

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE**



MEMOIRE

Présentée pour l'obtention du diplôme de
MASTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE

Option : Technologie Des Matériaux

Présenté par : Tabti Mohamed Naceur

Thème

**Synthèse et caractérisation des silices mésoporeuses et
application dans la photo-décomposition de l'eau**

Les Membres du Jury:

M^{me} N.Bouchenafa

Docteur

Président

M^r R. Issadi

Professeur

Examineur

M^{me} Z. CHEMAT

Docteur

Examineur

M^{me} O.Mohammedi

Professeur

Directeur de thèse

Résumé :

Des matériaux mésoporeux à base de silice de type MCM-41 ont été synthétisés à l'aide d'un tensioactif cationique. Ces solides mésoporeux sont modifiés par incorporation directe, lors de la synthèse de la silice mésostructurée, par les métaux de transition tels que le titane, le nickel et le zinc. Ces matériaux mésoporeux ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (FTIR), les déplacements des bandes vibrationnelles du matériau MCM-41 suite à l'introduction du titane, du zinc, du nickel, indiquent l'incorporation de ces métaux dans la charpente silicique. La détermination du point de charge nulle PZC souligne le caractère acide du matériau MCM-41. La diffraction des rayons X (DRX) montre une allure caractéristique d'une structure hexagonale bien organisée pour la MCM-41.

Nos catalyseurs ont été testés dans la réaction de photo-décomposition de l'eau à la température de 50°C sous radiations lumineuses. Les résultats obtenus montrent que le matériau mésoporeux du type Ti-MCM-41 est plus actif que les matériaux Zn-MCM-41 et Ni-MCM-41. Ainsi, le plus grand volume d'hydrogène formé (4,9 cm³) est obtenu avec le système Ti(20) - MCM-41.

Mots clés : Silice mésoporeuse, MCM-41, tensioactif cationique, Photo-réduction de l'eau.

Abstract :

Materials mesoporous silica based of MCM-41 type have been synthesized using a cationic surfactant. These mesoporous solids are modified by incorporating directly during the synthesis of the silica mesostructured by transition metals such as titanium, nickel and zinc. These mesoporous materials were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), the movement of vibrational bands of MCM-41 material results from the introduction of titanium, zinc, nickel, indicating the incorporation of these metals in the silica framework. Determining the point of zero charge PZC emphasizes the acidic material MCM-41. The X-ray diffraction (XRD) shows a characteristic appearance of a well-organized hexagonal structure of MCM-41.

Our catalysts were tested in the reaction of photo-decomposition of water at the temperature of 50 ° C under light radiation. The results show that the mesoporous material type Ti-MCM-41 is more active than materials Zn-MCM-41 and Ni-MCM-41. Thus, the larger volume of hydrogen formed (4.9 cm³) was obtained with the Ti (20) - MCM-41

Keywords: Silica mesoporous, MCM-41, cationic surfactant, Photo-reduction of water.

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH tout puissant, maître des cieux et de la terre, qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Ce travail est réalisé au laboratoire de génie chimique du département de chimie industrielle de l'université Saâd Dahlab de Blida.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mme. O, Mohammedi pour avoir dirigé mon travail avec un grand intérêt, pour toujours été disponible pour discuter des problèmes rencontrés et des orientations à suivre, et pour tous les moyens qu'elle a mis à ma disposition pour la réalisation de ce travail, je la remercie vivement pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'elle a pu me fournir pendant toute la durée de cette mémoire

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury ci-dessous qui ont bien voulu d'accepter de juger ce travail :

- *Mr N. Bouchenafa; Docteur*
- *Mr R. Issadi ; Professeur*
- *Mme Z. Chemat ; Docteur*

A tous les techniciens, Mes amis et les administrateurs de l'institut de chimie industrielle.

Dédicaces

À mes très chers parents

À mes frères

À tous mes amis

À tous ceux qui me sont chers

À tous ceux qui m'ont encouragé

et soutenu durant ce travail

Maohamed

Listes des figures et tableaux

Les figures

Figure I.1: Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore ...	5
Figure I.2 : Modélisations et micrographies par microscope électronique à balayage des matériaux M41S	7
Figure I.3 : Mécanisme de formation de la phase MCM-41 proposé par Beck et coll ...	9
Figure I.4 : Intermédiaires possibles lors de la formation de la silice MCM-41	9
Figure I.5 : Mécanisme d'auto-assemblage entre le tensioactif et les anions silicates conduisant à un matériau de type MCM-41	10
Figure II.1 : Fonctionnement d'une électrolyse PEM	19
Figure II.2 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de paire d'électrons trou, (b) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (d) et recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO ₂ respectivement (image issue de [33])	21
Figure II.3: configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : deux cas possibles	22
Figure II.4: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO ₂ : anatase (a), rutile (b) et brookite (c)	25
Figure II.5: Structure cristalline de l'oxyde de zinc (ZnO)	27
Figure II.6: Structure cristalline de l'oxyde de nickel (NiO)	30
Figure III.1 : Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux silicate MCM-41 purement silicique	33
Figure III.2 : Schéma générale de synthèse des matériaux mésoporeux de type M-MCM-41 (M = Ni, Zn, Ti)	35
Figure III.3 : Spectre IR du matériau Si-MCM-41 purement silicique	37
Figure III.4 : Spectre IR des matériaux mésoporeux de type MCM-41 et M-MCM-41 avec différent rapport	38
Figure III.5 : Diffractogramme de rayons X sur poudre de matériaux mésoporeux MCM-41	40
Figure III.6 : Diagramme de détermination du PZC de la phase MCM-41	41
Figure IV.1 : Montage expérimental de mesure du volume d'hydrogène	43

Figure IV.2 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite en présence de MCM-41 (teste à blanc)	44
Figure IV.3 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite en présence de Zn-MCM-41	45
Figure IV.4 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite en présence de Ti-MCM-41	46
Figure IV.5 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite en présence de Ni-MCM-41	47
Figure IV.6 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite en présence de M-MCM-41 (M = Ti, Zn, Ni)	48

Les Tableaux

Tableau II.1 : Caractéristique électronique des semi-conducteurs usuels en photo-catalyse en solution aqueuse	23
Tableau III.1 : Quantité des phases à ajouter	34
Tableau. III.2 : Les différents bandes caractéristiques des matériaux mésoporeux de type MCM-41 et M-MCM-41	37

Introduction générale	1
Chapitre I : Les matériaux mésoporeux	
Introduction	4
I.1. Les Matériaux poreux	4
I.2. Matériaux mésoporeux	5
I.2.1. Historique	5
I.2.2. Les silices mésoporeuses de la famille M41S	6
I.2.3. La phase MCM-41	7
I.2.3.1. Synthèse de la phase MCM-41	7
I.2.3.2. Mécanisme de formation des silices mésoporeuses	8
I.2.4. La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux	10
I.2.4.1. Modification par imprégnation	11
I.2.4.2. Modification par synthèse directe	12
Chapitre II : Photocatalyse	
Introduction	13
II.1. L'hydrogène	13
II.2. Production de l'hydrogène	15
III.2.1. Les technologies thermochimiques de production	15
III.2.1.1. Le vaporeformage	15
III.2.1.2. L'oxydation partielle	16
III.2.1.3. Le reformage auto-therme	17
III.2.1.4. La gazéification du charbon	17
III.2.1.5. Procédés de purification de l'hydrogène	17

II.2.2. L'électrolyse de l'eau : « une solution durable»	18
II.2.3. La photoélectrolyse	19
II.3 Principe de la photocatalyse hétérogène	19
II.4. Rappels sur les matériaux semi-conducteurs	21
II.5. Photocatalyseurs utilisés	23
II.5.1. Le photocatalyseur TiO ₂	24
II.5.2. Le photocatalyseur ZnO	26
II.5.2.1. Propriétés structurales	26
II.5.2.2. Propriétés électriques	27
II.5.2.3. Excitation de l'oxyde de zinc (ZnO)	28
II.5.3. Le photocatalyseur NiO	29

Chapitre III : Synthèse activation et caractérisation de MCM-41

Introduction	31
III.1. Synthèse de la silice de type MCM-41	31
III.1.1. Réactifs utilisés	31
III.1.2. Mode opératoire	31
III.2. Activation du support MCM-41	34
III.2.1. Mode opératoire	34
III.3. Caractérisation des catalyseurs synthétisés	36
III.3.1. Caractérisation par FTIR	36
III.3.2. Résultats et discussions	36
III.3.3. Caractérisation par DRX	39
III.3.4. Résultats et discussions	40
III.3.5. Titrage de masse	41

Chapitre IV : Réactivité des catalyseurs en photocatalyse

Introduction	42
IV.1. Photo-activité	42
IV.1.1. Mode opératoire	42
IV.1.2. Résultats et discussion	44
IV.2. Conclusion	49
Conclusion générale	51
Annexe	

Introduction Générale

La catalyse est l'une des sciences les plus anciennes ayant utilisé ou cherché à utiliser des nanomatériaux comme catalyseurs, La catalyse est en effet une réaction de surface et d'interface qui nécessite non seulement une dispersion contrôlée des centres actifs mais également une maîtrise de la structure, composition et taille de ces centres actifs, afin d'obtenir les performances recherchées. L'amélioration de ces performances nécessite ainsi une réelle définition des matériaux à l'échelle nanométrique.

Plus généralement l'utilisation d'un catalyseur (spécialement un catalyseur solide) est d'une grande importance pour :

- utiliser de nouvelles matières premières
- contribuer à la protection de l'environnement (moins de produits secondaires par Kg de produit obtenu)
- conduire à des procédés très innovants lorsque, combinée à d'autres technologies: (par exemple plasma. microondes. photons. Milieu supercritique ...).
- diminuer les coûts énergétiques.

Les nanostructures des nanomatériaux, obtenus par voie chimique, se divisent en deux grandes classes : les objets de taille nanométrique (molécules, clusters, agrégats, fils ...) isolés ou organisés en réseaux, et les matériaux nano ou mésoporeux cristallisés, à charpente tridimensionnelle, constitués d'un réseau de tunnels ou de cages généralement construits par empreinte moléculaire.

Dans la seconde catégorie, la plus importante, regroupe les solides nano ou microporeux à charpente tridimensionnelle, avec des cavités de moins d'une dizaine de nanomètres. Les aluminosilicates de métaux alcalins ou alcalino-terreux (zéolithes) et les métallophosphates sont à l'origine de nombreux travaux sur le rôle des agents structurants (espèces organiques ou inorganiques) quant à la taille et la forme des pores. Ces études ont été étendues aux solides poreux à charpente hybride associant, par liaisons fortes, des espèces organiques et inorganiques qui peuvent également être synthétisé par empreinte moléculaire.

De plus, une possibilité particulièrement intéressante est offerte par les matériaux mésoporeux structurés, elle consiste à fonctionnaliser la surface interne de leurs pores par des molécules organiques afin de modifier le caractère de la matrice, ou bien de conférer au matériau de nouvelles propriétés. Plusieurs méthodes permettent d'atteindre ce résultat. La première consiste à introduire la molécule organique, après la formation du matériau mésoporeux. La seconde repose sur la co-condensation de précurseurs inorganiques et d'organosilanes. Cette dernière méthode présente l'avantage de contrôler le taux d'incorporation dans le matériau et d'assurer une répartition homogène dans le système. Leurs propriétés chimiques et physiques intéressantes rendent ce matériau, à base de silice attractive pour des applications recherchées.

Leur usage dans la réaction photocatalytique spécialement la synthèse d'hydrogène, s'avère prometteuse pour la catalyse.

La photo catalyse est un procédé très utilisée pour la production d'hydrogène par dissociation de la molécule d'eau en hydrogène et oxygène. Sa mise en œuvre s'opère par éclairage d'un photocatalyseur à semi-conducteur immergé dans un électrolyte aqueux ou dans l'eau.

Dans les réactions photocatalyse, les catalyseurs homogènes posent un certain nombre de problèmes tels que la séparation produits-catalyseur, le recyclage du catalyseur et la pollution de l'environnement par les rejets. Ces dernière année, l'attention a été axée sur le développement de catalyseurs hétérogènes imprégnés par des métaux de transition et fonctionnant sous des conditions modérées. Seulement le problème de lessivage des espèces imprégnées reste posé. L'insertion directe de ces dernières lors de la synthèse du support peut être une réponse, prometteuse à ce problème de largage du précurseur actif dans la solution.

L'objet de notre travail de recherche est la modification post-synthèse des matériaux mésoporeux silicates de type MCM-41 par incorporation de métaux de transition en vue de leur utilisation en photocatalyse de réduction en utilisant comme réaction modèle la réduction de l'eau.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres.

- Chapitre I: regroupe les données bibliographiques concernant les matériaux mésoporeux

- Chapitre II : les différents méthodes de production de l'hydrogène et les semiconducteurs photoactive
- Chapitre III : concerne la préparation des matériaux mésoporeux incorporés du Titane, Zinc, Nickel et décrit les techniques expérimentales utilisées.
- Chapitre IV : étude de la réaction de réduction d'eau sur les matériaux mésoporeux de type M-MCM-41 (M = Ti, Zn, Ni).
- Conclusion
- Annexes

Chapitre I

Les matériaux mésoporeux

Introduction

Depuis peu, une nouvelle révolution a débuté dans le domaine des sciences et de la technologie. Celle-ci repose sur la nanoscience et la nanotechnologie qui en découle.

La nanoscience s'intéresse à des objets de très petite dimension, que ce soit dans le domaine de la chimie, de la physique ou de la biologie afin de mieux comprendre le monde qui nous entoure. En effet, les matériaux de telles dimensions présentent des propriétés nouvelles qui peuvent différer fortement de celles de matériaux massifs.

A l'heure actuelle, les scientifiques tentent d'une part de comprendre les phénomènes se déroulant à l'échelle nanométrique et d'autre part, d'exploiter les caractéristiques particulières apparaissant à cette dimension pour créer des matériaux avancés aux propriétés nouvelles.

Les chercheurs se sont donc tournés vers la recherche de systèmes possédant la taille adéquate de sorte à les répliquer en une structure inorganique possédant des ouvertures dans le domaine mésoporeux.

I.1. Les Matériaux poreux:

Les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs charpentes. Les pores peuvent être ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou fermés. Les solides massifs ont une très grande surface spécifique (qui conduit souvent à une plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs), des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité (de taille ou de forme) à la réaction.

Selon la classification de l'IUPAC [1], les solides poreux peuvent être classés en trois catégories selon la dimension des pores :

- Les matériaux macroporeux tels que les verres poreux dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.
- Les matériaux mésoporeux organisés ou non dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les matériaux microporeux tels que les zéolithes dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.

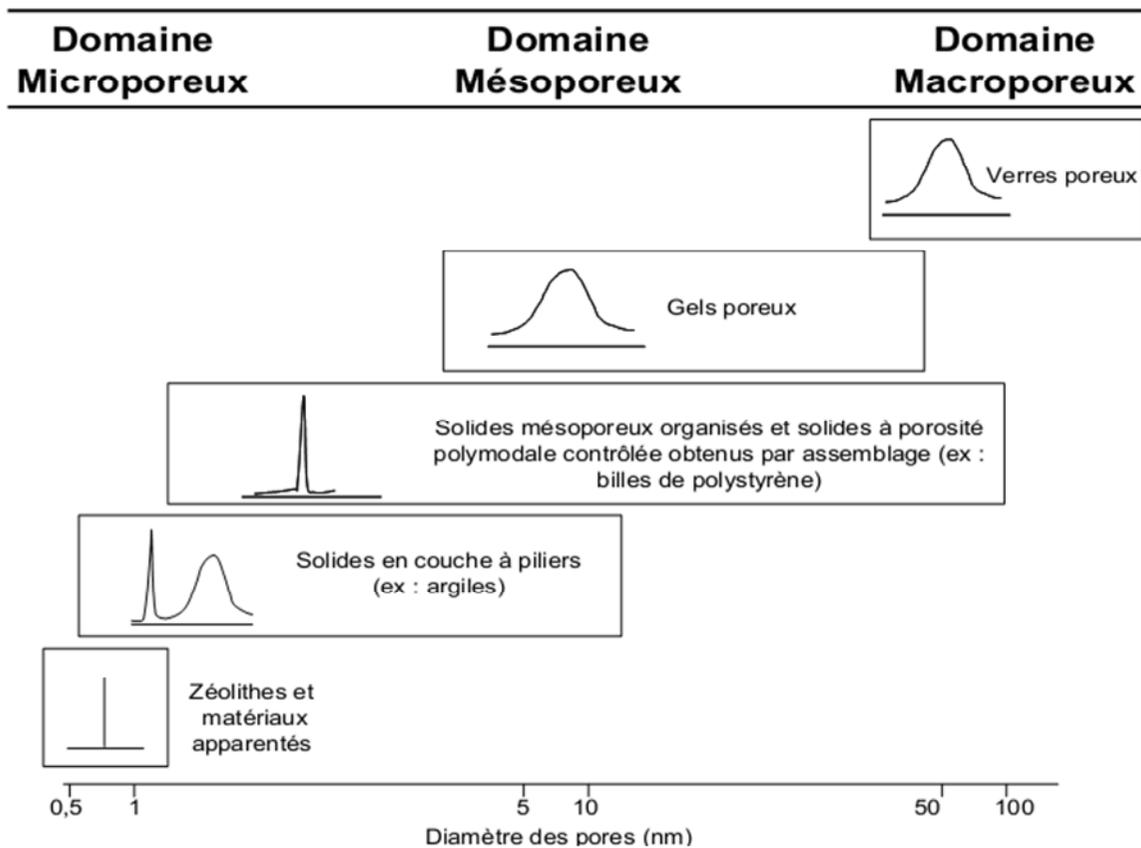


Figure I.1: Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore [2].

