Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films, Materials Chemistry and Physics, 77 (2003) 938-944.

[100] T. Ivanova, A. Harizanova, M. Surtchev, Z. Nenova, Investigation of sol–gel derived thin films of titanium dioxide doped with vanadium oxide, Solar Energy Materials and Solar Cells, 76 (2003) 591-598.
[101] M. Ziolek, Niobium-containing catalysts—the state of the art, Catalysis Today, 78 (2003) 47-64.
[102] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, Facile surfactant-aided sol–gel synthesis of mesoporous-assembled Ta2O5 nanoparticles with enhanced photocatalytic H2 production, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 374–375 (2013) 94-101.
[103] W. Dong, C. Tang, A. Yao, J. Amsden, S. Yen, J. Paik, J. Sakamoto, Synthesis of novel, nanoporous, high surface-area, amorphous MGO aerogels, Materials Science and Technology Conference and Exhibition, MS and T'07 - "Exploring Structure, Processing, and Applications Across Multiple Materials Systems", 2007, pp. 2791-2802.
[104] Z. Zhan, H.C. Zeng, A catalyst-free approach for sol–gel synthesis of highly mixed ZrO2–SiO2 oxides, Journal of Non-Crystalline Solids, 243 (1999) 26-38.
[105] F. Somma, G. Strukul, Oxidation of geraniol and other substituted olefins with hydrogen peroxide using mesoporous, sol–gel-made tungsten oxide–silica mixed oxide catalysts, Journal of Catalysis, 227 (2004) 344-351.
[106] M. Schraml-Marth, K.L. Walther, A. Wokaun, B.E. Handy, A. Baiker, Porous silica gels and TiO2/SiO2 mixed oxides prepared via the sol-gel process: characterization by spectroscopic techniques, Journal of Non-Crystalline Solids, 143 (1992) 93-111.
[107] S. Budoace, V. Cimpeanu, V. Pârvulescu, M.A. Centeno, P. Grange, V.I. Pârvulescu, Chemoselective oxidation of 2-thiomethyl-4,6-dimethyl-pyrimidine on nanostructured tantalum oxides, Catalysis Today, 91–92 (2004) 219-223.
[108] C. Yue, G. Li, E.A. Pidko, J.J. Wiesfeld, M. Rigutto, E.J.M. Hensen, Dehydration of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Nb-doped Tungstite, ChemSusChem, 9 (2016) 2421-2429.
[109] P. Bhaumik, P.L. Dhepe, From Lignocellulosic Biomass to Furfural: Insight into the Active Species of a Silica-Supported Tungsten Oxide Catalyst, ChemCatChem, doi:10.1002/cctc.201600784 (2016).
[110] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO<inf>2</inf> photocatalysis and related surface phenomena, Surface Science Reports, 63 (2008) 515-582.
[111] G. Liu, Y. Liu, G. Yang, S. Li, Y. Zu, W. Zhang, M. Jia, Preparation of Titania−Silica Mixed Oxides by a Sol−Gel Route in the Presence of Citric Acid, The Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 9345-9351.
[112] T. Viinikainen, H. Rönkkönen, H. Bradshaw, H. Stephenson, S. Airaksinen, M. Reinikainen, P. Simell, O. Krause, Acidic and basic surface sites of zirconia-based biomass gasification gas clean-up catalysts, Applied Catalysis A: General, 362 (2009) 169-177.
[113] H. Rönkkönen, P. Simell, M. Reinikainen, O. Krause, The effect of sulfur on ZrO2-based biomass gasification gas clean-up catalysts, Topics in Catalysis, 52 (2009) 1070-1078.
[114] I. Nowak, M. Ziolek, Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis, Chemical Reviews, 99 (1999) 3603-3624.
[115] D. Stošić, S. Bennici, V. Pavlović, V. Rakić, A. Auroux, Tuning the acidity of niobia: Characterization and catalytic activity of Nb2O5–MeO2 (Me = Ti, Zr, Ce) mesoporous mixed oxides, Materials Chemistry and Physics, 146 (2014) 337-345.
