

THESIS / THÈSE

MASTER EN SCIENCES CHIMIQUE À FINALITÉ SPÉCIALISÉE EN CHIMIE EN ENTREPRISE

Conversion catalytique du glycérol en solketal par des gallo-silicates préparés via le procédé aérosol

Soumoy, Loraine

Award date:
2019

Awarding institution:
Universite de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Université de Namur
Faculté des Sciences

**CONVERSION CATALYTIQUE DU GLYCEROL EN SOLKETAL PAR DES
GALLO-SILLICATES PREPARES VIA LE PROCEDE AEROSOL**

Mémoire présenté pour l'obtention
du grade académique de Master Chimie «Chimie du Vivant et des Nanomatériaux» : Finalité
Spécialisée
Loraine SOUMOY
Janvier 2019

UNIVERSITE DE NAMUR

Faculté des Sciences

Secrétariat du Département de Chimie

Rue de Bruxelles 61 – 5000 NAMUR

Téléphone : +32(0)81 72.54.44 – Téléfax : +32(0)81 72.54.40

E-mail : enseignement.chimie@unamur.be - www.unamur.be/sciences

**Conversion catalytique du glycérol en solketal par des gallo-silicates
préparés via le procédé aérosol**

SOUMOY Loraine

Au cours des dernières années, une attention considérable a été portée au développement de biofuels, en particulier au biodiesel, comme une alternative prometteuse aux fuels traditionnels. Néanmoins, la production de biodiesel via transestérification des triglycérides génère, comme produit secondaire, une quantité de glycérol qui représente environ 10 % en poids de la production totale de biodiesel. Dû à l'augmentation de la production de ce biofuel, le glycérol est maintenant considéré comme un déchet et des solutions pour son utilisation la plus efficace possible sont nécessaires. Une solution prometteuse est représentée par la condensation du glycérol et de l'acétone pour obtenir le solketal, un produit à haute valeur ajoutée qui peut être utilisé comme surfactant, agent plastifiant, solvant ou directement en mélange avec le biodiesel pour en améliorer ses propriétés. Une façon de transformer le glycérol en solketal est d'utiliser des catalyseurs hétérogènes présentant une combinaison de sites acides de Lewis et de Brønsted. Un silicate poreux dans lequel un atome métallique est inséré via substitution isomorphique d'atomes de silicium peut être un catalyseur actif et sélectif pour cette réaction. D'ailleurs, il a déjà été montré que le Ga-MCM-41 est un des catalyseurs les plus actifs pour la conversion du glycérol en solketal. Dans ce mémoire, le procédé aérosol assisté par la synthèse sol-gel est utilisé pour synthétiser des silicates dans lesquels sont insérés des atomes de gallium. L'influence de différents paramètres comme le rapport Si/Ga ou la nature de l'agent structurant sont étudiés afin de comprendre leur influence sur les propriétés morphologiques, texturales ainsi que sur l'activité catalytique. De plus, afin d'optimiser la conception des catalyseurs, le rôle joué par la balance hydrophile-hydrophobe de leur surface est investigué. Le procédé aérosol a été utilisé avec succès pour synthétiser une série de gallo-silicates présentant différents degrés de fonctionnalisations méthylées. Tous les solides synthétisés ont été pleinement caractérisés et testés pour la conversion du glycérol en solketal, donnant lieu à des résultats prometteurs.

Mémoire de master en Sciences Chimiques à Finalité Spécialisée.