I.2. Matériaux mésoporeux :

I.2.1. Historique :

Les premiers travaux sur les solides mésoporeux organisés datent de 1990 [3]. Yanagisawa et al. Publient la synthèse de matériaux formés à partir de tensioactif de type ammonium quaternaire de formule $C_xH_{2x+1}N^+(CH_3)_3$ ou C_nTMA^+ avec $12 < n < 18$. Ces tensioactifs s'intercalent entre les feuillets d'un silicate de sodium hydraté de structure lamellaire, la kanémitte de formule $NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$, et permettent de former un réseau hexagonal de mésopores cylindriques après restructuration de l'ensemble. Les solides obtenus sont appelés FSM-n (FSM : Folded Sheets Mesoporous materials), avec $12 < n < 18$. Une équipe de recherche de la société **Mobil Oil** dépose un brevet en 1991 sur des matériaux similaires, obtenus en introduisant dans un milieu de synthèse précurseur de zéolithes ces mêmes agents tensioactifs de type ammonium quaternaire [4]. Ces molécules organisées en

micelles jouent le rôle d'agent structurant et présentent des tailles plus importantes que celles habituellement utilisées pour la synthèse de zéolithes.

En 1992, les chercheurs de la firme Mobil ont réalisé une avancée majeure dans ce domaine en réussissant à synthétiser des réseaux silicatés cristallins organisés autour de micelles de tensioactif cationique [5, 6, 7]. Après élimination de la phase organique par calcination, seul le squelette silicaté poreux est conservé. Ces nouveaux matériaux sont nommés M41S.

I.2.2 Les silices mésoporeuses de la famille M41S :

Les matériaux de type M41S représentent une nouvelle classe de matériaux hautement structurés possédant des ouvertures nanométriques supérieures aux zéolithes. Ceux-ci se distinguent par :

- Une surface spécifique élevée ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) ;
- Des canaux silicatés ordonnés ;
- Des tailles de pores uniformes et centrées entre 2 et 10 nm ;
- Des parois de nature amorphe.

Ces propriétés les différencient donc nettement des matériaux mésoporeux obtenus par procédé sol-gel.

L'arrangement des canaux semblait, dans un premier temps, être une réplique de l'arrangement micellaire en solution. En effet, à des concentrations bien définies, les molécules de surfactant s'organisent donnant lieu à une structure micellaire cristalline liquide hexagonale. Les matériaux obtenus, constitués de canaux rectilignes uniformes empilés hexagonalement, semblent être une copie inverse des phases cristallines liquides du surfactant (MCM-41). En modifiant les conditions de synthèse, il a été possible d'obtenir des MCM-48 cubiques ou des MCM-50 lamellaires (Figure I.2) à partir du même surfactant. Tous ces composés trouvent leur analogue structural dans les structures cristallines liquides en solution aqueuse.

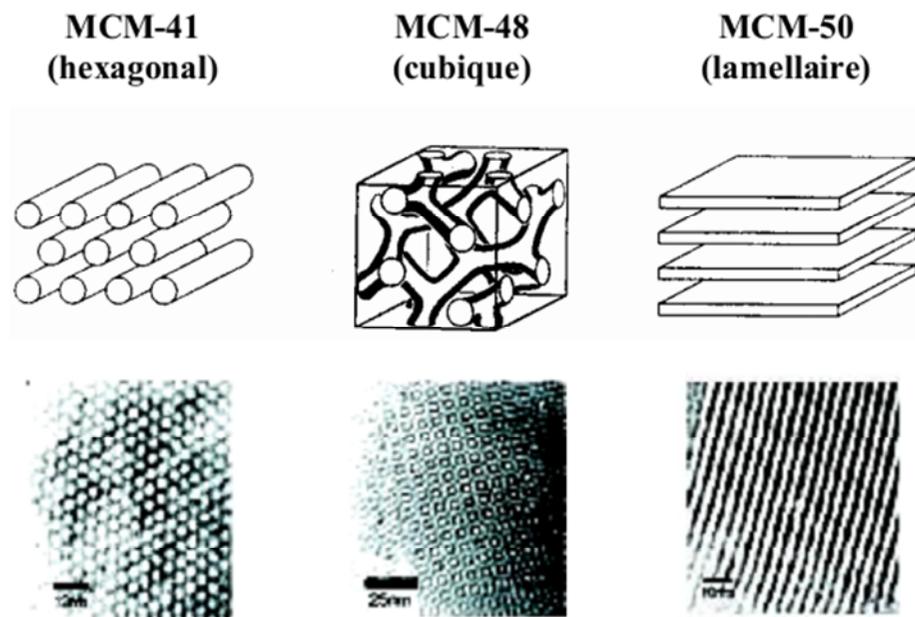


Figure I.2 : Modélisations et micrographies par microscope électronique à balayage des matériaux M41S.

I.2.3. La phase MCM-41

La phase MCM-41 présente une structure caractéristique avec un arrangement hexagonal 2D de mésopores. Elle a été de loin la plus étudiée du fait de la facilité de mise en œuvre de sa synthèse, de la variété et de la stabilité des solides correspondants.

I.2.3.1. Synthèse de la phase MCM-41

Les premiers solides mésostructurés décrits par le groupe Mobil [5]. Sont obtenus par synthèse hydrothermale, à partir de gels silicatés ou aluminosilicatés. En présence de solutions alcaline d'alkyl ammonium quaternaire de type $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$. Le tensioactif le plus couramment utilisé est l'ion cétyltriméthylammonium (en abrégé CTAB), soit $C_{16}TMA^+X^-$, où $X^- = OH^-, Cl^-, Br^-$. Le traitement hydrothermal s'effectue généralement en autoclave ou en récipient en Téflon fermé, il des températures comprises entre 70 et 150°C, pour des durées de chauffage variant d'un à plusieurs jours.

Le tensioactif (ou surfactant) est composé d'une tête hydrophile (sels d'ammonium, fonction acide ou alcool, groupement ionique tels que les sulfonates ou phosphates) et d'une

chaîne carbonée hydrophobe. Dans la synthèse originelle des silices de la famille M41S, les espèces inorganiques (I) sont chargées négativement et molécules organiques tensioactives (S) positivement, définissant ainsi le mode de synthèse (S⁺I).

I.2.3.2 Mécanisme de formation des silices mésoporeuses

Les solides mésoporeux (de type M41 S) sont obtenus grâce à un mécanisme dans lequel les tensioactifs cationiques en association avec des précurseurs silicates anioniques, forment une structure supramoléculaire, alors que les matériaux microporeux sont produits par des espèces organiques moléculaires. En effet, les molécules tensioactives s'auto-organisent en micelles (sphériques, cylindriques, hexagonales, cubiques ou lamellaires) [8], afin de minimiser leur énergie libre.

L'arrangement micellaire peut être modifié par de nombreux facteurs, telles que la température, la force ionique du milieu ou la polarisabilité du contre ion. Lors de la cristallisation de la phase MCM-41, la présence des polyanions siliciques influence également de façon importante l'organisation micellaire.

Le mécanisme initialement proposé par les chercheurs de la société Mobil [5] (Figure I.3) suppose que les micelles cylindriques en solution sont préalablement organisées en structure hexagonale « 1 », et servent ensuite d'empreinte, autour de laquelle va s'édifier le réseau oxyde par réactions de condensation et polymérisation. L'autre variante à ce mécanisme « 2 » implique que les espèces générées par la réaction, influencent l'organisation des micelles selon la géométrie classique des mésophases.

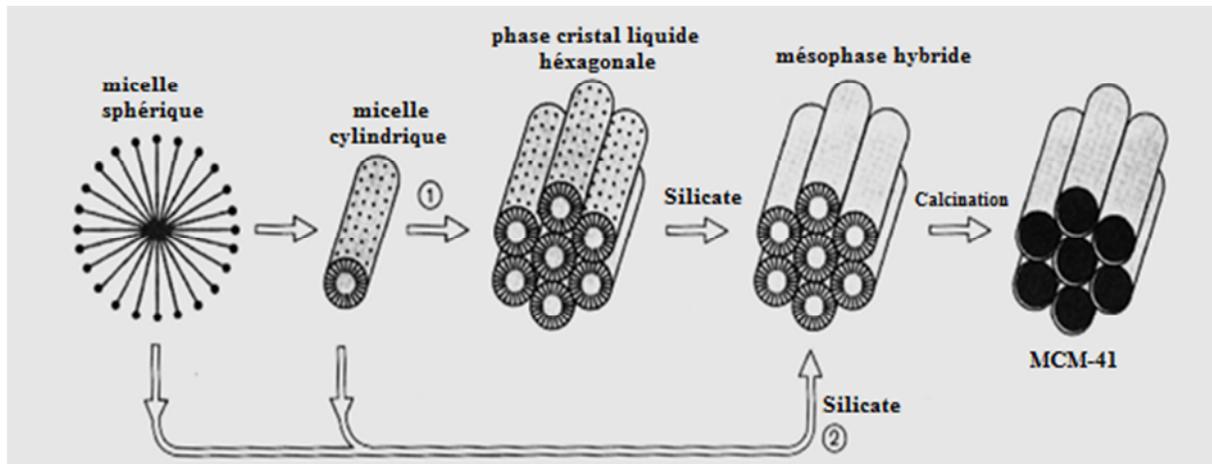


Figure I.3 : Mécanisme de formation de la phase MCM-41 proposé par Beck et coll.

Par ailleurs, d'autres phases intermédiaires ont été proposées pour décrire la formation de la silice MCM-41 (Figure I-4), notamment des cylindres désordonnés enrobés de silice (voie 1), une phase lamellaire intermédiaire (voie 2) ou encore un système organique-inorganique en couches précurseur de la phase hexagonale. Cependant, la grande majorité des synthèses se déroulent avec des concentrations trop faibles en surfactants pour que les mésophases hexagonales de tensioactifs existent avant l'ajout de la source de silice. Ainsi c'est le second mécanisme de Beck et coll. qui a été retenu et ensuite affiné.

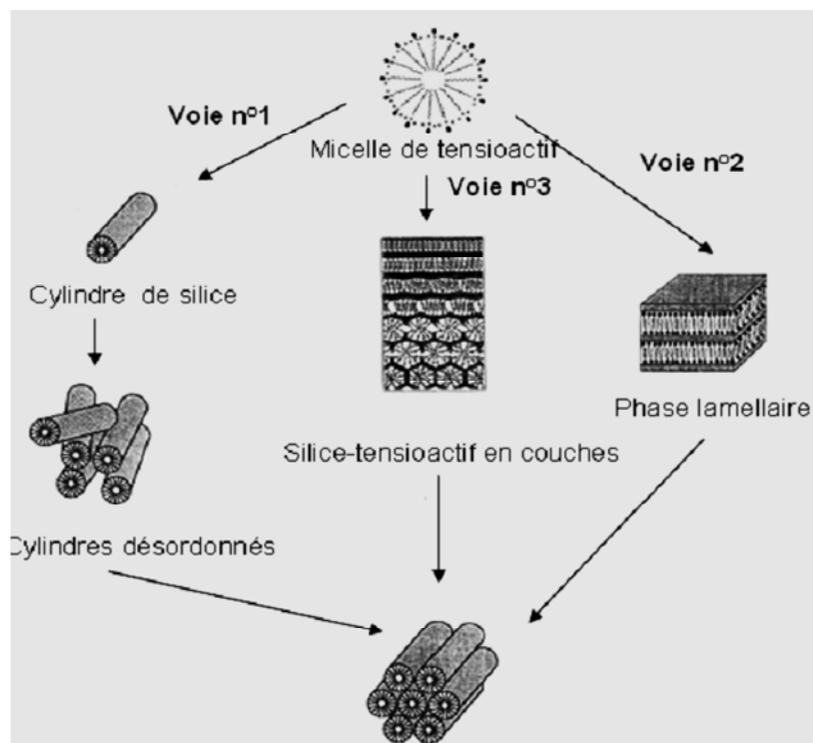


Figure I.4 : Intermédiaires possibles lors de la formation de la silice MCM-41.

Plusieurs voies mécanistiques ont donc été avancées, mais la plus communément admise est basée sur un mécanisme de formation coopérative entre espèces minérales et organiques. Il est présenté à la (Figure I.5) pour une synthèse réalisée à 50°C dans une solution diluée de CTAB [9]. A cette concentration en tensioactif et en l'absence de silicates, seules des micelles sphériques existent. Lors de la formation du solide MCM-41, l'échange des contre-ions du tensioactif (Br^-) par les anions silicates présents en solution, induit une compensation de charge adéquate. Il est le moteur de la transition micelle sphérique/micelle cylindrique. La réorganisation ultérieure de ces micelles en mésophase hexagonale est contrôlée par la cinétique de condensation des espèces silicates et correspond à l'agencement conduisant au minimum d'énergie.

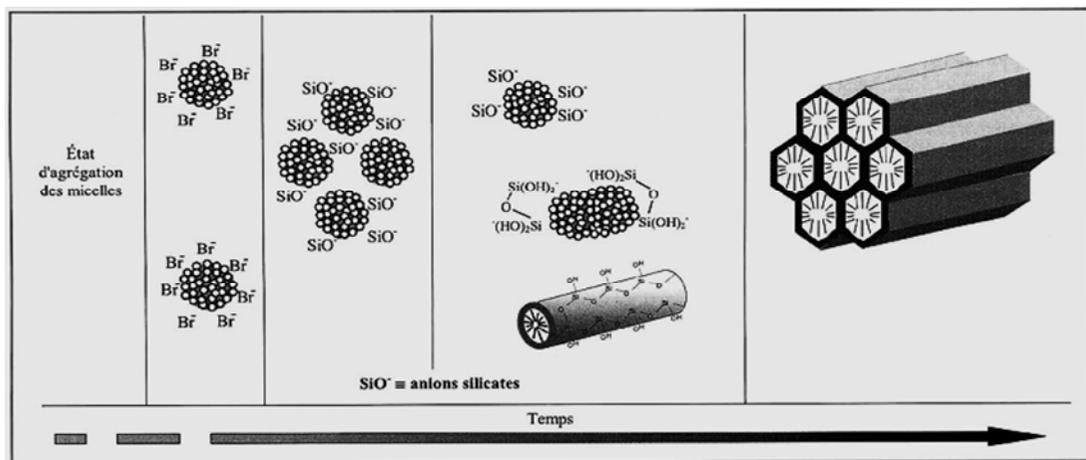


Figure I.5 : Mécanisme d'auto-assemblage entre le tensioactif et les anions silicates conduisant à un matériau de type MCM-41

I.2.4. La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux :

Selon les applications, il est parfois nécessaire de modifier la surface des matériaux mésoporeux. On introduit des molécules organiques ou inorganiques à leur surface. L'apport d'une nouvelle fonctionnalité à une matrice de silice mésoporeuse, peut fournir de nouvelles propriétés au matériau et ainsi élargir ses domaines d'application (catalyse [10], adsorption de cations métalliques [11], électronique [12]). Par ailleurs, cette modification peut non seulement servir à apporter une nouvelle fonctionnalité, mais aussi à améliorer la tenue mécanique du matériau et sa stabilité chimique. En effet, la grande quantité de silanols présente à la surface et leur très grande accessibilité rendent les matériaux mésoporeux très sensibles aux contaminants extérieurs (eau, composés organiques, ...) [13].

Dans ce cas, nous allons voir comment les matériaux mésoporeux peuvent être fonctionnalisés pour créer des catalyseurs. Plusieurs voies sont décrites. L'une de ces voies concerne les méthodes produisant des matériaux inorganiques contenant des groupements organiques. Elle-même divisées en méthodes donnant des matériaux composites et matériaux hybrides. Nous distinguons en effet ces deux catégories, selon que les liens entre les parties organiques et inorganiques qui sont de nature strictement covalente hybride ou non composite [14]. Les interactions pour ces derniers peuvent donc être des liaisons hydrogène, (Van der Waals), des interactions π ou encore électrostatiques. Les solides, dont l'agent structurant se trouve encore à l'intérieur des pores, sont un exemple typique de composite.

Pour créer des catalyseurs composites, les matériaux peuvent par exemple être constitués de complexes qui sont inclus dans les pores (imprégnation). Quant aux matériaux strictement hybrides, nous les distinguerons, selon leur méthode de synthèse de (Co-condensation ou synthèse directe). [15]

I.2.4.1 Modification par imprégnation :

L'opération la plus importante, dans la présentation des catalyseurs supportés, est l'imprégnation. Elle repose sur des interactions faibles entre le modifiant et la matrice silicate. Elle implique soit l'interaction électrostatique, soit l'inclusion du modifiant dans les pores du solide. Cette méthode comporte trois étapes essentielles :

- ❖ Imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant.
- ❖ Séchage du solide imprégné.
- ❖ calcination et l'activation.

Le précurseur est choisi avec soin, en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre. Il faut, dans la mesure du possible, éviter :

- ❖ Les précurseurs qui se décomposent à température élevée (risque du frittage du métal).
- ❖ Les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorure, sulfate par exemple).
- ❖ Les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

La sélection du support et du précurseur étant faite, le dépôt du précurseur est réalisé selon deux types d'imprégnation : L'imprégnation sèche et l'imprégnation humide.

I.2.4.2 Modification par synthèse directe

Dans ce type de préparation, le cation métallique redox est présent dans le gel de synthèse. Cette méthode nécessite de mélanger tous les ingrédients nécessaires pour la synthèse, dans un ordre bien défini et favoriser la croissance cristalline par chauffage hydrothermique.

Chapitre II

Photocatalyse

Introduction

Pas moins de 80 % de la demande énergétique mondiale est assurée par les énergies fossiles. Ces dernières épuisables, sont aussi génératrices de graves problèmes environnementaux liés aux changements climatiques et aux dégagements dans l'atmosphère de polluants organiques et des gaz à effet de serre. L'hydrogène est aujourd'hui proposé comme le vecteur énergétique de demain.

D'autre part, les méthodes de production d'hydrogène que nous avons vu jusque-là produisant l'essentiel de l'hydrogène mondial. Comme nous l'avons rapporté précédemment, on observe que l'hydrogène qui est censé nous aider à lutter pour trouver des énergies renouvelables est à 96% produit à partir d'énergies non renouvelables et les 4% restants sont produits à partir d'électricité qui peut très bien elle-même provenir d'énergies non renouvelables. Outre cela, beaucoup de ces méthodes entraînent le rejet dans l'air de gaz à effet de serre comme le CO₂.