[116] I. Jiménez-Morales, M. Moreno-Recio, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López, Mesoporous tantalum oxide as catalyst for dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural, Applied Catalysis B: Environmental, 154–155 (2014) 190-196.
[117] M.a.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: base characterization by carbon dioxide TPD–MS and test reactions, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 218 (2004) 81-90.
[118] J. Long, Q. Zhang, T. Wang, X. Zhang, Y. Xu, L. Ma, An efficient and economical process for lignin depolymerization in biomass-derived solvent tetrahydrofuran, Bioresource Technology, 154 (2014) 10-17.

[119] M.J. Climent, A. Corma, S.B.A. Hamid, S. Iborra, M. Mifsud, Chemicals from biomass derived products: synthesis of polyoxyethyleneglycol esters from fatty acid methyl esters with solid basic catalysts, Green Chemistry, 8 (2006) 524-532.
[120] M.J. Climent, A. Corma, P. De Frutos, S. Iborra, M. Noy, A. Velty, P. Concepción, Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs, Journal of Catalysis, 269 (2010) 140-149.
[121] S. Kvisle, A. Aguero, R.P.A. Sneeden, Transformation of ethanol into 1,3-butadiene over magnesium oxide/silica catalysts, Applied Catalysis, 43 (1988) 117-131.
[122] J.V. Ochoa, C. Bandinelli, O. Vozniuk, A. Chieregato, A. Malmusi, C. Recchi, F. Cavani, An analysis of the chemical, physical and reactivity features of MgO-SiO2 catalysts for butadiene synthesis with the Lebedev process, Green Chemistry, 18 (2016) 1653-1663.
[123] E. Oakton, G. Siddiqi, A. Fedorov, C. Coperet, Tungsten oxide by non-hydrolytic sol-gel: effect of molecular precursor on morphology, phase and photocatalytic performance, New Journal of Chemistry, 40 (2016) 217-222.
[124] D.G. Barton, S.L. Soled, E. Iglesia, Solid acid catalysts based on supported tungsten oxides, Topics in Catalysis, 6 (1998) 87-99.
[125] S. Ramu, N. Lingaiah, B.L.A. Prabhavathi Devi, R.B.N. Prasad, I. Suryanarayana, P.S. Sai Prasad, Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity, Applied Catalysis A: General, 276 (2004) 163-168.
[126] S. Lwin, Y. Li, A.I. Frenkel, I.E. Wachs, Nature of WOx Sites on SiO2 and Their Molecular Structure–Reactivity/Selectivity Relationships for Propylene Metathesis, ACS Catalysis, 6 (2016) 3061-3071.
[127] D.G. Barton, S.L. Soled, E. Iglesia, Solid acid catalysts based on supported tungsten oxides, Topics in Catalysis, 6 (1998) 87-99.
[128] K. Tanabe, T. Yamaguchi, Acid-base bifunctional catalysis by ZrO2 and its mixed oxides, Catalysis Today, 20 (1994) 185-197.
[129] K.-T. Li, I. Wang, J.-C. Wu, Surface and Catalytic Properties of TiO2–ZrO2 Mixed Oxides, Catalysis Surveys from Asia, 16 (2012) 240-248.
[130] T. Ushikubo, Recent topics of research and development of catalysis by niobium and tantalum oxides, Catalysis Today, 57 (2000) 331-338.
[131] T. López, R. Gómez, M.E. Llanos, E. García-Figueroa, J. Navarrete, E. López-Salinas, On the surface basic properties of sulfated magnesia-silica sol-gel mixed oxides, Materials Letters, 39 (1999) 51-57.
[132] S. Rastegari, O. Seyed Mehdi Kani, E. Salahinejad, S. Fadavi, N. Eftekhari, A. Nozariasbmarz, L. Tayebi, D. Vashaee, Non-hydrolytic sol-gel processing of chloride precursors loaded at forsterite stoichiometry, Journal of Alloys and Compounds, 688, Part B (2016) 235-241.