Janvier 2019

Promotrice : Prof. Carmela Aprile

UNIVERSITE DE NAMUR

Faculté des Sciences

Secrétariat du Département de Chimie

Rue de Bruxelles 61 – 5000 NAMUR

Téléphone : +32(0)81 72.54.44 – Téléfax : +32(0)81 72.54.40

E-mail : enseignement.chimie@unamur.be - www.unamur.be/sciences

Catalytic conversion of glycerol into solketal with Ga-silicates prepared by aerosol assisted sol-gel process

SOUMOY Loraine

During the last decade, considerable attention has been devoted to the development of biofuels, above all biodiesel, as a promising alternative to fossil fuels. The transesterification reaction to produce biodiesel yields as by-product an amount of glycerol that represents approximately 10 wt % of the total biodiesel manufacture. With the increase of biodiesel production, glycerol is now considered as a waste and solutions for its efficient utilization are needed. A promising route is represented by the condensation of glycerol with acetone to produce solketal, an added-value product with several applications such as surfactant, flavoring agent, plastifying agent, safe solvent or in blend with biodiesel to improve its properties. A sustainable way to perform this reaction envisages the use of heterogeneous catalysts displaying Brønsted and Lewis acidities. Porous silicates presenting a metal inserted as single site in the framework can be active and selective catalysts for this reaction. In particular, it has been already reported that Ga-MCM-41 nanoparticles are one of the most efficient catalysts in the conversion of glycerol into solketal. Here, the aerosol assisted sol-gel process was used as a powerful tool to synthesize silica-based solids with Ga inserted as single-site in the structure. The influence of different parameters on both morphological properties and catalytic activity, as the Si/Ga ratio or the nature of the templating agent, were studied.

Furthermore, to optimize the design of the catalysts, the role played by the hydrophobic/hydrophilic balance of the catalyst surface was investigated. The aerosol process was successfully used to synthesize a series of Ga-silicates with different degrees of methyl-functionalization using a co-synthetic one-pot approach. All the synthesized materials were fully characterized and tested for the conversion of glycerol into solketal with promising results.

Mémoire de master en Sciences Chimiques à Finalité Spécialisée.

Janvier 2019

Promoter : Prof. Carmela Aprile

Table des abréviations

TEM : microscopie électronique à transmission

XRD : diffraction de rayons-X

BET : Brunauer-Emmett-Teller

BJH : Barrett-Joyner-Halenda

NMR : résonance magnétique nucléaire

MAS : « *magic angle spinning* »

XPS : spectroscopie de photoélectrons-X

ICP-OES : spectroscopie d'émission optique à plasma par couplage inductif

TON : « *turnover number* »

TOF : « *turnover frequency* »

TEOS : tetraethyl orthosilicate

MTES : méthyl triéthoxysilane

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier toute l'équipe du CMA (Alexandra, Alvisé, Rémy, Adrien, Luca, Hussein, Valerio, Carla), qui m'a accueillie chaleureusement et qui s'est toujours montrée très disponible. En particulier, je voudrais remercier ma promotrice, la Prof. Carmela Aprile, pour m'avoir fait confiance mais aussi pour sa grande disponibilité et ses précieux conseils. Je voudrais également remercier très chaleureusement mon encadrant, M. Alvisé Vivian, pour tout ce qu'il a pu me transmettre au cours de cette année de mémoire mais également pour sa patience, son entière disponibilité, son exigence scientifique et son soutien sans faille.

Ensuite j'aimerais remercier le Prof. Damien Debecker (UCL) pour m'avoir donné l'opportunité de travailler avec ces équipements mais aussi pour ces réunions qui m'ont toujours apporté de bons conseils.

Je tiens également à remercier les plateformes technologiques PC², MORPH-IM et SIAM, sans lesquelles ce mémoire n'aurait pu être coloré d'autant de techniques de caractérisation. En particulier je tiens à remercier Pierre Louette et Alexandre Felten pour la collaboration concernant la caractérisation des matériaux par XPS.

Plus personnellement, j'aimerais remercier mes parents et mes grands-parents, qui, au cours de ces cinq dernières années, m'ont beaucoup aidé grâce à leur soutien moral inestimable.