Et limitent donc le principe écologique de l'hydrogène souvent vanté par les médias. L'hydrogène n'est donc pas une source d'énergie à part entière puisque il nécessite de l'énergie pour sa production : c'est un vecteur énergétique et il ne sera donc écologique que si l'énergie utilisée pour en produire est elle-même écologiques. L'hydrogène tel que nous le connaissons actuellement ne résout donc rien, cependant des projets sérieux à l'étude permettent d'imaginer « un futur à l'hydrogène ».

II.1. L'hydrogène

Découvert par le chimiste Anglais Henry Cavendish en 1766, l'hydrogène doit son nom au savant français Antoine Laurent de Lavoisier, un mot tiré du grecque, (hydro, hudôr): eau et (gène, gennân): générateur, d'où le mot hydrogène signifiant "générateur d'eau" [16]. La molécule d'hydrogène est thermiquement très stable, chose qui la rend peut réactive à basse température. Il est donc nécessaire d'amorcer les réactions qui incluent l'hydrogène comme réactif à chaud ou utiliser un catalyseur qui favorise sa dissociation. Par ailleurs, l'hydrogène présente quelques inconvénients d'usage et de stockage. Son emploi exige certaines précautions à prendre en raison des caractéristiques suivantes [17] :

- sa faible énergie d'inflammation (0,02 mJ contre 0,44 mJ pour CH₄),
- l'étendue de son domaine d'inflammabilité (4 à 75 % en volume),

- son aptitude à diffuser de par la petitesse de sa taille,
- de plus, son pouvoir calorifique volumique est faible ; à l'état gazeux et à pression atmosphérique, son pouvoir est 3 fois plus faible que celui du méthane et 290 fois plus faible que celui de l'essence. A l'état liquide, ces rapports sont encore faible de 1 à 2,3 avec CH₄ et de 1 à 3,5 avec l'essence.

D'après Jeremy Rifkin [18], comme étant l'élément le plus simple, le plus léger et le plus répandu dans l'univers, l'hydrogène peut être exploité sous forme d'énergie remplissant la tâche du combustible éternel non polluant qu'aucune autre énergie ne pourrait concurrencer. En effet, l'hydrogène a déjà de multiples applications dans divers domaines tels que :

- Le domaine de l'aérospatial : il est utilisé comme carburant de choix pour la propulsion des fusées et engins spatiaux [17].
- L'industrie électronique : il est utilisé pour l'élaboration des puces d'ordinateurs, de cristaux de semi-conducteurs de silicium, ainsi que l'alimentation des appareils électroniques portatifs à travers les piles à combustible et pleins d'autres perspectives prévues dans le domaine [17].
- L'industrie des corps gras : il est utilisé dans l'hydrogénation des corps gras insaturés (colza, soja, tournesol, etc.) et dans l'hydrogénation des corps gras non alimentaires dans la fabrication du savon, des lubrifiants, des peintures et des vernis [17].
- L'industrie chimique : c'est l'application dominante de l'hydrogène. En effet, l'hydrogène est utilisé dans de nombreuses applications dont :
 - ✓ la synthèse de l'ammoniac : la première application consommatrice de l'hydrogène au niveau mondial (261 milliards de m³ par an en 2000) [19], et une étape intermédiaire de la fabrication d'engrais, d'explosifs, de colorants et de résines.
 - ✓ le raffinage du pétrole : l'hydrogène est utilisé pour l'hydrogénation des huiles lourdes, lors des étapes d'hydrotraitement et d'hydrocraquage [20], et dans la synthèse d'hydrocarbures par le procédé Fisher-Tropsch [21].
 - ✓ La synthèse du méthanol [22] : procédé intermédiaire de la synthèse du caoutchouc, des résines, et des produits de base pour la synthèse chimique.
 - ✓ Chimie minérale : production d'eau oxygénée.
 - ✓ Chimie organique : hydrogénation d'un certain nombre de matières pour la production de précurseurs des sulfamides et des vitamines.

II.2. Production de l'hydrogène

Le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité d'hydrogène exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène. Les chercheurs et les industriels développent un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante. Ces processus peuvent être séparés en trois groupes de technologies :

- Les technologies thermochimiques ;
- Les technologies électrolytiques ;
- Les technologies photolytiques.

Toutes les ressources d'énergies, renouvelables et non-renouvelables, sont envisagées pour permettre la production d'hydrogène, qui doit à terme permettre la satisfaction de la demande en énergie sans peser sur le futur environnemental de planète.

II.2.1. Les technologies thermochimiques de production

La production d'hydrogène à partir de carburants fossiles est aujourd'hui la plus répandue, mais elle ne pourrait constituer une solution à long terme au vu de la durée de vie limitée de ces carburants. Elle pourrait donc seulement constituer une solution à moyen terme. De plus cette technique génère du CO₂. Actuellement, 48% de l'hydrogène mondiale est produit à partir du gaz naturel, 30% du pétrole (la plupart du temps consommée dans les raffineries), 18% du charbon, et seulement les 4% restants proviennent de l'électrolyse de l'eau.

On distingue cinq processus au sein des technologies thermochimiques de production : le vaporeformage du gaz naturel, l'oxydation partielle, le reformage auto-therme, la gazéification du charbon et la purification de l'hydrogène.

II.2.1.1. Le vaporeformage

Le vaporeformage consiste à faire réagir un hydrocarbure avec la vapeur d'eau sur un catalyseur [23]. Il est surtout réalisé avec des hydrocarbures légers, le méthane en particulier, composante essentielle du gaz naturel. Le gaz naturel contient aussi du CO₂ et du soufre. Le

procédé de vaporeformage se sépare alors en deux réactions : la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et de l'hydrogène, la seconde est la réaction de *Water Gas Shift* entre l'eau et le CO qui produit du CO₂ et du H₂. La première réaction du reformage est une réaction endothermique, elle a lieu vers 800-900°C pour une pression de 25 bars, celle-ci donne un gaz riche en CO et en H₂ contenant aussi du CO₂. La seconde réaction due à la nécessité d'éliminer le CO est en général réalisée en deux étapes, réactions de haute température et de basse température Shift vers 400 et 200°C. On obtient alors un gaz avec essentiellement H₂, CO₂, H₂O, un peu de CO et du CH₄.

- Réaction 1 : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad \Delta H = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Réaction 2 : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad \Delta H = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Bilan des deux réactions : $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \quad \Delta H = 165 \text{ kJ mol}^{-1}$

II.2.1.2. L'oxydation partielle

L'oxydation partielle consiste en une réaction en un carburant (gaz naturel, hydrocarbures légers, voire le charbon) et de l'oxygène. Suite à la présence de monoxyde de carbone, celle-ci est suivie d'une purification du gaz. Elle peut être réalisée avec des hydrocarbures plus lourds que ceux utilisés dans le vaporeformage. Le carburant doit être purifié : il doit être purifié de son soufre, ce qui peut être fait avant ou après la réaction d'oxydation, puis du CO₂ et du CO. Ce procédé est arrivé à maturité. La première réaction (celle d'oxydation) a généralement lieu à haute température et pression ; elle est exothermique. Elle est ensuite suivie des réactions de Water Gas Shift et des techniques de purification [24].

- Réaction 1 : $\text{C}_n\text{H}_m + (n/2)\text{O}_2 \longrightarrow n\text{CO} + (m/2)\text{H}_2 \quad \Delta H = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$
(n=1, m=4)
- Réaction 2 : $n\text{CO} + n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow n\text{CO}_2 + n\text{H}_2 \quad \Delta H = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Bilan des deux réactions :
 $\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} + (n/2)\text{O}_2 \longrightarrow n\text{CO}_2 + (n+m/2)\text{H}_2 \quad \Delta H = -77 \text{ kJ mol}^{-1}$

III.2.1.3. Le reformage auto-therme

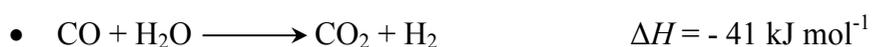
Le reformage auto-therme est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage, le carburant étant mélangé avec de l'air et de l'eau l'oxydation partielle étant exothermique, il y a dégagement de chaleur qui est utilisée ensuite par le vaporeformage réaction endothermique. Au final, il n'y a pas besoin d'apporter de chaleur. S'en suit également une purification par les réactions de Water Gas Shift. On atteint une très bonne efficacité et plusieurs carburants peuvent être utilisés : le gaz naturel, le méthanol ou des hydrocarbures. C'est ce procédé qui est envisagé dans le futur pour les applications automobiles pour un reformage embarqué [24].

III.2.1.4. La gazéification du charbon

Cette technique fut la source principale de production d'hydrogène avant le reformage, mais elle n'est aujourd'hui plus utilisée qu'en Afrique du Sud et en Chine. Elle n'est en effet intéressante que lorsque les prix du pétrole et du gaz sont trop élevée. Cependant, progressivement ce processus de production révèle de l'importance : il y a co-production d'électricité, d'hydrogène et de carburants liquides. Concernant le principe, il y a mélange du charbon avec de l'eau et de l'air à 1000°C et sous haute pression, ce qui permet d'obtenir un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène. L'élimination du monoxyde de carbone se fait grâce à la réaction de Water Gas Shift, le CO₂ formé étant ensuite dissous [23].

III.2.1.5. Procédés de purification de l'hydrogène

Tous les procédés gazéification et de reformage produisent un mélange composé d'hydrogène et de CO (gaz de synthèse) et du CO₂. Le CO peut être valorisé en tant que tel en chimie, par exemple pour produire du polyuréthane, ou converti en CO₂ par une réaction supplémentaire de déplacement à l'eau :



Cette réaction produit une molécule d'hydrogène en plus. Pour une production « d'hydrogène propre » il serait donc nécessaire d'associer une séquestration du CO₂, ce qui est aisément

réalisable dans le cas d'une production centralisée que dans le cas de petits reformeurs utilisés dans les véhicules.

Il s'ensuit une étape de purification par l'un des trois grands procédés présentés selon la pureté souhaitée u produit final :

- Distillation cryogénique : condensation, distillation, absorption.
- Séparation par membrane, qui permet d'obtenir de l'hydrogène pur à 98%
- Pressure swing Adsorption (PSA) permet d'obtenir de l'hydrogène pur à 99.99%.

II.2.2. L'électrolyse de l'eau : « une solution durable»

Il y a tout d'abord l'électrolyse de l'eau, découverte dès 1806. Elle présente aujourd'hui la solution la plus durable de production d'hydrogène. L'eau reste à la fois la principale source d'hydrogène et la plus disponible. La cellule d'électrolyse est constituée par deux électrodes (anodes et cathode) qui jouent le rôle de conducteurs électriques. Les deux électrodes sont reliées à un générateur de courant continu et séparée par un électrolyte, un milieu conducteur ionique. Deux technologies sont actuellement utilisées :

L'électrolyse alcaline avec l'utilisation comme électrolyte, d'une solution alcaline conductrice d'ions pour la dissociation de l'eau.

L'électrolyse PEM qui utilise un électrolyte solide à membrane polymère échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane) figure II.1 à la place d'un électrolyte liquide (électrolyse alcaline).

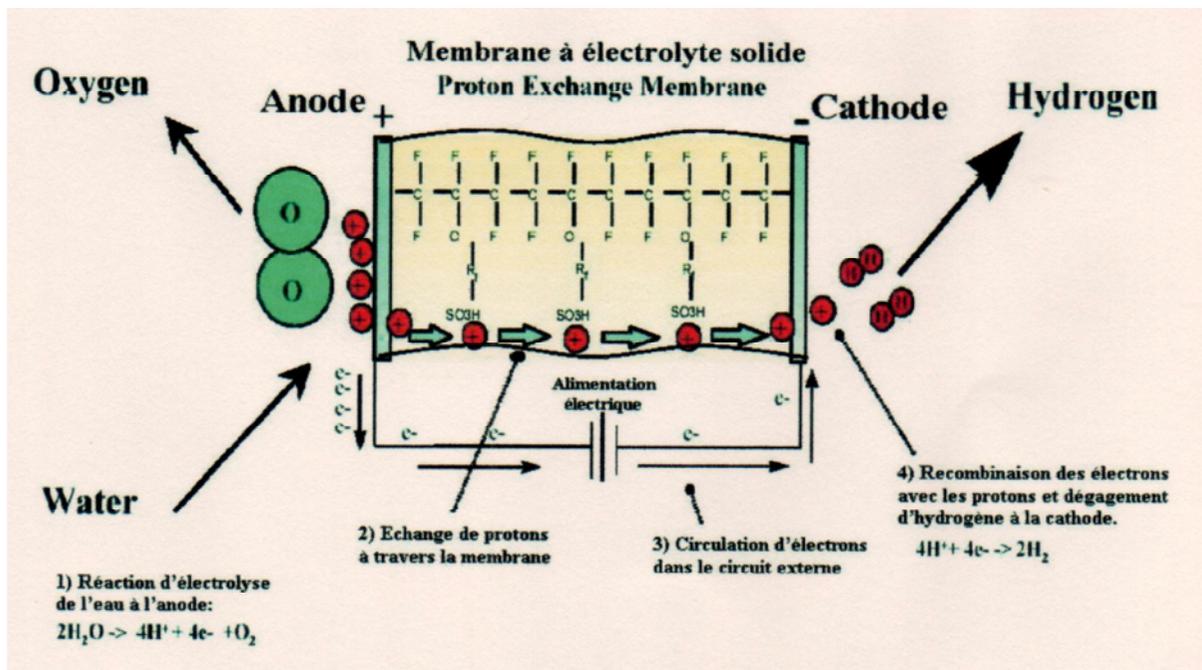


Figure II.1 : Fonctionnement d'une électrolyse PEM.

II.2.3. La photoélectrolyse

La photoélectrolyse est une technologie intéressante pour le long terme. Elle consiste à la lumière du soleil qui intervient sur une cellule photoélectrochimique immergée dans l'eau, cela produit des bulles d'hydrogène et d'oxygène qui peuvent être récupérées.

Un des nombreux avantages de cette technique est qu'elle permet une production directe de dihydrogène et qu'elle revient moins chère qu'un électrolyseur.

Le rendement actuel de la technique est de 7.8% avec une pile photovoltaïque à silicium. C'est relativement peu mais dans les prochaines années ce rendement devrait augmenter fortement car des recherches sont en cours.

II.3 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions: oxydations partielles [25] ou totales [26,27] déshydrogénations, transfert d'hydrogène [28], échanges isotopiques [29], déposition métallique [30], destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse [31].

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure [26]. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [32] :

- 1- Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite ;
- 2- Adsorption en surface ;
- 3- Réaction de la molécule adsorbée ;
- 4- Désorption des produits de réaction ;
- 5- Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs. La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur. C'est la seule différence avec un procédé de catalyse hétérogène classique activée par élévation thermique. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit la promotion d'un électron de valence à la bande de conduction et la formation d'un trou positif sur la bande de valence [33]. La formation de paires électron/trou (e^- / h^+) à la surface du semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique. La Figure 8 résume les phénomènes se produisant lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur, ici TiO_2 .

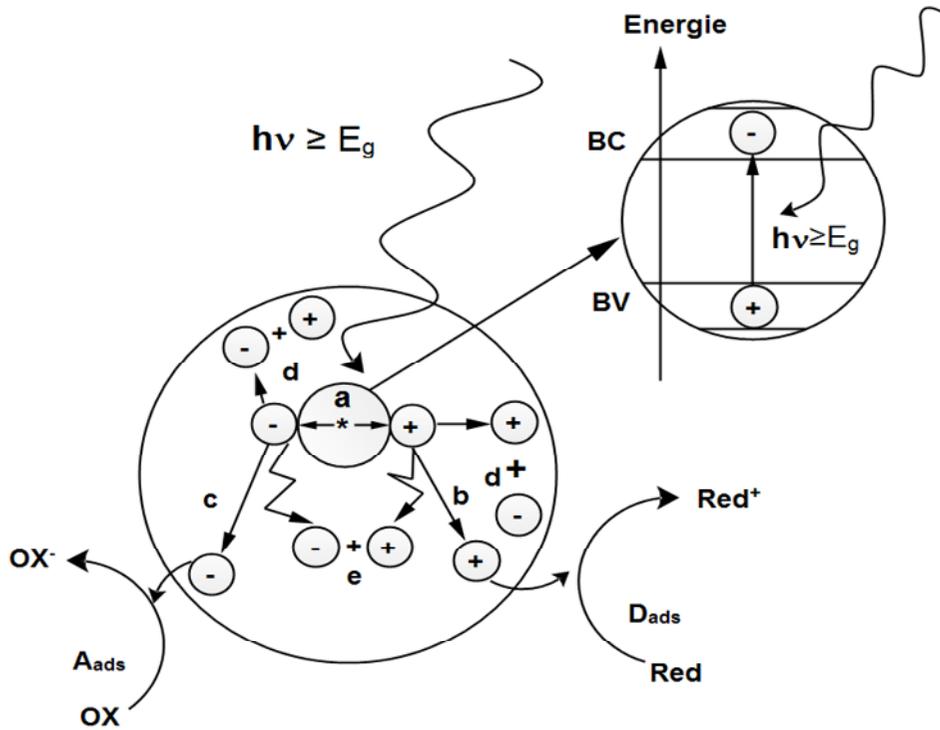


Figure II.2 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de pair d'électrons trou, (b) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (d) et recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO_2 respectivement (image issue de [33]).

II.4. Rappels sur les matériaux semi-conducteurs

Selon Herrmann [34], un semi-conducteur est un solide dont la conductivité électrique σ varie exponentiellement avec la température T selon l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{\Delta H_c}{RT}\right)}$$

Avec

σ_0 : facteur pré exponentiel (S.m^{-1})

ΔH_c : enthalpie de conduction (kJ/mol)

Il en résulte que ses propriétés électriques le situent à la limite entre isolant et conducteur.

On considère les matériaux semi-conducteurs comme des conducteurs d'électrons dont la valeur de résistivité électrique à température ambiante est de l'ordre de 10^{-2} à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Ils se situent donc entre les bons conducteurs ($10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) et les isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$) [35]. La résistivité électrique d'un semi-conducteur dépend fortement de la température.