[133] K. Tanabe, Catalytic application of niobium compounds, Catalysis Today, 78 (2003) 65-77.
[134] K. Tanabe, Niobic acid as an unusual acidic solid material, Materials Chemistry and Physics, 17 (1987) 217-225.
[135] J.M. Jehng, I.E. Wachs, Molecular structures of supported niobium oxide catalysts under in situ conditions, The Journal of Physical Chemistry, 95 (1991) 7373-7379.
[136] J. Rocha, P. Brandao, A. Phillippou, M. W. Anderson, Synthesis and characterisation of a novel microporous niobium silicate catalyst, Chemical Communications, (1998) 2687-2688.
[137] L. Dragone, P. Moggi, G. Predieri, R. Zanoni, Niobia and silica–niobia catalysts from sol–gel synthesis: an X-ray photoelectron spectroscopic characterization, Applied Surface Science, 187 (2002) 82-88.
[138] A. Feliczak-Guzik, I. Nowak, Mesoporous niobosilicates serving as catalysts for synthesis of fragrances, Catalysis Today, 142 (2009) 288-292.

[139] F. Somma, A. Puppinato, G. Strukul, Niobia–silica aerogel mixed oxide catalysts: Effects of the niobium content, the calcination temperature and the surface hydrophilicity on the epoxidation of olefins with hydrogen peroxide, Applied Catalysis A: General, 309 (2006) 115-121.
[140] X. Gao, I.E. Wachs, M.S. Wong, J.Y. Ying, Structural and Reactivity Properties of Nb・MCM-41: Comparison with That of Highly Dispersed Nb2O5/SiO2 Catalysts, Journal of Catalysis, 203 (2001) 18-24.
[141] I. Nowak, Frontiers in mesoporous molecular sieves containing niobium: From model materials to catalysts, Catalysis Today, 192 (2012) 80-88.
[142] F. Tielens, S. Dzwigaj, Group V metal substitution in silicate model zeolites: In search for the active site, Chemical Physics Letters, 501 (2010) 59-63.
[143] C.E. Bryson Iii, Surface potential control in XPS, Surface Science, 189–190 (1987) 50-58.
[144] F. Bourdelle, T. Parra, O. Beyssac, C. Chopin, F. Moreau, Ultrathin section preparation of phyllosilicates by Focused Ion Beam milling for quantitative analysis by TEM-EDX, Applied Clay Science, 59–60 (2012) 121-130.
[145] C. S., Development of model reactions for the characterization of the acid-base properties of catalysts and adsorbents, LACCO - Laboratoire de catalyse en chimie organique, UNIVERSITE DE POITIERS, 2008, pp. 174.
[146] J. Lynch, Analyse Physico-chimique des catalyseurs industriels : Manuel pratique de caractérisation, in: TECHNIP (Ed.) Analyse Physico-chimique des catalyseurs industriels : Manuel pratique de caractérisation2001, pp. 8-9.
[147] J. GonzÁLEZ, M. Del, C. Ruiz, J.B. Rivarola, D. Pasquevich, Effects of heating in air and chlorine atmosphere on the crystalline structure of pure Ta2O5 or mixed with carbon, Journal of Materials Science, 33 (1998) 4173-4180.
[148] L. Bourget, R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux, Non-hydrolytic sol–gel routes to silica, Journal of Non-Crystalline Solids, 242 (1998) 81-91.
[149] L. Bourget, P.H. Mutin, A. Vioux, J.M. Frances, Nonhydrolytic synthesis and structural study of methoxyl-terminated polysiloxane D/Q resins, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 36 (1998) 2415-2425.
[150] P. Arnal, R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux, A Solution Chemistry Study of Nonhydrolytic Sol−Gel Routes to Titania, Chemistry of Materials, 9 (1997) 694-698.