Table des matières

1. Introduction.....	- 2 -
1.1. Le biodiesel comme alternative aux fuels traditionnels	- 2 -
1.2. Conversion du glycérol en produits à haute valeur ajoutée	- 2 -
1.3. Chimie verte	- 4 -
1.4. Catalyse hétérogène	- 5 -
1.5. Matériaux poreux silicatés comme supports catalytiques	- 7 -
1.6. Synthèse des matériaux mésoporeux structurés à base de silice	- 8 -
1.6.1. Stratégie générale de synthèse	- 8 -
1.6.2. Importance des interactions organiques-inorganiques	- 9 -
1.6.3. Auto-organisation des copolymères tri-blocs	- 10 -
1.6.4. Procédé sol-gel	- 12 -
1.6.5. Procédé aérosol comme méthode de synthèse	- 14 -
1.7. Conversion du glycérol en solketal	- 16 -
1.7.1. Insertion d'atomes métalliques dans les matériaux mésoporeux structurés à base de silice.....	- 17 -
1.7.2. Mécanismes de l'acétalisation du glycérol catalysée par des acides de Brønsted et de Lewis.....	- 18 -
2. Objectifs et stratégies	- 21 -
2.1. Mise au point du rapport Si/Ga	- 21 -
2.2. Mise au point de la balance hydrophile-hydrophobe de la surface catalytique ..	- 22 -
3. Méthodes	- 25 -
3.1. Préparation des catalyseurs	- 25 -
3.1.1. Catalyseurs non-fonctionnalisés	- 25 -
3.1.2. Catalyseurs fonctionnalisés	- 25 -
3.1.3. Imprégnation d'un solide aérosol	- 26 -
3.2. Conversion du glycérol en solketal	- 26 -
3.2.1. Tests catalytiques	- 26 -
3.2.2. Tests de recyclage	- 26 -
3.2.3. Tests de relargage	- 27 -
3.3. Caractérisation des catalyseurs	- 27 -
4. Résultats et discussions	- 32 -
4.1. Mise au point du rapport Si/Ga	- 32 -
4.2. Mise au point de la balance hydrophile-hydrophobe de la surface catalytique ..	- 44 -
5. Conclusions et perspectives	- 57 -
Annexe I : étude préliminaire des conditions de synthèse	- 60 -
Annexe II : solides aérosols à base de silice.....	- 65 -
Annexe III : techniques de caractérisation	- 73 -
1. Spectroscopie d'émission optique par plasma à couplage inductif.....	- 73 -
2. Résonance magnétique nucléaire.....	- 74 -
2.1. Principe général.....	- 74 -
2.2. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide.....	- 75 -
3. Physisorption d'azote.....	- 77 -
4. Diffraction de rayons-X	- 81 -
5. Microscopie électronique à transmission	- 83 -
6. Spectroscopie de photoélectrons X	- 85 -

INTRODUCTION

1. Introduction

1.1. Le biodiesel comme alternative aux fuels traditionnels

L'utilisation de plus en plus intensive des ressources énergétiques fossiles couplé à la préoccupation collective concernant la préservation de l'environnement, a mené, ces dernières années, à la création de modèles énergétiques misant sur les énergies renouvelables.¹ C'est dans ce contexte qu'une attention grandissante a été portée au biodiesel, un biofuel pouvant remplacer ou être utilisé en mélange avec le diesel classique.² Ce biofuel possède notamment les avantages d'être renouvelable, biodégradable, économiquement compétitif, facilement disponible et plus respectueux de l'environnement que le diesel classique.^{3,4} Le biodiesel est décrit comme étant un mélange d'esters, synthétisé par transestérification de triglycérides (Figure 1) qui dérivent d'huiles végétales ou de graisse d'origine animale.^{3,5} Dans un souci de respect de l'environnement et des aspects sociaux et économiques, ces huiles végétales ou graisses d'origine animale sont extraites de matières premières non comestibles, et ce, pour le biodiesel dit de « seconde génération ». Ces matières premières sont, par exemple, des huiles végétales et graisses inutilisées, des algues ou encore des résidus forestiers.^{6,7} Néanmoins, la réaction de transestérification des triglycérides génère, comme produit secondaire, du glycérol dont la quantité est estimée à 10 % en poids de la production totale du biodiesel.^{3,6} Les quantités de glycérol générées sont telles que ce dernier est maintenant considéré comme un déchet.