Un matériau conducteur possède soit des bandes de valence et de conduction situées sur des niveaux énergétiques se chevauchant (Figure II.3, gauche) soit des électrons libres se trouvant en permanence sur sa bande de conduction (Figure II.3, droite). C'est le cas des métaux, bons conducteurs électriques.

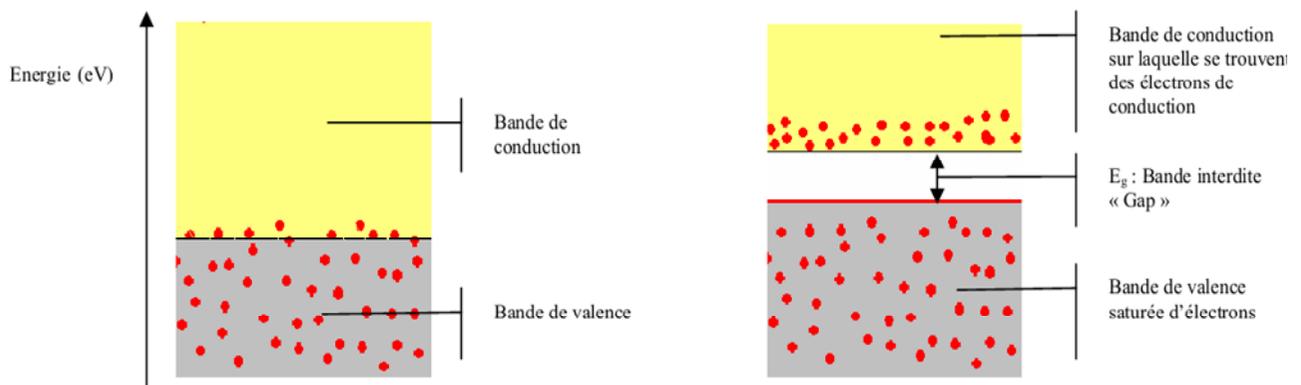


Figure II.3: configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : deux cas possibles.

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « Gap », certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou.

C'est la largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et de conduction qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc quelle énergie lumineuse) le semi-conducteur pourra absorber [36]: il faut avoir $h\nu \geq E_g$, ce qui implique

que la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation $\lambda \geq hc/E_g$ (h étant la constante de Planck).

Il faut noter que la résistivité d'un conducteur croît avec la température. Dans le cas d'un semi-conducteur, la résistivité du matériau augmente lorsque la température diminue, jusqu'à devenir très importante lorsque l'on approche du zéro absolu. Si l'on atteignait le zéro absolu, un cristal pur, parfait, de n'importe quel semi-conducteur serait isolant. Les propriétés caractéristiques des semi-conducteurs sont liées à l'agitation thermique, aux impuretés et aux imperfections du réseau cristallin [35].

II.5. Photocatalyseurs utilisés

Les oxydes et les sulfures de métaux représentent une grande classe de semi-conducteurs (SCs) utilisés dans le processus photo-catalytique. Le tableau I-2 représente les principales caractéristiques des SCs les plus utilisés.

Semi-conducteur	Potentiel de BV V/ENH	Potentiel de BC V/ENH	E _g (eV)	λ_{exc} (nm)
TiO ₂	+ 3.1	- 0.2	+3.2	387
ZnO	+ 3.0	- 0.1	+3.2	387
ZnS	+ 1.4	- 2.3	+3.7	335
SnO ₂	+ 4.1	+ 0.3	+3.8	318
CdS	+ 2.1	- 0.4	+2.5	496
WO ₃	+ 3.0	+ 0.2	+2.8	443

ENH : énergie normale d'hydrogène

E_g : bande interdite « Gap » et λ_{exc} : longueur d'onde d'un rayonnement lumineux

Tableau II.1 : Caractéristique électronique des semi-conducteurs usuels en photocatalyse en solution aqueuse.

Le transfert d'un électron photo induit vers une espèce adsorbée dépend de la position des bandes énergétiques du SC et du potentiel redox de l'adsorbat. Le niveau énergétique du bas BC (Bande de conduction) détermine le pouvoir réducteur des électrons et le haut de BV (Bande de valence) détermine le pouvoir oxydant des trous. Afin de réduire une espèce adsorbée, BC du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel redox de l'espèce chimique. A l'inverse, pour oxyder une espèce adsorbée, le potentiel BV du SC doit être plus positif que le potentiel redox de l'adsorbat [37].

Plusieurs études se sont orientées vers la production de l'hydrogène, en utilisant des composés de structure cristallographique définie tels que, les pérovskites [38], Les spinelles [39], les delafossites [40], MCM [41] et les zéolithes [42].

II.5.1. Le photocatalyseur TiO_2 :

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane. C'est le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants et il présente de plus de nombreux avantages : non toxique, stable, peu coûteux.

TiO_2 appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20^e siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs, très toxiques. La production actuelle de TiO_2 dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où TiO_2 joue le rôle de pigment blanc et d'opacifiant. Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules).

TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes. Parmi ces formes cristallines, quatre sont naturelles : anatase (structure tétragonale), rutile (structure tétragonale), brookite (structure orthorhombique) et TiO_2 -(B) (structure monoclinique). Deux autres formes ont été synthétisées sous haute pression à partir du rutile : TiO_2 (II) (structure similaire au PbO_2) et TiO_2 (H) (structure hollandite).

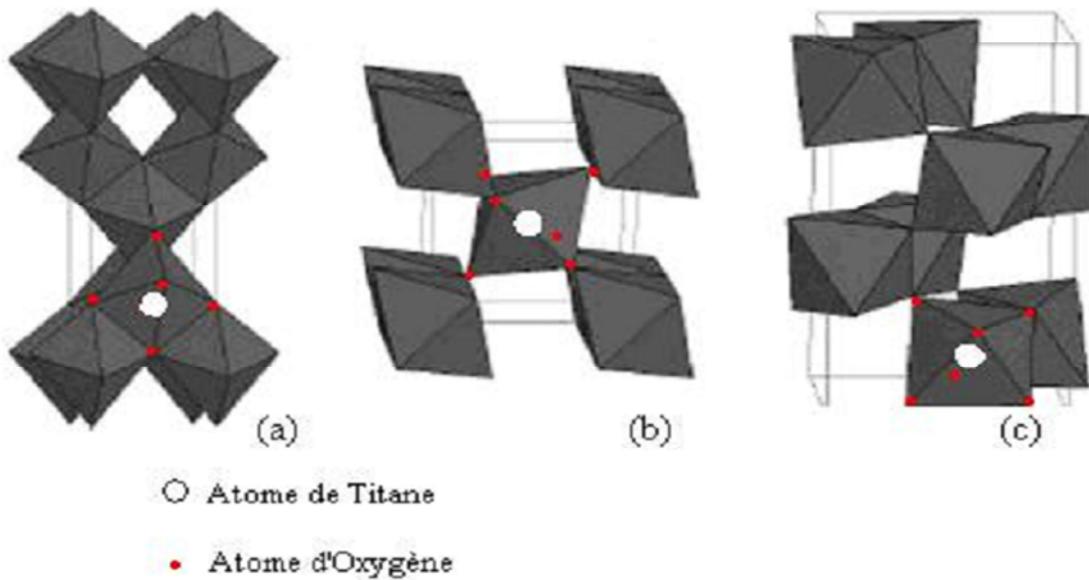


Figure II.4: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO₂ : anatase (a), rutile (b) et brookite (c).

Les trois formes allotropiques naturelles les plus courantes sont représentées par la figure II.4. Chaque octaèdre est une structure TiO₆ centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO₂ diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO₆, qui peuvent être reliés entre eux par des arrêtes et/ou des sommets.

L'anatase et le rutile sont utilisés en photocatalyse, l'anatase restant la forme la plus active pour cette application. Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de l'activité photocatalytique était liée au niveau de Fermi un peu plus élevé, à une capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile [43,44]. De plus, des études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase était parfois supérieure à des photocatalyseurs purs rutile ou anatase [45,46].

De nombreux autres solides (oxydes et sulfures) peuvent être utilisés comme photocatalyseurs : ZnO, CeO₂, CdS, ZnS, etc [47]. Mais leur activité photocatalytique est moindre.

II.5.2. Le photocatalyseur ZnO :

ZnO a été largement utilisé, par suite de sa haute activité photoélectrochimique, son faible prix et sa caractéristique vis-à-vis de l'environnement [48,49]. De plus, il possède une bonne stabilité chimique sur une large gamme de pH (3-12). Cependant, son activité photocatalytique est limitée aux radiations UV à cause de son large gap (~3.2 eV) et peut seulement adsorber des longueurs d'ondes au-dessous de 387nm. Donc, l'amélioration de la performance photocatalytique reste un sujet d'actualité [50,51] dans la résolution de la recombinaison rapide de paires (e^-/t^+) photo produites. Une approche consiste à doper ZnO par les matériaux de transition ou le combiner avec un autre SC c'est à dire formation des photocatalyseurs couplés [52,53]. Récemment, il a été montré que la substitution d'un élément non métallique comme l'azote, le phosphore, le soufre, le carbone, etc. à la place de l'oxygène dans la cage ZnO est plus efficace dans l'amélioration de son activité photocatalytique par réduction du gap optique [54,55]. Le dopage d'ions métalliques, comme Al^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , etc. a été également employé pour améliorer l'activité photocatalytique de ZnO [56,57].

II.5.2.1. Propriétés structurales :

ZnO connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise dans la structure hexagonale compacte de type würtzite [58,59], avec les paramètres de mailles suivantes :

$$a = 3.25 \text{ \AA}, \quad c = 5.12 \text{ \AA}$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc.

$$Zn : 0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

$$O : 0, 0, \mu ; 1/3, 2/3, \mu+1/2 \quad \text{avec } \mu = 0,375$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0.11 Å dans une direction parallèle à l'axe c (fig.I-19). Les modules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn-O [60].

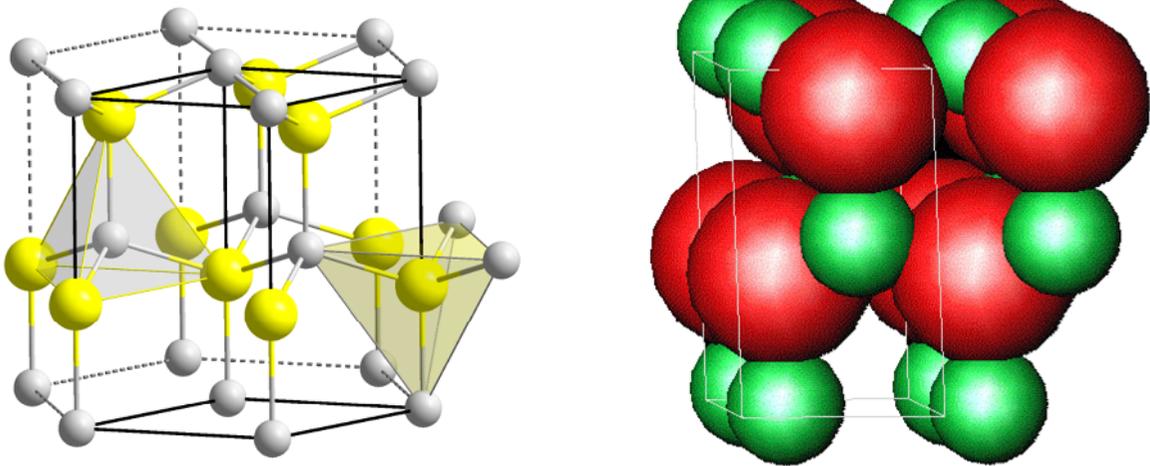


Figure II.5: Structure cristalline de l'oxyde de zinc (ZnO).

D'après les valeurs des rayons ioniques de Shannon [61] Zn^{2+} (0.62 Å) et O^{2-} (1.38 Å), on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissent des espaces vides de rayon $\approx 1\text{Å}$. Il est possible que, dans ces conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle.

Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semiconductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques chimiques du solide [62].

Les cristaux de ZnO se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

II.5.2.2. Propriétés électriques :

ZnO est un SC du groupe $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ qui présente une bande interdite de $\sim 3.2\text{ eV}$, ce qui permet de la classer parmi les SCs à large bande interdite [63]. Cette valeur peut varier selon le mode de préparation et le taux de dopage peut atteindre 3.4 eV [64-65]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

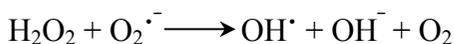
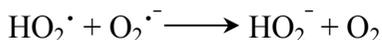
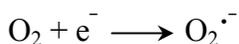
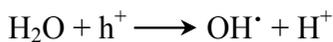
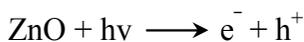
- soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atome de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les contres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [62] :
- soit en substitution des atomes de zinc ou d'oxygène de réseau par des atomes étrangers de valence différent (éléments du groupe III, F⁻, Cl⁻).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [66]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités de l'ordre de 10^{-4} Ω cm [67].

II.5.2.3. Excitation de l'oxyde de zinc (ZnO)

Markham et laidler [68] ont mis en évidence les propriétés photo-catalytiques de ZnO. Ce n'est qu'en 1975 que Cary et al. [69] ont proposé une nouvelle technique utilisant TiO₂ excité par des radiations UV pour déchlorer des polychlorobiphényles. Depuis, plusieurs équipes se sont intéressées à ces processus de photocatalyse en phase hétérogène dans le but d'épurer les eaux [70,71]. ZnO soumis à une excitation adéquate ($\lambda < 387$ nm), provoque la transition d'un électron de BV vers BC. Il est généralement admis que l'électron libre est capté par l'oxygène, ce qui conduit à la formation d'ions superoxyde, puis après protonation et dismutation, à du peroxyde d'hydrogène [72,73]. Le trou positif peut réagir avec l'eau, avec formation de radicaux hydroxyles. Ces radicaux réagissent avec la plupart des composés aromatique avec une cinétique contrôlée par la diffusion [74,75], certains auteurs ont également proposé une réaction directe des trous positifs avec le substituant adsorbés [76,77].



La photo-transition indirecte fait souvent intervenir les radicaux Hydroxyles qui sont susceptibles d'oxyder la plupart des composés organique.

II.5.3. Le photocatalyseur NiO :

Parmi les différentes possibilités de conversion de l'énergie solaire en électricité et/ou en énergie chimique, une nouvelle approche basée sur la sensibilisation d'un oxyde SC minéral de type p (typiquement NiO) dont le principe s'apparente à celui du processus biologique de la photosynthèse [78]. NiO, un est un SC à large gap ($E_g \sim 3.8$ eV) fournit la bonne isolation et sert ainsi d'un matériel idéal pour l'étude de l'effet de transition métallique de semi-conducteur. La coloration verte est attribuée à un léger écart à la stœchiométrie ($\text{NiO}_{1-\delta}$) et aux transitions $d-d$ due à l'éclatement du champ cristallin (O_h). Cette transition est théoriquement interdite par la règle de Laporte. Cependant, à cause de mixture de la bande BV (orbital hybride $O^{2-} : 2p - \text{Ni}^{2+} : 3d$, La transition optique devient permise.

NiO est un isolant antiferromagnétique [79] utilisé dans les dispositifs d'affichage électrochrome [80] et les couches fonctionnelles pour capteurs chimiques [81]. Aussi, on le considère comme un SC modèle avec conduction par trous (type p) [82]. Sa conductivité est améliorée par dopage au lithium et il est utilisé comme cathode dans les piles à combustible. L'incorporation de lithium dans NiO aboutit à la formation de Ni^{3+} par mécanisme de compensation de charge (Ni^{2+} est oxydé en Ni^{3+}) [83].

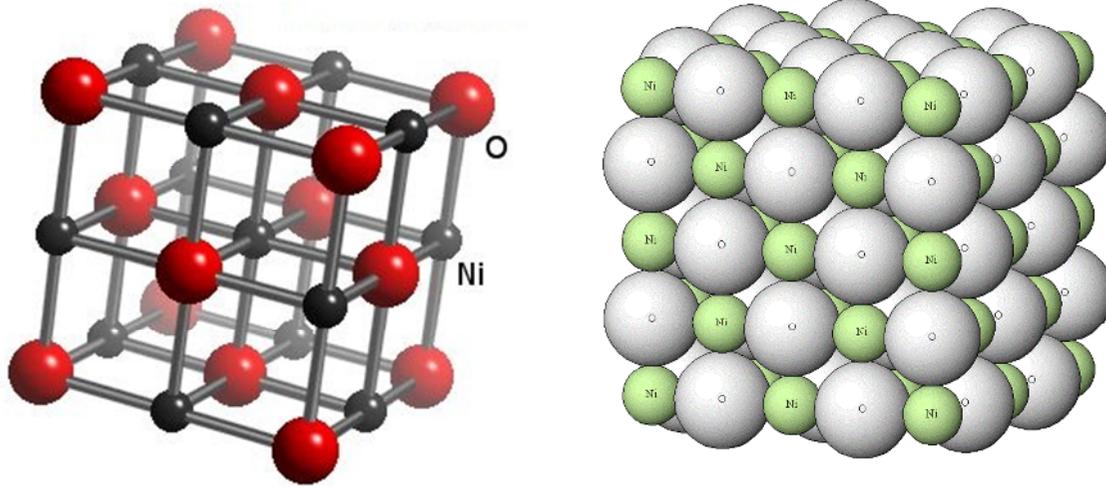


Figure II.6: Structure cristalline de l'oxyde de nickel (NiO).

Chapitre III

*Synthèse activation et
caractérisation des MCM-41*

Introduction

Ce chapitre décrit la synthèse des matériaux mésoporeux purement siliciques (MCM-41), qui sera utilisé comme support pour la préparation des catalyseurs aux Nickel, Titane et Zinc comme métaux de transition.

Ces solides mésoporeux présentent des propriétés structurales et texturales spécifiques. La diffraction des rayons X aux petits angles sera utilisée pour caractériser les canaux mésoporeux, alors que la spectroscopie infra-rouge permet d'analyser les fonctions chimiques présentes au sein d'un échantillon.