[151] G. Pacchioni, J.M. Ricart, F. Illas, Ab Initio Cluster Model Calculations on the Chemisorption of CO2 and SO2 Probe Molecules on MgO and CaO (100) Surfaces. A Theoretical Measure of Oxide Basicity, Journal of the American Chemical Society, 116 (1994) 10152-10158.
[152] E.-M. Köck, M. Kogler, T. Bielz, B. Klötzer, S. Penner, In Situ FT-IR Spectroscopic Study of CO(2) and CO Adsorption on Y(2)O(3), ZrO(2), and Yttria-Stabilized ZrO(2), The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces, 117 (2013) 17666-17673.
[153] G. Busca, Bases and Basic Materials in Chemical and Environmental Processes. Liquid versus Solid Basicity, Chemical Reviews, 110 (2010) 2217-2249.
[154] Z. Buniazet, J. Couble, D. Bianchi, M. Rivallan, A. Cabiac, S. Maury, S. Loridant, Unravelling water effects on solid acid catalysts: Case study of TiO2/SiO2 as a catalyst for the dehydration of isobutanol, Journal of Catalysis, 348 (2017) 125-134.
[155] J. Lynch, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation, Technip2001.
[156] G. Crépeau, V. Montouillout, A. Vimont, L. Mariey, T. Cseri, F. Maugé, Nature, Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina: An IR and NMR Study, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 15172-15185.
[157] J.T. Kloprogge, L.V. Duong, R.L. Frost, A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels, Environmental Geology, 47 (2005) 967-981.

[158] I.P. Zibro, V.P. Filonenko, E.E. Nikishina, E.N. Lebedeva, D.V. Drobot, High-pressure synthesis of H2Ta2O6 · H2O with a defect pyrochlore structure, Inorganic Materials, 52 (2016) 38-43.
[159] T. Ushikubo, K. Wada, Catalytic properties of hydrated tantalum oxide, Applied Catalysis, 67 (1990) 25-38.
[160] A. Matsuda, T. Kogure, Y. Matsuno, S. Katayama, T. Tsuno, N. Tohge, T. Minami, Structural Changes of Sol–Gel-Derived TiO2–SiO2 Coatings in an Environment of High Temperature and High Humidity, Journal of the American Ceramic Society, 76 (1993) 2899-2903.
[161] D.D. A. Brisou, A. Chaumonnot, H. Mutin, Oxyde mixte acide et/ou basique mésoporeux amorphe comprenant du silicium FR 3 038 893 - A1France, 2015.
[162] B. Louis, J.P. Tessonnier, S. Walspurger, C. Pham-Huu, J. Sommer, M.J. Ledoux, Innovative tool for determining the number of Brönsted acid sites in solid acids: Towards the chemical composition of zeolites, Studies in Surface Science and Catalysis, 2005, pp. 711-716.
[163] G. Cordoba, R. Arroyo, J.L.G. Fierro, M. Viniegra, Study of Xerogel–Glass Transition of CuO/SiO2, Journal of Solid State Chemistry, 123 (1996) 93-99.
[164] V. Murgia, E.M.F. Torres, J.C. Gottifredi, E.L. Sham, Sol–gel synthesis of V2O5–SiO2 catalyst in the oxidative dehydrogenation of n-butane, Applied Catalysis A: General, 312 (2006) 134-143.
[165] D. Skoda, A. Styskalik, Z. Moravec, P. Bezdicka, J. Pinkas, Templated non-hydrolytic synthesis of mesoporous zirconium silicates and their catalytic properties, Journal of Materials Science, 50 (2015) 3371-3382.
[166] J.A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 1972.
[167] F. Fairbrother, J.F. Nixon, H. Prophet, The solubilities of niobium and tantalum pentachlorides in some hydrocarbons and carbon tetrachloride, Journal of the Less Common Metals, 9 (1965) 434-436.
[168] R.J. Allain, D.G. Braithwaite, Anhydrous magnesium chloride process, Google Patents, 1976.