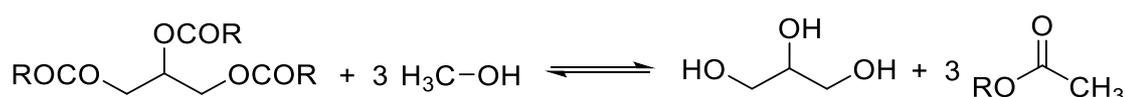


Figure 1 - réaction de transestérification de triglycérides pour l'obtention de biodiesel.

1.2. Conversion du glycérol en produits à haute valeur ajoutée

Le glycérol ou 1,2,3-propanetriol est un composé tri-hydroxylé, incolore, inodore, visqueux et non toxique, pouvant être extrait de substances naturelles : les triglycérides.⁷ Ces dernières années, les quantités de glycérol générées par l'industrie du biodiesel sont de plus en plus importantes : on estime que la quantité globale devrait atteindre 41,9 milliards de litres d'ici 2020.^{6,8} La quantité totale de glycérol disponible sur le marché ne pouvant être totalement utilisée par les industries alimentaire, pharmaceutique et

cosmétique, des solutions pour son utilisation la plus efficace possible sont nécessaires. Une possibilité est d'utiliser les riches fonctionnalités du glycérol pour le convertir en produit à haute valeur ajoutée. Quelques exemples de conversion du glycérol sont présentés à la Figure 2. Une conversion très intéressante est représentée par l'acétalisation du glycérol en solketal. En effet, ce dernier a des applications multiples : il peut être utilisé comme solvant, plastifiant, solubilisant ou encore comme agent de suspension.^{7,9} D'autre part, le solketal peut être utilisé en mélange avec le biodiesel pour en améliorer ses propriétés ; cet additif permet de réduire l'émission de particules, d'améliorer les propriétés d'écoulement, d'améliorer la stabilité et, finalement, d'améliorer l'indice d'octane du biodiesel.^{9,10} Il est également judicieux de mentionner que la réaction de conversion du glycérol en solketal possède une économie d'atome égale à 88 %, ce qui la rend attractive du point de vue de la chimie verte.