III.1. Synthèse de la silice de type MCM-41

La synthèse de la phase MCM-41 est effectuée selon la méthode proposée par (Bagshaw et Brucea, 2008) [84], en milieu basique à partir d'une solution aqueuse contenant le tensioactif cationique et la source de silice, elle met donc en jeu des mécanismes impliquant des interactions de type S^+/T^- .

III.1.1. Réactifs utilisés :

- Tétraéthylorthosilicate, (TEOS)
- Ammoniaque
- Bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium ($C_{16}TMABr$)

III.1.2. Mode opératoire

Le mélange (agitation magnétique, récipient) est réalisé en 3 étapes :

- Dissolution dans un bécher, de 0.8 g de CTAB dans l'eau distillé jusqu'à obtention d'une solution incolore translucide.
- Retour à la température ambiante, ajout de 2.66 ml d'ammoniaque.
- Ajout goutte à goutte de 3.33 ml de TEOS, un trouble blanchâtre ainsi qu'un épaissement ; phénomène suivi d'une brusque précipitation des espèces siliciques. un peu avant la fin de l'ajout le mélange blanc opaque est homogénéisé (agitation pendant deux heures) avant traitement hydrothermal.

Le gel est placé dans des autoclaves en téflon à 100°C, en conditions statiques pendant 24 heures.

La suspension contenant la mésophase est refroidie, le solide blanc filtré sur Büchner et lavé abondamment à l'eau distillé jusqu'à obtention d'un filtrat de pH ~ 7, le solide lavé et séché à l'étuve (40°C, 12h), broyé puis calciné en four à moufle sous flux d'air sec à 550°C pendant 13 h (rampe de 1°C/min).

Le protocole de cette synthèse est schématisé par la figure III.1.

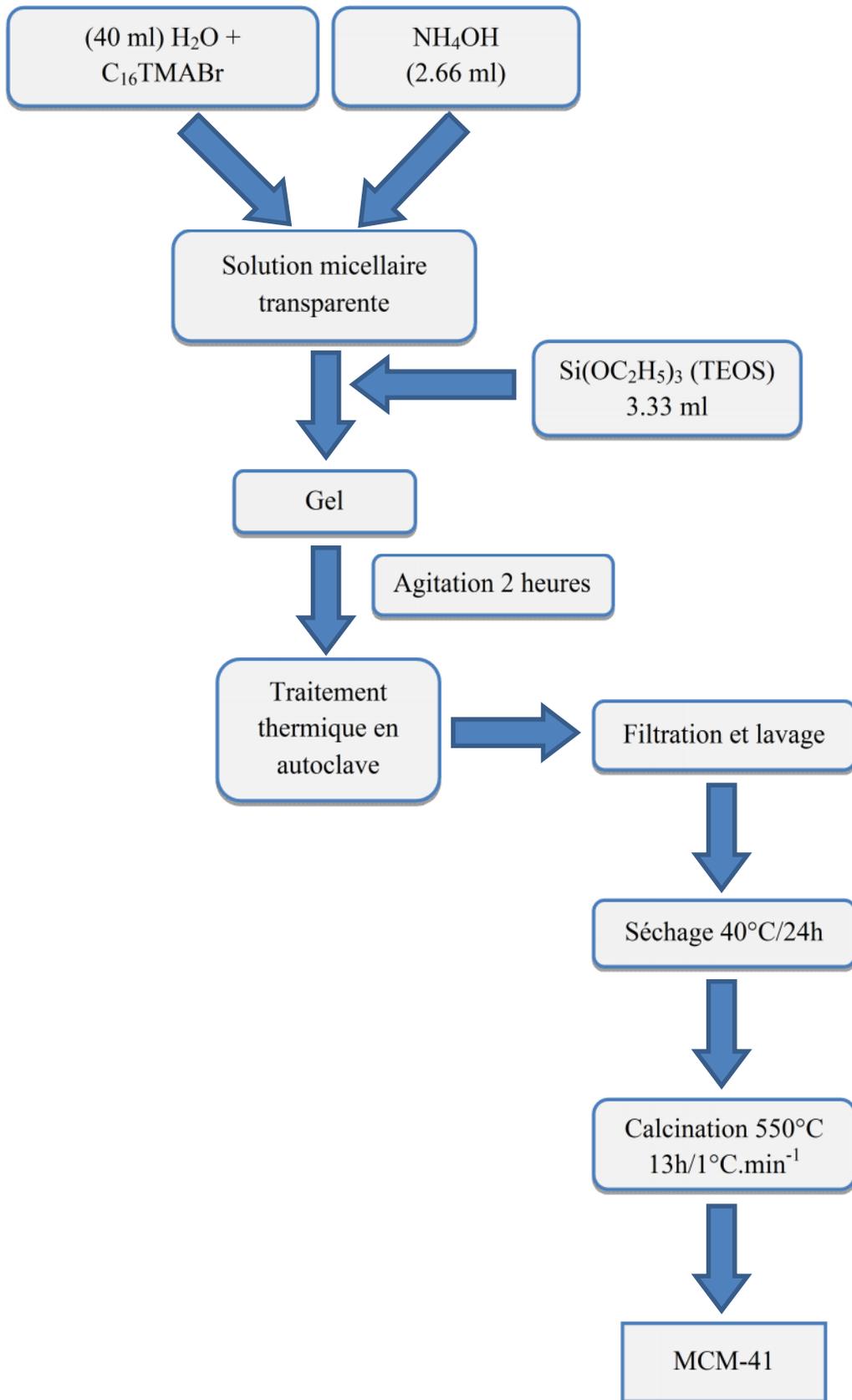


Figure III.1 : Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux silicate MCM-41 purement silicique.

III.2. Activation du support MCM-41

L'incorporation ultérieure d'éléments à caractère Redox dans la structure poreuse des MCM-41, conduit non seulement à la formation de solides catalytiquement actifs, mais favorise également une dispersion accrue de la phase active au sein du solide poreux.

Les efforts visant à améliorer les propriétés catalytiques de ces solides ont mis l'accent sur l'amélioration de l'hydrophobicité et l'augmentation du rapport $M_{\text{RED/OX}} / \text{Si}$ molaire [85.86]. Dans cette partie nous proposons de synthétiser des catalyseurs M-MCM-41 (M= Ni, Zn, Ti), on utilise l'insertion direct ou synthèse directe.

III.2.1. Mode opératoire

La source de silicium et le surfactant utilisé sont les mêmes que dans le cas de la synthèse de la phase MCM 41.

La solution micellaire est préparée en mettant en solution un surfactant CTAB dans un volume d'eau distillé sous agitation jusqu'à dissolution totale du tensioactif puis la quantité d'hydroxyde d'ammonium (2.66 ml) est ajoutée, laissé sous agitation 15 à 20 min, avant l'addition de 3.33 ml de TEOS.

Ensuite une quantité de la phase sous formes de (nitrate de nickel et de zinc) et un complexe contenant du titane soluble sont ajoutés successivement en solution, suivant les quantités mentionnées au tableau III.1. On laisse le mélange sous agitation pendant 2h.

Le mélange est placé en autoclave à téflon à 100°C pendant trois jours, par la suite on le filtre, le lave à l'eau et le sèche à 40°C. Puis calciné en four à moufle sou flux d'air sec à 550°C pendant 13h (rampe de 1°C/min).

Source de la phase active		Rapport Si/M	
		20%	25%
Zinc	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0.261 g	0.209 g
Nickel	Ni(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	0.220 g	0.176 g
Titane	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	0.219 ml	0.175 ml

Tableau III.1 : Quantité des phases a ajouté

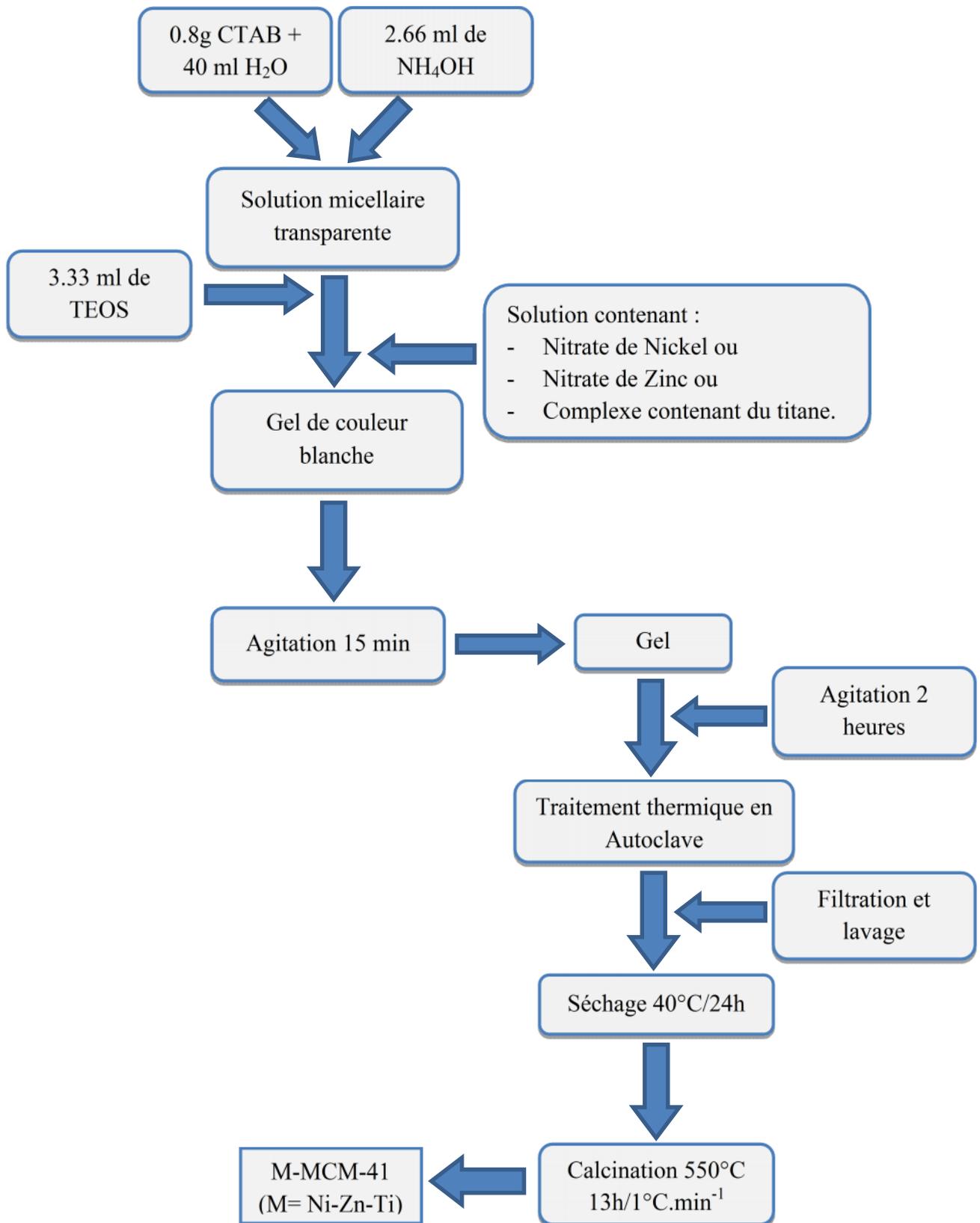


Figure III.2 : Schéma générale de synthèse des matériaux mésoporeux de type M-MCM-41(M = Ni, Zn, Ti).

III.3. Caractérisation des catalyseurs synthétisés

III.3.1. Caractérisation par FTIR

Le principe de la spectroscopie infra-rouge consiste à irradier un échantillon par un rayonnement infra-rouge dont l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. Cette dernière est suffisante pour provoquer des transitions entre niveaux énergétiques (rotationnels et déformation) absorbent une énergie variable selon la nature des atomes et la force des liaisons mises en jeu. De ce fait, toutes les bandes d'absorption seront les signatures caractéristiques de fonctions chimiques. Cette vibrationnels des molécules. Les vibrations moléculaires, stretching (élongation) et bending (spectroscopie permet donc d'analyser les fonctions chimiques présentes au sein d'un échantillon.

Les caractérisations au long de ce travail sont effectuées sur des pastilles solides. Celles-ci sont constituées de 5 % d'échantillon dispersé dans du KBr sec, ce qui permet d'une part l'obtention de pastilles solides et d'autre part évite la saturation due à une concentration trop élevée du matériau à analyser.

Dans cette étude, la caractérisation des bandes de vibration Si-O du réseau silicique a été effectuée par un spectromètre modèle de type spectrophotomètre IR-FT JASCO-4100 munit d'un logiciel «Win First». Dans le domaine $400-4000\text{ cm}^{-1}$ pour tous les échantillons analysés.

III.3.2. Résultats et discussions

Les spectres IR du matériau MCM-41 et des matériaux M-MCM-41 (M = Ni, Zn, Ti) avec des rapports 20, 25 sont représentés dans les (III.3 et III.4).

Les bandes d'adsorption infra rouge de nos catalyseurs sont rassemblées dans le tableau III.2.

Echantillon	ν (cm ⁻¹)						
	MCM-41	Ni-MCM-41		Zn-MCM-41		Ti-MCM-41	
Si/M	-	20	25	20	25	20	25
Bande de déformation Si-O-Si des tétraèdes SiO ₄	449.91	457.54	436.46	453.18	460.92	445.86	419.44
Bande de vibration de valence symétrique Si-O-Si	805.23	792.96	804.70	795.15	805.31	793.06	804.58
Bandes de vibration d'asymétrique Si-O-Si	1083.45	1082.32	1088.20	1057.76	1081.39	1087.17	1088.93
Bandes de déformation H ₂ O hors du plan	1632.99	1634.61	1635.72	1633.19	1633.96	1634.77	1635.12
Vibration de valence OH silanols de surface	3464.97	3464.90	3470.08	3463.44	3453.16	3474.62	3453.05

Tableau. III.2 : Les différents bandes caractéristiques des matériaux mésoporeux de type MCM-41 et M-MCM-41.

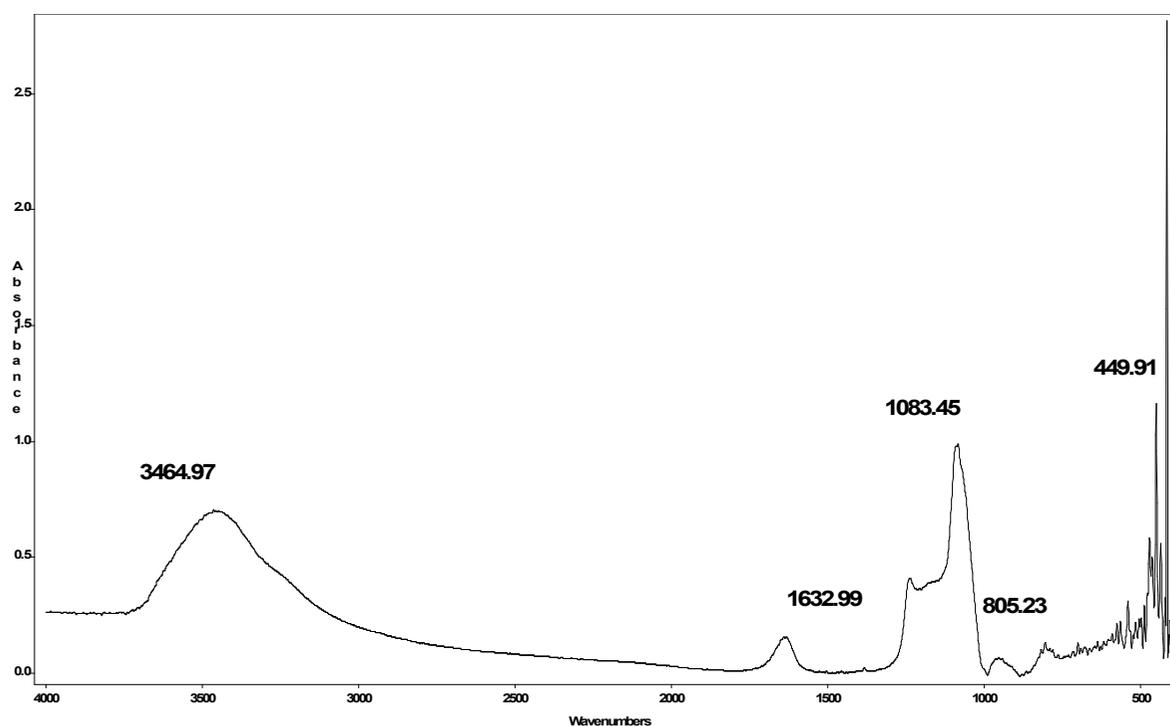


Figure III.3 : Spectre IR du matériau Si-MCM-41 purement silicique.

Les bandes caractéristiques de la silice sont observées typiquement en dessous de 1800 cm^{-1}) figure III.3. La bande large et intense, à un maximum de 1083.45 cm^{-1} avec un épaulement, est caractéristique de l'élongation vibrationnelle asymétrique des ponts siloxane (T-OT) (T=Si ou Ni, Zn, Ti) [87]. L'absorption, moins intense à 805.23 cm^{-1} , est associée à l'élongation vibrationnelle symétrique Si-O-Si des tétraèdres SiO_4 . La bande d'adsorption, dans la région 1632.99 cm^{-1} , est attribuée à la vibration de déformation H_2O hors du plan. Une autre bande d'adsorption observée vers 449.91 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformations des Si-O-Si [88]. Vers 3464.97 cm^{-1} , il existe une bande large assignée aux vibrations de valences des groupements hydroxyle de la surface (OH^-), due à la condensation incomplète des silanols [89].