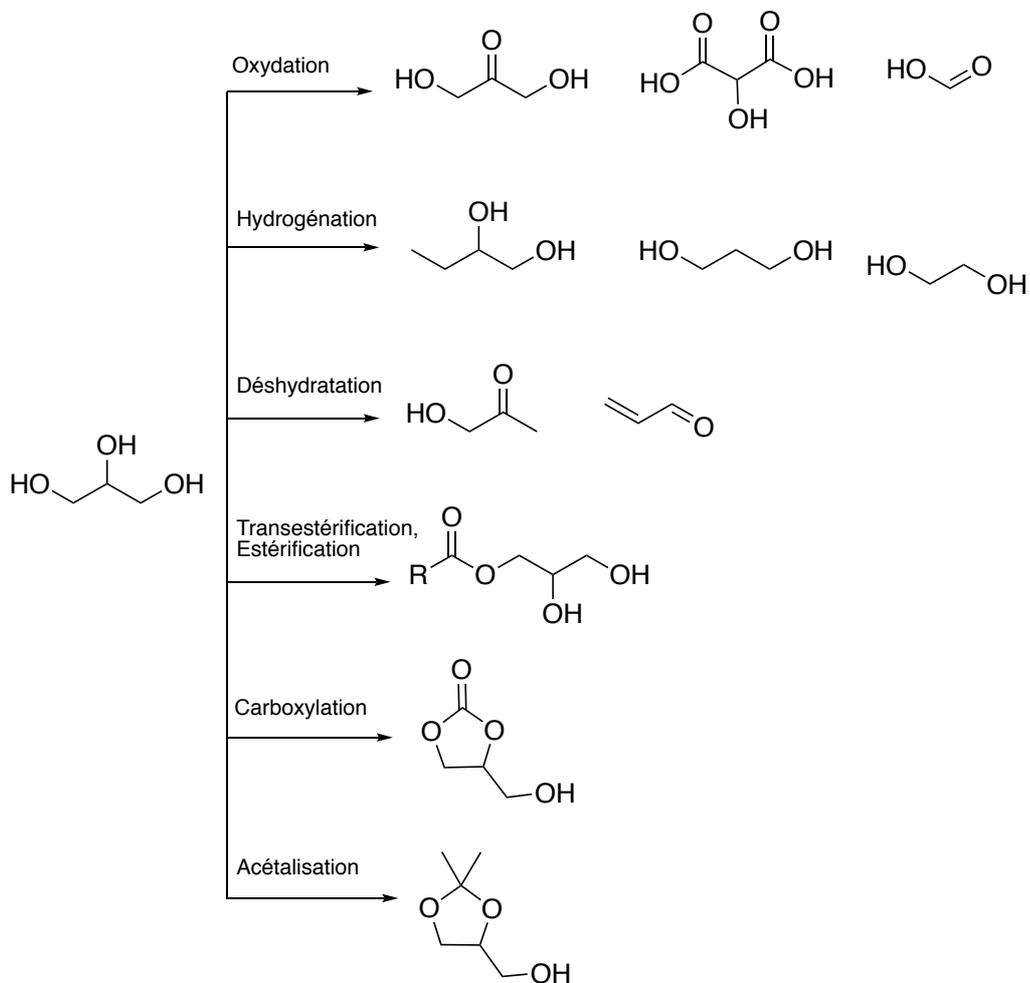


Figure 2 - exemples de conversion du glycérol en produits à haute valeur ajoutée.

1.3. Chimie verte

Un des plus grands défis récemment rencontré par la communauté scientifique est le développement de procédés chimiques plus sûrs, aussi bien pour l'environnement que pour les êtres vivants. Ce challenge illustre bien l'essence de la chimie verte, dont les buts notoires sont d'utiliser les réactifs le plus efficacement possible et de minimiser ou éliminer les déchets et substances toxiques/dangereuses. De nouvelles métriques tenant compte des principes de la chimie verte ont donc été ajoutées aux traditionnelles métriques (rendement, sélectivité, etc.) utilisées pour quantifier l'efficacité d'une réaction. C'est l'année 1980 qui a marqué l'apparition du facteur environnemental (facteur E), défini comme étant le ratio entre la quantité de déchets produite et la quantité de produit désirée (équation 1). Il s'agit d'une des métriques les plus communément utilisée pour mesurer la durabilité d'un procédé, en parallèle avec l'économie d'atomes (AE).^{11,12,13} Cette dernière métrique considère l'aspect de la sélectivité, combiné à l'aspect environnemental. Contrairement au facteur E, l'économie d'atomes peut être calculée sans données expérimentales, comme le montre l'équation 2. L'économie d'atomes possède donc l'avantage d'être un moyen très rapide pour prédire la quantité de déchets générée par un chemin réactionnel ou un autre. Le facteur E, quant à lui, reflète la quantité réelle de déchets produite, en prenant en compte, cette fois, l'utilisation de solvant ou encore, l'apparition de composés qui ne seraient pas prédits par l'équation théorique. Il existe également un grand nombre d'autres métriques permettant de mesurer la durabilité des procédés chimiques comme : l'économie de carbone (CE), la productivité de masse (MP), l'intensité de masse (MI), ou encore, l'intensité de solvant (SI).^{11,14}

$$E = \frac{m_{\text{déchets}}}{m_{\text{produit désiré}}} \quad (1)$$

$$AE (\%) = \frac{M_{M,\text{produit désiré}}}{M_{M,\text{réactifs}}} \times 100 \quad (2)$$