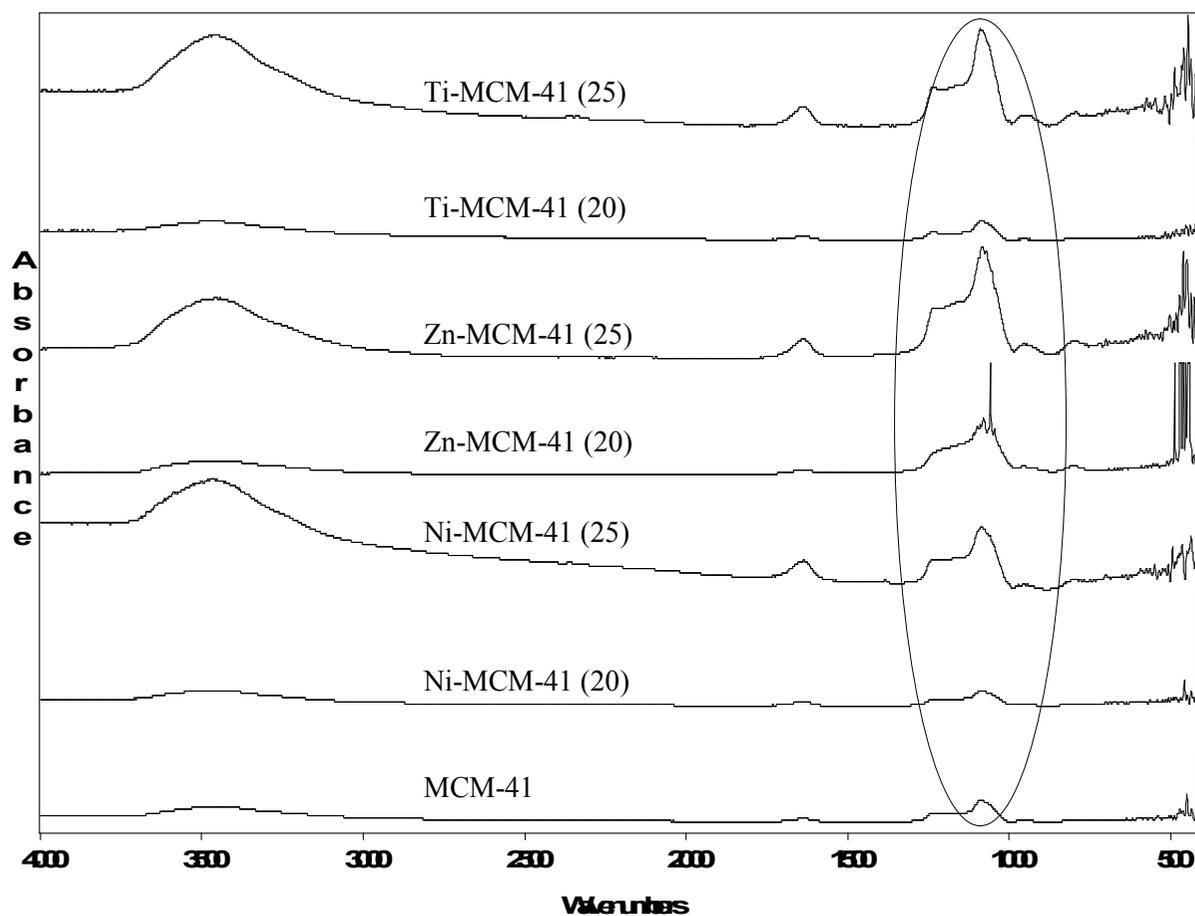


Figure III.4 : Spectre IR des matériaux mésoporeux de type MCM-41 et M-MCM-41 avec différent rapport

Les spectres IR du matériau M-MCM-41, avec différents rapports molaires de Si/M, sont représentés dans la figure III.4.

Le déplacement des bandes caractéristiques du matériau M-silicate mésoporeux est habituellement provoqué lors de la substitution du silicium Si par les métaux Ni, Zn, Ti (ions principaux à incorporer à la charpente).

La bande attribuée à la vibration asymétrique de Si-O-Si a décalé à un nombre d'onde plus faible lorsque nous avons introduit le zinc.

On observe, également, un déplacement de la bande caractéristique à la vibration asymétrique de Si-O-M vers les plus hautes fréquences lorsque le rapport molaire Si/M augment. Cependant pour Ti-MCM-41.

III.3.3. Caractérisation par DRX

La diffraction des rayons X sur poudres consiste à faire diffracter un faisceau monochromatique de rayons X par un grand nombre de cristaux d'orientations aléatoires. Parmi ceux-ci, il s'en trouvera toujours un nombre suffisant pour lesquels la famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident un angle θ défini par la relation de Bragg et ces plans se comporteront alors comme des miroirs vis-à-vis des rayons X.

Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un rayon diffracté formant un angle 2θ avec le faisceau incident. A l'aide de la loi de Bragg, les distances de répétition au sein du réseau peuvent être ainsi déterminées :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Dans cette étude nous aurons affaire uniquement à des matériaux de structure hexagonale type (MCM-41). Le spectre de diffraction Les spectres de diffraction de rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre «BRUKER axs D8 ADVANCE », muni d'un logiciel «X Powder », doté d'une anticathode de cuivre et d'un filtre de Nickel, utilisant une raie $K\alpha$ cuivre ($\lambda=105418\text{Å}^\circ$).

III.3.4. Résultats et discussions

Sur le graphique on observe les réflexions des plans (100), (110), (200) et la position de ces pics les uns par rapport aux autres suggèrent une organisation hexagonale de ces matériaux [90,91]. A la distance $d(100)$ vaut 40.1 \AA soit un paramètre $a = 46 \text{ \AA}$.

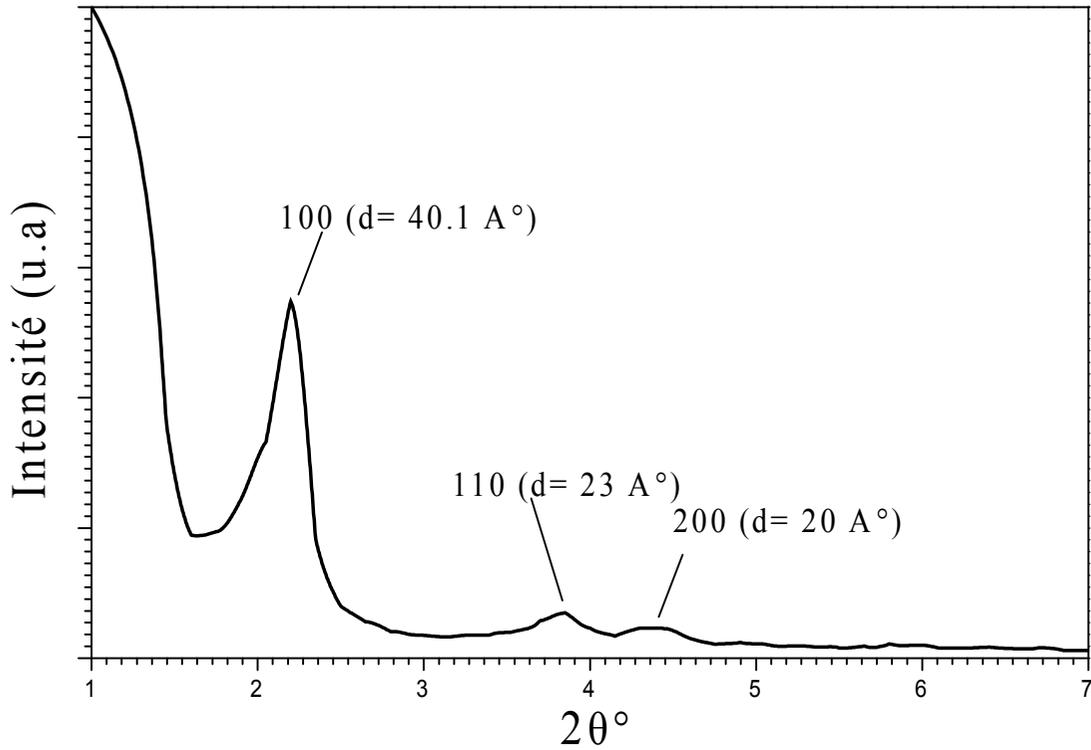


Figure III.5 : Diffractogramme de rayons X sur poudre de matériaux mésoporeux MCM-41

Les réflexions des plans (110) et (200) sont bien plus intenses, ce qui peut refléter une meilleure organisation pour MCM-41 ou bien que l'échantillon MCM-41 est constitué de cristallites plus petites.

III.3.5. Titrage de masse

Le PZC est la valeur du pH pour laquelle la surface est neutre. Les résultats acquis sont représentés dans la figure III.6 qui montre l'évolution du pH en fonction de la masse cumulée de l'MCM-41.

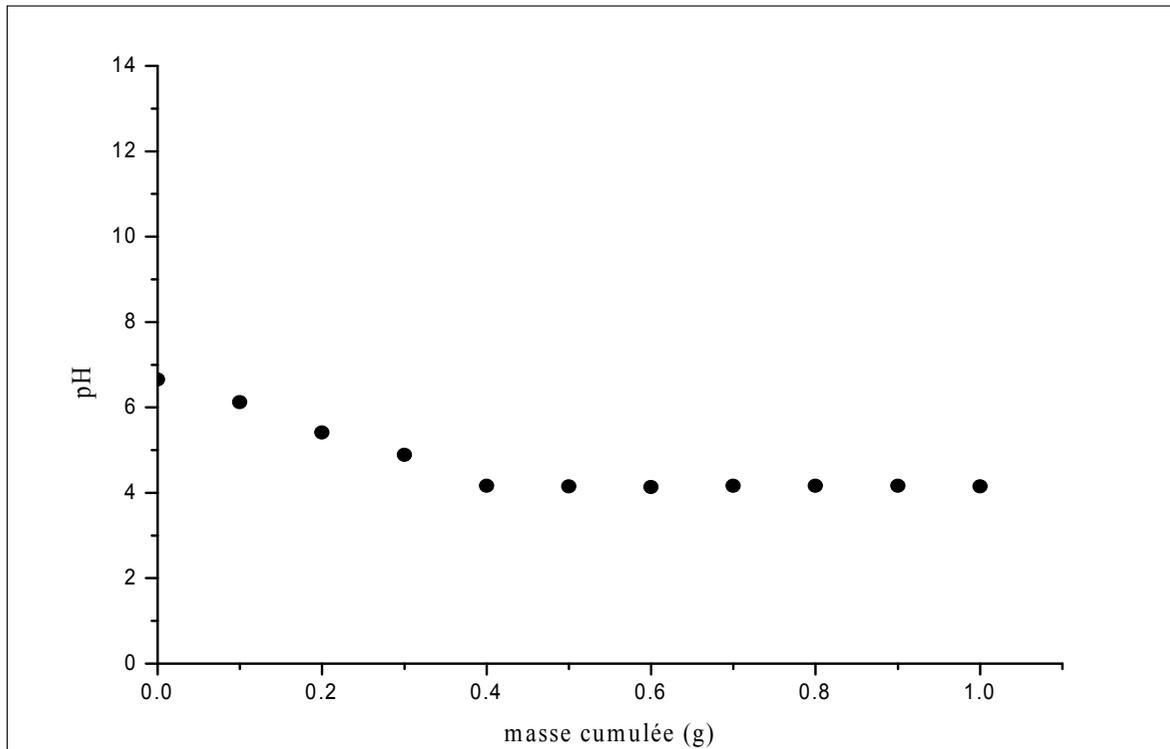


Figure III.6 : Diagramme de détermination du PZC de la phase MCM-41

Les valeurs de pH en fonction de la masse cumulée de la phase MCM-41 évoluent pour enfin se stabiliser à une valeur fixe dite le point de charge nulle. Le point de charge nulle est égal à 4.16 pour le matériau MCM-41. La chute du pH vers les valeurs basses montre bien le caractère acide du solide.

Chapitre IV

Réactivité des catalyseurs en photocatalyse

Introduction

La photo décomposition de l'eau est une méthode prometteuse, car elle est réalisée en une seule étape ; la conversion directe des radiations solaires en énergie stockée sous forme chimique (hydrogène). Elle est simplifiée avec l'utilisation d'une poudre semi conductrice en suspension dans un milieu aqueux contenant des composés à base de soufre (S^{2-} , SO_3^{2-} , ...) comme capteur des trous. Les réactions photo-catalytiques présentent un double avantage ; la photo-dégradation des produits à base de sulfures, moins nocifs pour l'environnement, et le stockage de l'énergie lumineuse en hydrogène.

Ce chapitre commencera par les opérations et les procédures expérimentales, nous comparerons la performance photocatalytique de nos catalyseurs synthétisés, Nous observerons aussi la faisabilité de la réaction photocatalytique sur Ni-MCM-41.

IV.1. Photo-activité

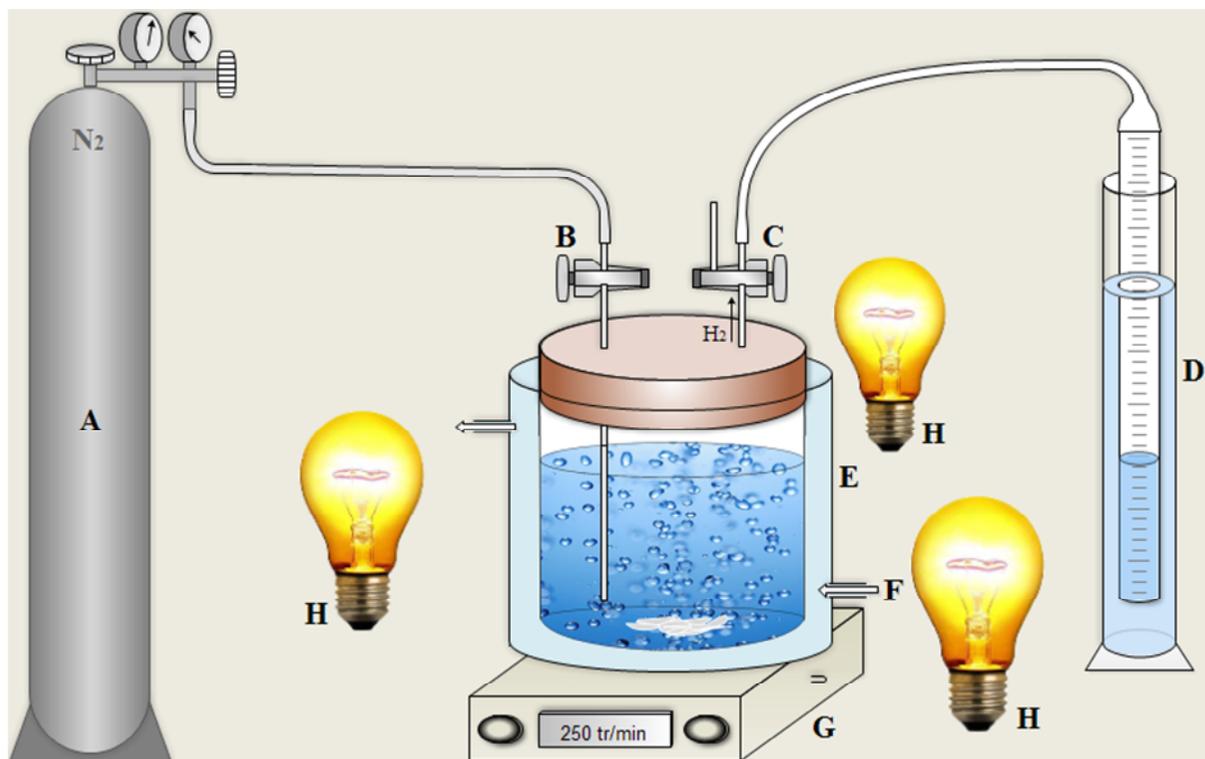
IV.1.1. Mode opératoire

La photo-réduction de l'eau en hydrogène sur l'hétérosystème est déterminée par la mesure du volume d'hydrogène produit par 250 ml de produit en suspension dans une solution basique (1M KOH et 0.025 M de $Na_2SO_3^{2-}$) (Figure IV.1).

Le photo-réacteur utilisé est une cellule en pyrex à doubles parois de verre thermostat. La cellule est reliée à un manomètre à eau permettant la lecture directe du volume d'hydrogène dégagé. La source lumineuse est formée de trois lampes du tungstène d'une puissance de 200 W chacune. Toutes les expériences ont été effectuées à une température de 50 ± 0.5 °C et sous pression atmosphérique.

Avant chaque expérience, la solution est barbotée avec l'azote pendant 35 min, ce dégazage est nécessaire pour éliminer l'oxygène dissout qui peut concurrencer pour la capture d'électrons en formant des radicaux O_2 [92,93].

Des tests à blanc ont été réalisés dans la cellule, dans les mêmes conditions expérimentales en absence du catalyseur. Puis on procède à des tests en présence des Catalyseurs synthétisés.



A : Bouteille d'azote

B : Vanne à deux voies

C : Vanne à trois voies

D : Burette graduée

E : Cellule pyrex à double parois

F : Circulation d'eau (50 °C)

G : Agitateur magnétique

H : Lampe en tungstène (200 W)

Figure IV.1 : Montage expérimental de mesure du volume d'hydrogène.

IV.1.2. Résultats et discussion

Les rendements de l'hydrogène à partir de la décomposition photocatalytique de H_2O sur Ti-MCM-41, Zn-MCM-41, Ni-MCM-41 MCM-41 sont représentés dans les figures ci-dessous.

- **Test à blanc**

La figure IV.2 représente la production d'hydrogène en présence de la matrice MCM-41 non modifiée purement silicique.

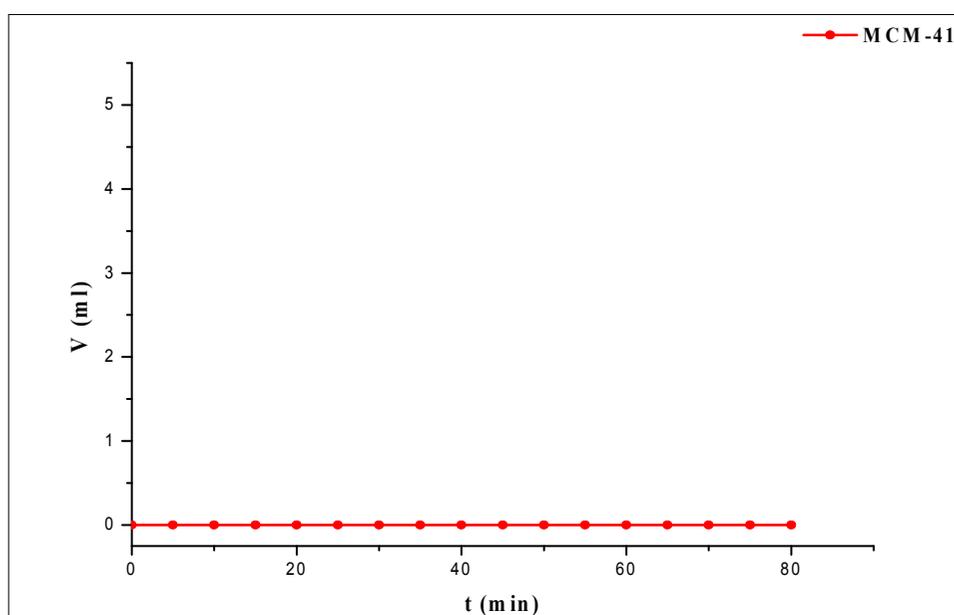


Figure IV.2 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite en présence de MCM-41 (teste à blanc).