En 1998, Anastas et Warner publient les 12 principes de la chimie verte. Il s'agit de recommandations pour la conceptions de produits ou de procédés chimiques, s'appliquant aussi bien aux matières premières, à l'efficacité et à la sûreté de la transformation, qu'à la toxicité et à la biodégradabilité des réactifs.¹³ L'un des principes (reporté au Tableau 1) invoque l'utilisation de la catalyse plutôt que celle de réactifs en quantités stœchiométriques. En effet, substituer la méthodologie stœchiométrique au profit de

méthodes catalytiques à économies d'atomes permettrait de diminuer la quantité de déchets produite par certains procédés chimiques. De plus, l'utilisation de catalyseur permettrait de profiter au mieux du potentiel des réactifs.¹⁵ En particulier, l'utilisation de catalyseurs hétérogènes pourrait être un atout dans la réduction des déchets ; ces derniers pouvant être recyclés et réutilisés plus facilement.

*Tableau 1 - les 12 principes de la chimie verte.*¹¹

1. Prévention des déchets	7. Utilisation de ressources renouvelables
2. Economie d'atomes	8. Synthèses plus directes
3. Méthodes de synthèses moins dangereuses	9. Catalyse
4. Conception de produits plus sûrs	10. Conception de produits en vue de leur dégradation
5. Solvants et auxiliaires moins polluants	11. Méthodes analytiques pour prévenir la pollution
6. Recherche du rendement énergétique	12. Des procédés plus sûrs par nature

1.4. Catalyse hétérogène

De manière générale, un catalyseur est une substance permettant d'augmenter la vitesse d'une réaction, et ce, sans modifier la thermodynamique, la structure des réactifs, des produits et du catalyseur lui-même. Plus particulièrement, un catalyseur agit de manière à réduire l'énergie d'activation nécessaire pour convertir les réactifs en produits.¹⁶

Les catalyseurs peuvent être classés en deux groupes : les catalyseurs homogènes et les hétérogènes. En catalyse homogène, tous les composants de la réaction (solvant, réactifs, catalyseur) sont dans la même phase. La polymérisation de Ziegler-Natta catalysée par des dérivés de métallocènes ainsi que la transestérification des triglycérides catalysée par des ions hydroxydes sont des exemples de catalyses homogènes. En catalyse hétérogène, le catalyseur est présent dans une phase différente des autres constituants. Un des premiers exemples de catalyse hétérogène est celui de l'ammoniac, synthétisé à partir de diazote, de dihydrogène et d'un catalyseur d'osmium.¹⁷ Les catalyseurs hétérogènes possèdent l'avantage de pouvoir être plus facilement séparés du milieu réactionnel ainsi que d'être recyclables, ce qui en fait de bons candidats pour des applications industrielles.¹⁸ Par exemple, la condensation du glycérol avec l'acétone est généralement réalisée en présence d'acides forts comme l'acide sulfurique ou l'acide para-toluènesulfonique.¹⁹ Néanmoins,

cette méthode cause le plus souvent la corrosion des réacteurs, nécessite des traitements supplémentaires afin de, par exemple, neutraliser l'acidité du milieu réactionnel, et produit des déchets non désirés. Une alternative serait d'utiliser des catalyseurs hétérogènes afin d'améliorer la durabilité ainsi que la simplicité du procédé.

L'action d'un catalyseur hétérogène dans une réaction donnée peut être décrite en plusieurs étapes. Tout d'abord, les réactifs diffusent du milieu réactionnel vers la surface du catalyseur. Les réactifs sont ensuite adsorbés à proximité des sites actifs où ils peuvent alors être convertis en produits qui restent, dans un premier temps, adsorbés sur la surface du solide. Ensuite, les produits se désorbent de la surface et diffusent vers le milieu extérieur.¹⁸ Une illustration de ces étapes, dans le cas d'un réactif A se transformant en un produit B, est présentée à la Figure 3. Il s'agit d'un schéma simplifié car d'autres phénomènes peuvent avoir lieu. Par exemple, il faut être conscient que ce processus n'est pas figé : les réactifs et les produits peuvent migrer à la surface du catalyseur.