En absence de semi-conducteur, le taux de production d'hydrogène est nul (figure IV.2) ; en effet, la photodécomposition de H_2O ne peut pas être engagée sans un catalyseur ou sans radiation lumineuse.

L'introduction d'oxyde semi-conducteur dans la matrice mésoporeuse conduit à la production d'hydrogène dont les quantités augmentent en fonction du temps photocatalytique en présence des radiations lumineuses.

- **Système Zn-MCM-41**

L'insertion du zinc dans la matrice silicique a conduit à une production d'hydrogène (figure IV.3).

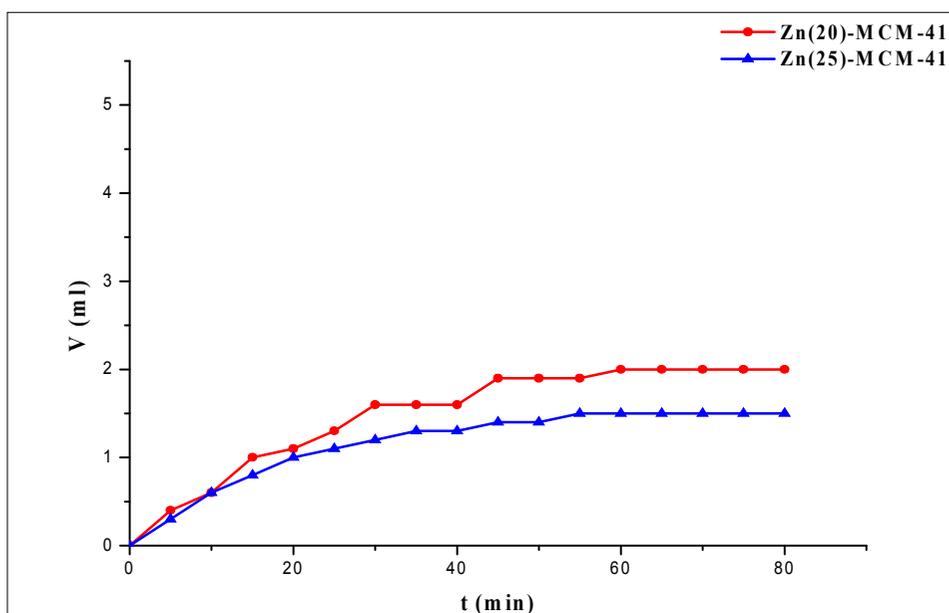


Figure IV.3 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite en présence de Zn-MCM-41.

La quantité de H_2 formée est proportionnelle au taux de Zn dans le solide MCM-41. Ainsi, un volume de $1,5 \text{ cm}^3$ est obtenu pour le rapport Si/Zn égale à 25%, alors que pour Si/Zn de 20% nous obtenons 2 cm^3 d'hydrogène.

- **Système Ti-MCM-41**

Considérons maintenant le catalyseur Ti-MCM-41, les résultats de l'évolution de la production d'hydrogène sont présentés sur la figure IV.4.

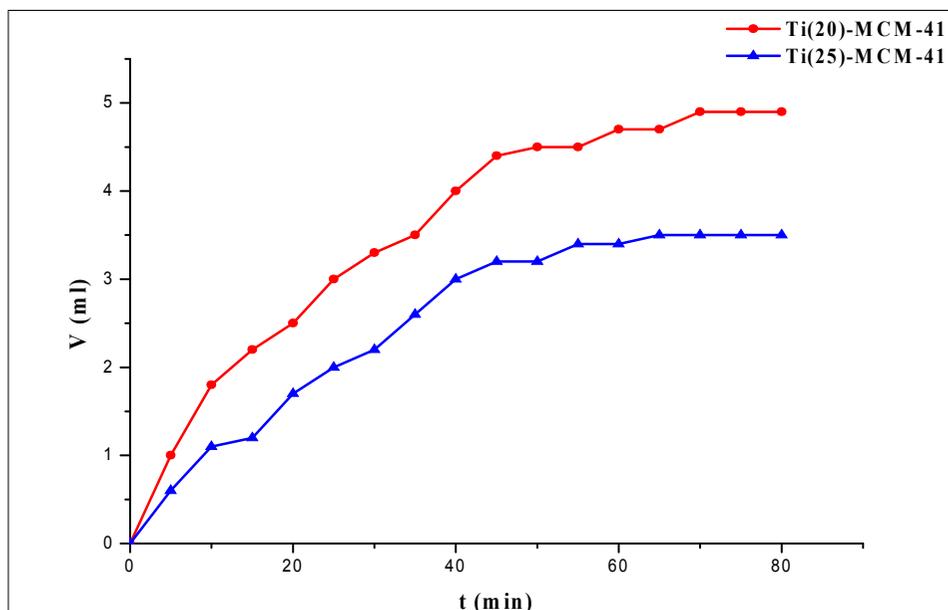


Figure IV.4 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite en présence de Ti-MCM-41.

L'insertion du titane, par synthèse direct, dans la matrice mésostructurée silicique MCM-41 conduit à une photo-réduction de l'eau en hydrogène. Ici aussi, le volume d'hydrogène formé augmente avec le taux de Ti dans le solide ($3,4 \text{ cm}^3$ pour Si/Zn égale à 25% et $4,9 \text{ cm}^3$ pour un rapport Si/Zn de 20%)

- **Système Ni-MCM-41**

Dans ce paragraphe, nous avons voulu tester un semi-conducteur *accepteur* d'électrons pour ce faire, nous avons introduit du nickel dans le réseau MCM-41.

Sur la figure IV. 5, est présenté l'évolution de la quantité d'hydrogène produite en présence de Ni-MCM-41.

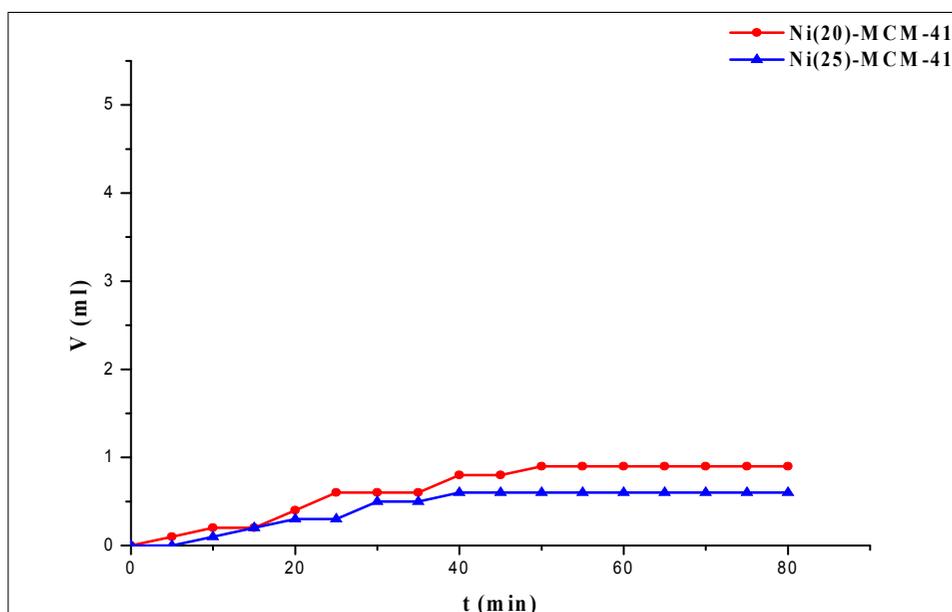


Figure IV.5 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite en présence de Ni-MCM-41.

Nous remarquons, là aussi, que le volume augmente avec le taux de nickel inséré, il passe d'un volume de 0,6 cm³, pour un rapport Si/Ni de 25%, à un volume de 0,9 cm³, lorsque Si/Ni est de 20%. Ce résultat, est comparable à celui de S. Boumaza et coll [94].

- **Etude comparative entre les systèmes Zn-MCM41, Ti-MCM41 et Ni-MCM41**

L'évolution de la quantité d'hydrogène produite en présence des trois catalyseurs, Zn-MCM41, Ti-MCM41 et Ni-MCM41, est présentée sur la figure IV.6

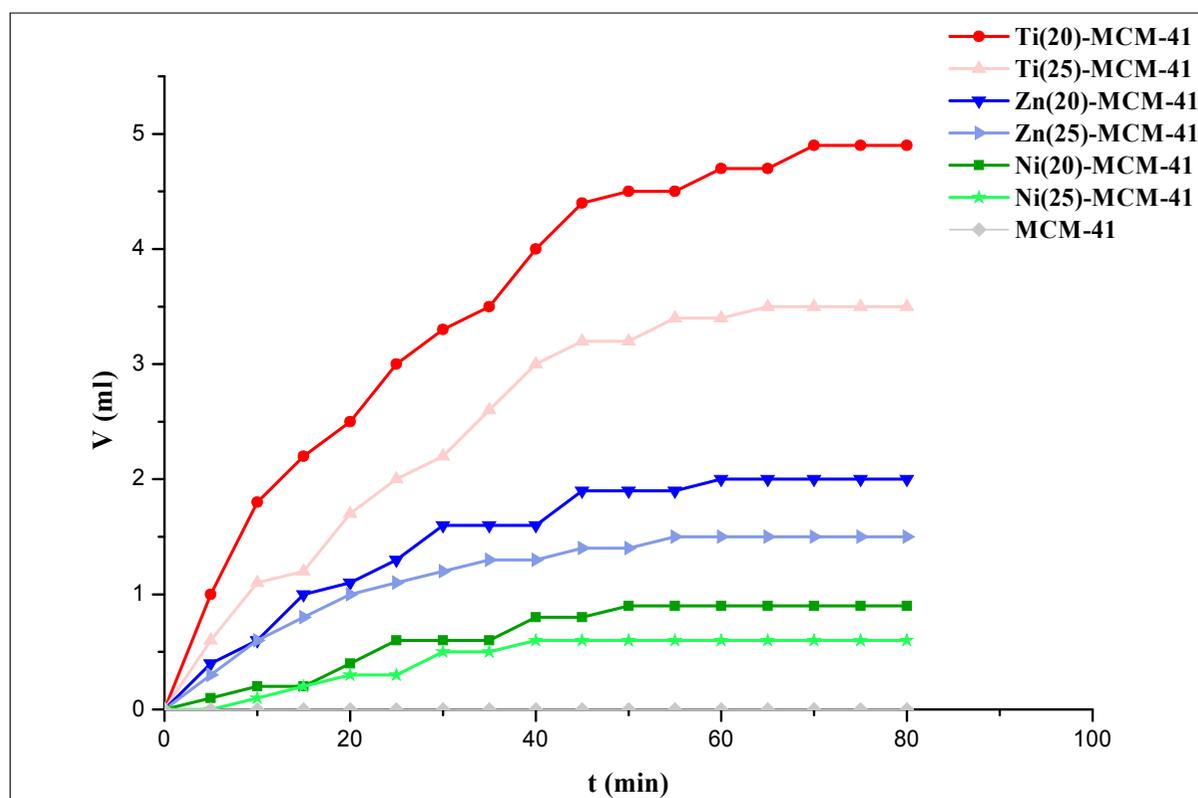
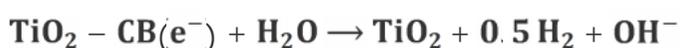
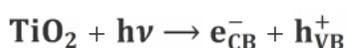


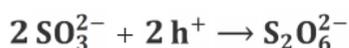
Figure IV.6 : Evolution de la quantité d'hydrogène produite en présence de M-MCM-41 (M = Ti, Zn, Ni).

Le plus grand volume d'hydrogène formé (4,9 cm³) est obtenu avec le système Ti(20) - MCM-41.

Discussions :

La tendance vers la saturation au-delà de 70 min est due à la réaction concurrente de réduction des ions SO_3^{2-} . L'oxydation de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est effectuée par les trous de la bande BV, ce qui augmente le nombre d'électrons réagissant avec les molécules d'eau. L'activation est attribuée à la transition électronique de BV vers BC conduisant à la réduction de l'eau tandis que les trous dans BV-TiO₂ réagissent avec $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en améliorant la séparation des charges (e^-/h^+) et en prévenant la photo-corrosion de TiO₂.





La photodécomposition de l'eau donne de l'hydrogène et de l'oxygène, mais ce dernier va être piégé avec les ions sulfite ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) en solution. A ce stade, il ne peut être sous la forme gazeuse et seules les bulles d'hydrogène gazeux sont quantifiées.

La faible activité de Ti-MCM-41 (25% Si/Ti) par rapport au Ti-MCM-41 (20% Si/Ti) est due à la diminution de la quantité de coordinence tétraédrique Ti-oxyde, qui sont les espèces actifs pour le dégagement d'hydrogène photocatalytique.

Les résultats obtenue montrent que le matériau mésoporeux du type Ti-MCM-41 est plus actif que les matériaux Zn-MCM-41 et Ni-MCM-41 et il reste actif après une plus longue durée de temps. L'activité des systèmes contenant du zinc ou du nickel ne dépasse pas 50 minutes alors qu'en présence du titane, cette dernière est de 80 minutes.

L'activité du système au nickel reste 2 fois plus faible que celui contenant le Zn et 4 fois moins qu'en présence du Ti.

Les atomes Zn et Ti sont des donneurs d'électrons et confèrent à l'oxyde non stœchiométrique des propriétés semi-conductrices de type *n*. Inversement, NiO, normalement constitué de Ni^{2+} et O^{2-} , est capable d'absorber du dioxygène avec formation de Ni^{3+} contrebalancés par des lacunes Ni^{2+} .

Le système Ni-MCM-41, élaboré par synthèse direct fournit une dispersion uniforme de NiO dans le réseau SiO de la structure mésoporeuse. Il est probable que la bande de conduction de NiO soit convenablement positionné et le système Ni-MCM-41 est testé avec succès pour le dégagement d'hydrogène à la lumière visible.

IV.2. Conclusion

En résumé, nous avons démontré que Ti, Zn ou Ni incorporé dans le cadre de MCM-41 pourrait accroître la dégradation photocatalytique de H_2O à H_2 .

Il est clair que la photodécomposition de H_2O a été renforcée par la présence de Ti, Zn et Ni inséré directement dans le réseau du solide MCM-41.

Il est aussi observé, que la durée de vie de photoluminescence et la photo-activité en présence de Ti-MCM-41, sont plus importantes par rapport au photocatalyseur conventionnel TiO_2 [95] ce qui pourrait conduire à l'amélioration significative pour la photodécomposition de H_2O .

La photodécomposition de H_2O a été initiée par Ti-MCM-41 principalement en raison de sa bande de conduction négative. Le Ti-MCM-41 possédait également une amélioration d'environ 17 fois du taux en H_2 produit ; par comparaison avec les classiques photocatalyseurs [95].

Conclusion

Conclusion générale

Ce travail qui entre dans le cadre d'une thèse de Master est divisé en deux volets.

Le premier volet est une contribution à l'étude de matériaux nanostructurés présentant principalement des potentiels dans le domaine de la catalyse.

Notre premier objectif était de modifier le matériau MCM-41 en incorporant des métaux de transition dans la matrice silicatée. L'étude de l'évolution structurale et texturale des solide mésoporeux en fonction des rapports Si/M (M : Ti, Zn, Ni) et ceci par introduction directe de la phase métallique dans la synthèse, est réalisée.

A l'aide des techniques, de diffraction des rayons X, de spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), nous avons montré que :

- Le diffractogramme obtenu montre une allure caractéristique d'une structure hexagonale bien organisée pour la MCM-41.
- En FTIR, les déplacements des bandes vibrationnelles du matériau MCM-41 par l'introduction du titane, zinc, nickel, indique l'incorporation de ces métaux dans la charpente silicique donc, la méthode spectroscopie infrarouge nous a permis de confirmer l'incorporation du métal dans la charpente du solide.
- Le point de charge nulle est égal à 4.16 pour le matériau MCM-41. La chute du pH vers les valeurs basses montre bien le caractère acide du solide.

Le deuxième volet de cette étude est l'étude de la photo-réduction de l'eau en hydrogène sur les catalyseurs MCM-41, M(20)-MCM-41, M(25)-MCM-41 (M : Ti, Zn, Ni) les principaux résultats de cette partie ont montré que :

- En absence de métaux de transition dans la matrice silicatée, le taux de production d'hydrogène est nul en effet, la photodécomposition de H₂O ne peut pas être engagée sans un catalyseur ou sans radiation lumineuse.
- L'introduction d'oxyde semi-conducteur dans la matrice mésoporeuse conduit à la production d'hydrogène dont les quantités augmentent en fonction du temps photocatalytique, de la nature du métal semi-conducteur et en présence des radiations lumineuses.

- Les résultats obtenus montrent que le matériau mésoporeux du type Ti-MCM-41 est plus actif que les matériaux Zn-MCM-41 et Ni-MCM-41 et il reste actif après une plus longue durée de temps. L'activité des systèmes contenant du zinc ou du nickel ne dépasse pas 50 minutes alors qu'en présence du titane, cette dernière est de 80 minutes
- Le système Ni-MCM-41, élaboré par synthèse directe fournit une dispersion uniforme de NiO dans le réseau SiO de la structure mésoporeuse. Il est probable que la bande de conduction de NiO soit convenablement positionnée et le système Ni-MCM-41 est testé avec succès pour le dégagement d'hydrogène à la lumière visible.
- La raison de l'étude du catalyseur Ni-MCM-41 malgré sa faible activité dans la photo-réduction de l'eau est sa non toxicité et son prix peu coûteux par rapport au titane.

- [1] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.H.W. Haul, L. Mouscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem*, 57 (1985) 603.
- [2] P. Behrens, *Adv. Mater*, 1993, 5, 127.
- [3] T. Yanasigawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1990, 63, 988.
- [4] J.S. Beck, *Brevet USA N° 5057296*, 1991.
- [5] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc*, 1992, 114, 10834.
- [6] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, *Nature*, 1992, 359, 710.
- [7] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, *Brevet USA N° 5102643*, 1992.
- [8] A. Berthold, *J. Chem. Phys*, 80 (1983) 407.
- [9] A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, L. Mollo, B. Fubini, M.F. Ottaviani, *J. Colloid Interface Sci.* 201 (1998) 105.
- [10] D. Brunel, A. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today*, (2002), 73, 139-152.
- [11] L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, P. Hesemann, J. Moreau, C. Sanchez, *Chem. Commun.*, (2004), 10, 2312-1213.
- [12] H. Fan, Y. Lu, A. Stump, S. Reed, T. Baer, R. Schunk, V. Perez-Luna, G. Lopez, C. Brinker, *Nature*, (2000), 405, 56-60.
- [13] M. Matheron, *Thèse de l'Ecole Polytechnique*, (2005).
- [14] U. Schubert, N. Husing, *synthesis of inorganic materials*, 2nd, rev. and updated ed., Wiley-VCH, Weinheim, (2005).
- [15] A. Taguchi, F. Schuth, *Microporous and Mesoporous Materials* (2005), 77.
- [16] D. Langohr, "Etude du stockage d'hydrogène par adsorption dans des carbones nanostructurés", *Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris*, Octobre 2004.
- [17] N. Benyahia, "Préparation et caractérisation de catalyseurs pour la production embarquée d'hydrogène à partir du Méthanol", *Mémoire de magister, Université de Tlemcen*, (2006).
- [18] Jeremy Rifkin, "Le pétrole s'essouffle, vive l'hydrogène", *La tribune*, 29 octobre 2002.
- [19] *Les Cahiers du CLIP (Club d'Ingénierie Prospective Energie et Environnement)*, 2 mai 1994.
- [20] R. Prins, V.H.J. De-Beer, G.A. Somorjai, "Structure and function of the catalyst and the promoter in Co-Mo hydrodesulphurization catalysts", *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 31 (1989) 1.

- [21] R.B.Andersen, "The Fisher-Tropsh synthesis", Academic Press, New York (1984).
- [22] J.P.Hindermann, G.J.Huchiugs, A.Kiennmann, "Mechanistic aspects of the formation.
- [23] G. BOURBONNEUX, Chapitre « Production d'hydrogène » dans « Procédés de transformation » par P. LEPRINCE, Technip, 1998.
- [24] C. RAIMBAULT « L'hydrogène industriel : synthèse, purification », L'actualité chimique, Mai 1997.
- [25] J.M. Herrmann, J. Disdier, M.N. Mozzanega, P. Pichat, Journal of Catalysis, Volume 60, Issue 3, (1979), 369-377.
- [26] J.M. Herrmann, Catalysis Today 53 (1999), 115-129, (Elsevier "top ci ted article" award (2006)).
- [27] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Catalysis Today, 17 (1993) 7-20.
- [28] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238, (1972), 37-38.
- [29] J.M. Herrmann, H. Courbon, P. Pichat, Journal of Catalysis, Volume 108, Issue 2, (1987), 426-432.
- [30] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat , Journal of Catalysis, Volume 113, Issue 1, September 1988, (72-81).
- [31] J. -M. Herrmann, C. Guillard and P. Pichat Catalysis Today, Volume 17, Issues 1-2, 26 (1993), 7-20.
- [32] J.M. Herrmann, P. Pichat, Chapter 8, N. Serpone & E. Pelizzetti, (1989), 217-250.
- [33] Mills, S. Le Hunte, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem. 108 (1997) 1-35.
- [34] J.M. Herrmann, p. 561 in Chapter 20, Applications of electrical conductivity measurements in heterogeneous catalysis, (559-584), in "Catalyst characterisation : Physical Techniques for Solid Materials", B. Imelik and J.C. Vedrine editors, Plenum Press, New York, (1994).
- [35] C. Kittel, Physique de l'état solide (Introduction to solid state physics), 5e édition, Bordas, Paris (1983).
- [36] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, Chemical Review 93, (1993), 341-357.
- [37] O. Carp, C.L.Huisman, A.Reller, Progress in solid state Chemistry, 32(2004), 33-177.
- [38] S. H. Liu, H. Paul Wang. Intern. J. Hydrogen Energy27 (2002) 859.
- [39] A. Tomasevic, E. Kiss, S. Petrovic, D. Mijin. Desalination 262 (2010) 228.
- [40] A K. Jana, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 132 (2000) 1.
- [41] M. A. Khan, M. S. Akhtar, S. I. Woo, O. B. Yang. Calal Commun. 10 (2008) 1.

- [42] A. Sathish, R. P. Viswanath. *Catalysis Today* 129 (2007) 421.
- [43] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 92, Issue 1, (1991), 178-190.
- [44] U. Diebold, *Surface Science Reports*, Volume 48, Issues 5-8 (2003), 53-229.
- [45] R. R. Bacsa, J. Kiwi, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 16, Issue 1, (1998), 19-29.
- [46] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *Journal of Catalysis*, Volume 203, Issue 1, (2001), 82-86.
- [47] J.M. Herrmann, *Catalysis Today* 53 (1999), 115-129, (Elsevier “top cited article” award (2006)).
- [48] Pauporte T, Rathousky J, *J Phys Chem C* 111 (2007) 7639.
- [49] Yu JG, Yu XX, *Environ Sci Technol* 42(2008) 4902.
- [50] Chen CC, Fan HJ, Jan JL, *J Phys Chem C* 112 (2008) 11962.
- [51] D. Carriazo, M. del Arco, E. Garcia-López, G. Marci, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, *J. Molec. Catal A: Chem.*, 342-343 (2011), 83-90.
- [52] Qiu XQ, Li LP, Fu XZ, Li GS *J Nanosci Nanotechnol* 18(2008) 1301.
- [53] Hong RY, Zhang SZ, Di GQ, Li HZ, Zheng Y, Ding J, Wei DG *Mater Res Bull* 43 (2008)2457.
- [54] Cham K, Seok JD, Se GL, Sung JL, Ho YK *Appl Catal Gen* 330 (2007)127.
- [55] Lin J, Lin J, Zhu YF *Inorg Chem* 46 (2007) 8372.
- [56] Hsiao KC, Liao SC, Chen YJ *Mater Sci Eng A* 447(2007):71.
- [57] Sakthivel S, Geissen SU, Bahnemann DW, Murugesan V, Vogelpohl A *J Photochem Photobiol Chem* 148 (2002) 283.
- [58] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York, (1960) 19.
- [59] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58 (2004) 938.
- [60] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [61] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A, 32 (1974) 751.
- [62] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [63] V. Srikant, D. R Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [64] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002), 3518.
- [65] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phy*, 31 (1998) L71.

- [66] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T Ushiro, *Films*, 386 (2001) 267.
- [67] TL. Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) 533.
- [68] M.C. Markham et K.J. Laidler, *J. Phys. Chem.*, 57(953), 363-369.
- [69] J.H. Carey, J. Lawrence et H.M. Tosine, *Bull Environ. Contam. Toxicol*, 16, (1976) 697-701.
- [70] E. Pelizzetti, E. Pramauro, C. Minero, N. Serpone et E. Borgarello, *Photocatalysis and Environment*, M Schiavello ed., Kluwer Academic Publishers, 469-497, 1988.
- [71] D.F. Ollis, E. Pelizzetti et N. Serpone, *Photolysis Fundamentals and Applications*, N. Serpone et E. Pelizzetti eds., John Wiley and Sons (Toronto, Canada), Chapter 18, 603- 637, 1989.
- [72] T. Sehili, G. Bonomme et J. Lemaire, *Chemosphere*, 17, (1988) 2207.
- [73] M. Fujihira, Y Satoh et T. Osa, *Bull Chem. Soc. Japon*, 55, (1982)666.
- [74] W. Klopffer, G. Kaufmann et R. Frank, *Z Naturforsch., Teil A*, 40, (1985)686.
- [75] G. V. Buxton, C.L.Greenstock, W.P.Helman et AB.Ross, *J. Phys. Chem.*, 17, (1988) 513.
- [76] C. Richard et P.Boule, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 38, 431-440, 1995.
- [77] A Sciafani, L. Palmisano et M. Schiavello, *J. Chem. Soc.*, 94 (1990) 829-832.
- [78] F. Odobel and H. Zabri, *Inorg. Chem.*, 44 (2005), 5600-5611.
- [79] E. Fujii, A Tomozawa, H. Torii, R. Takayama, *Jpn. J. Appl Phys.* 35 (1996) L328.
- [80] K. Yoshimura, T Miki, S. Tanemura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 2440.
- [81] M. Bogner, A. Fuchs, K. Scharnagl, R. Winter, T. Doll, I. Eisele, *Sens. Actuators, B, Chem.* 47 (1998) 145.
- [82] H. Sato, T Minami, S. Takata, T. Yamada, *Thin Soltd Films*23 (1993) 27.
- [83] D. Adler in "Solid State Physics" Vol.21, edited by F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich (Academic Press, New York, 1968), p. 1.
- [84] Bagshaw, S.A., Brucea, I.J.. Rapid calcination of high quality mesostructured MCM-41 MSU-X, and SBA-15 silicate materials: a step towards continuous processing? *Microp. Mesop. Mater.* 109 (1-3), 199-209, (2008).
- [85] K. Lin, L. Wang, F.Y. Meng, Z. Sun, Q. Yang, Y. Cui, D. Jiang, F.-S. Xiao, *J. Catal.* 235 (2005) 423.
- [86] M. Ramakrishna Prasad, G. Madhavi, A. Ramachander Rao, S.J. Kulkarni, K.V. Raghavan, *J. Porous Mater.* 13 (2006) 81.

- [87] S P. Naik, V. Bui, T. Ryu, J. D. Miller, W. Zmierczak, Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst, *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 183-190.
- [88] GuangJian Wang, Yuran Wang Yiwu Liu, Zhengwang Liu, YaJie Guo, Guangqing Liu, Zhengxing Yang, MingXia Xu, Lei Wang, Synthesis of highly regular mesoporous Al-MCM-41 from metakaolin, *Applied Clay Science* 44 (2009) 185-188
- [89] Na Wang, Na Gao, Sen Jiang, Qinghong Fang, Erfan Chen. "Effect of different structure MCM-41 fillers with PP-g-MA on mechanical and crystallization performances of polypropylene", *Composites: Part B: Engineering*, Volume 42, Issue 6, September 2011, Pages 1571-1577
- [90] R. Maheswari, K. Shanthi, T. Sivakumar, S. Narayanan, *Appl. Catal.A: Gen.* 245 (2003) 221.
- [91] Feng Kanga,* , Qiuying Wangb, Shouhe Xianga. Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolinas aluminum source. *Materials Letters* 59 (2005) 1426–1429
- [92] A. Belhadi, S. Boumaza, M. Trari ; *Applied Energy*, 88(2011), Issue 12,4490-4495.
- [93] S. Boumaza, A. Belhadi et M. Trari, Congrès International sur la Chimie des Matériaux et l'Environnement. (CIEM 2010) Alger; 122.
- [94] S. Boumaza, A. Belhadi, M. Douliche, M. Trari, *international journal of hydrogen energy* 37 (2012) 4908- 4914]
- [95] Anpo, M., H. Yamashita, K. Ikeue, Y. Fujii, S. G. Zhang, Y. Ichihashi, D. R. Park, Y. Suzuki, K. Koyano, and T. Tatsumi. 1998. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts. *Catalysis Today* 44:327-332.

Annexe



Annexe 1 : Produits utilisés

Les réactifs	Provenance
CTAB bromure d'hexadécyltriméthylammonium 99%	Sigma-Aldrich
TEOS (tétraéthoxysilicate) ~ 98%	Sigma-Aldrich
L'ammoniac	Fluka
Nitrate de nickel	Fluka
Nitrate de zinc	Riedel-deHaen
Titanium tetraisopropanolate	Panreac
Hydroxyde de potassium	Fluka
Sulfite de sodium	Fluka

Les gazes : dans le tableau suivant sont rassemblés les spécifications des gaz que nous utilisons dans cette étude

Gaz	Provenance	utilisation
Azote	Air liquide	Barbotage
Air	/	Calcination

Annexe 2 : Appareillages utilisés



appareil FT-IR

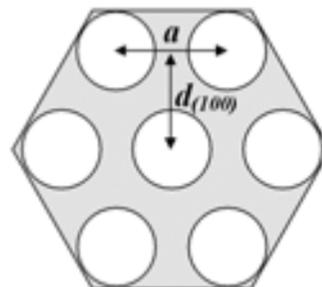


Four a moufle

Annexe 3 : Interprétation par Diffraction aux Rayons X (DRX)

Comme nous l'avons vu, l'organisation des pores dans le mésoporeux est régulière et forme un réseau hexagonal, la DRX va pouvoir nous donner des indications sur cela. D'après la définition de d_{hkl} pour un réseau hexagonal on a :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}}} = \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{h^2 + k^2 + hk}}$$

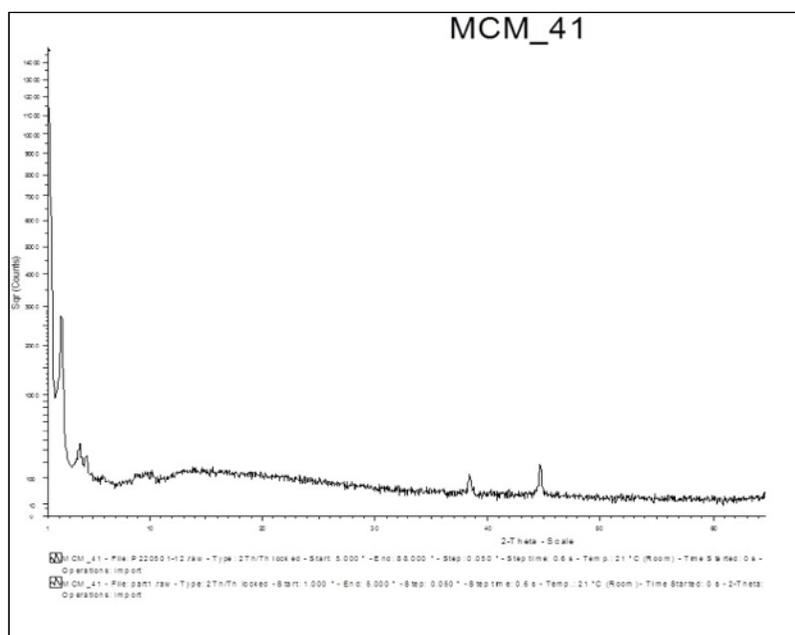


Puisque $a = b = 4\pi / \sqrt{3}a$ et que c 'est très grand, donc on a $d_{100} = \frac{\sqrt{3}a}{2}$

Ici, les plans qui vont diffracter ont une particularité : ce sont les pores qui les formes, puisque la silice qui est autour est vitreuse et n'aura pas d'incidence sur le digramme de DRX sur poudre.

Le diagramme de diffraction en incidence rasante obtenu est ci-dessous :

$2\theta(^{\circ})$	$d_{hkl} (\text{Å})$
2,15	(100) : 41,05
3,85	(110) : 22,93
4,40	(200) : 20,06



Diffractogramme de rayons X sur poudre de matériaux MCM-41

Annexe 4 : Titrage de masse

masse de l'adsorbant (g)	pH (MCM-41)
0	6,65
0,1	6,12
0,2	5,41
0,3	4,89
0,4	4,16
0,5	4,15
0,6	4,13
0,7	4,16
0,8	4,16
0,9	4,16
1	4,15

Tableau récapitulatif du titrage de masse.

Annexe 5 : Evolution des quantités d'hydrogène produites

Test à blanc

Temps	Volume H ₂ (ml)
0	0
5	0
10	0
15	0
20	0
25	0
30	0
35	0
40	0
45	0
50	0
55	0
60	0
65	0
70	0
75	0
80	0

Système Zn-MCM-41

Temps	Volume H₂ (ml)	
	Zn(20)-MCM-41	Zn(25)-MCM-41
0	0	0
5	0.4	0.3
10	0.6	0.6
15	1	0.8
20	1.1	1
25	1.3	1.1
30	1.6	1.2
35	1.6	1.3
40	1.6	1.3
45	1.9	1.4
50	1.9	1.4
55	1.9	1.5
60	2	1.5
65	2	1.5
70	2	1.5
75	2	1.5
80	2	1.5

Système Ti-MCM-41

Temps	Volume H₂ (ml)	
	Ti(20)-MCM-41	Ti(25)-MCM-41
0	0	0
5	1	0.6
10	1.8	1.1
15	2.2	1.2
20	2.5	1.7
25	3	2
30	3.3	2.2
35	3.5	2.6
40	4	3
45	4.4	3.2
50	4.5	3.2
55	4.5	3.4
60	4.7	3.4
65	4.7	3.5
70	4.9	3.5
75	4.9	3.5
80	4.9	3.5

Système Ni-MCM-41

Temps	Volume H₂ (ml)	
	Ni(20)-MCM-41	Ni(25)-MCM-41
0	0	0
5	0.1	0
10	0.2	0.1
15	0.2	0.2
20	0.4	0.3
25	0.6	0.3
30	0.6	0.5
35	0.6	0.5
40	0.8	0.6
45	0.8	0.6
50	0.9	0.6
55	0.9	0.6
60	0.9	0.6
65	0.9	0.6
70	0.9	0.6
75	0.9	0.6
80	0.9	0.6