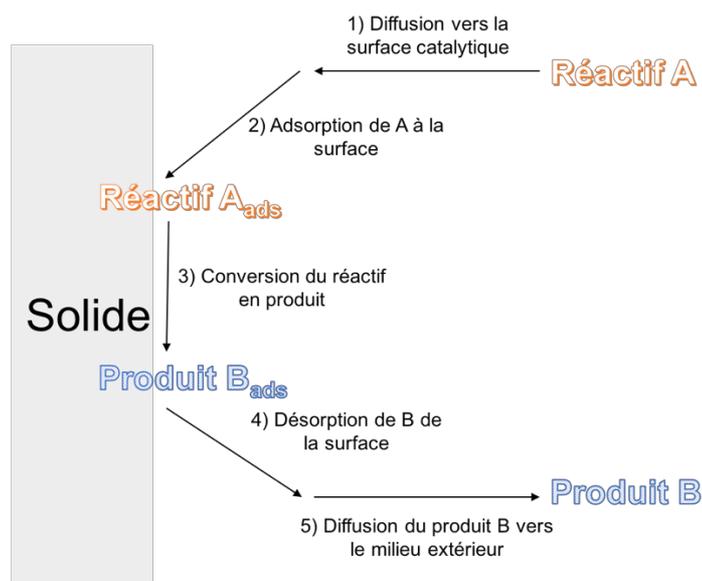


Figure 3 - action d'un catalyseur dans une réaction $A \rightarrow B$.

Les grandes étapes qui viennent d'être décrites permettent de mettre en évidence les qualités que devraient posséder des catalyseurs hétérogènes idéaux, à savoir : un grand nombre de sites actifs accessibles, un transport de masse rapide des réactifs et des produits vers et depuis les sites actifs, mais aussi, une surface spécifique élevée et une stabilité chimique et physique.²⁰ Un paramètre supplémentaire qui pourrait être clé pour améliorer l'activité d'un catalyseur hétérogène serait le changement des propriétés hydrophiles-hydrophobes de sa surface. L'importance de ce paramètre pourrait être mise en évidence dans la réaction de conversion du glycérol en solketal (Figure 4). En effet, dans cette

réaction, la surface du catalyseur doit posséder une certaine hydrophilicité pour permettre au glycérol de s'adsorber à proximité des sites actifs. D'autre part, une surface plus hydrophobe pourrait aider à l'eau produite par la réaction à s'évacuer des pores et ainsi provoquer le déplacement de l'équilibre réactionnel vers la formation des produits. Il est donc important de mettre soigneusement au point la balance hydrophile-hydrophobe de la surface catalytique, de manière à concevoir des catalyseurs présentant une activité améliorée.

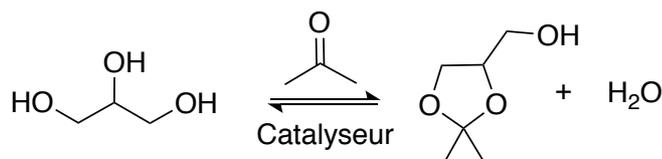


Figure 4 - conversion du glycérol en solketal.

Afin de comparer l'activité des catalyseurs hétérogènes de manière non ambiguë, il convient de le faire en termes de TON (« *turnover number* »), de TOF (« *turnover frequency* ») ou de productivité. Comme exprimé par l'équation 3, le TON permet de normaliser le nombre de moles de notre produit d'intérêt par le nombre de moles de sites actifs du catalyseur. Le TOF (équation 4) permet de normaliser le nombre de moles de notre produit d'intérêt par le nombre de moles de sites actifs ainsi que par le temps de réaction. La productivité (équation 5), quant à elle, permet de connaître la masse de notre produit d'intérêt, normalisée par la masse de catalyseur utilisée.¹⁶

$$TON = \frac{n_{produit}}{n_{sites\ actifs}} \quad (3)$$

$$TOF = \frac{n_{produit}}{n_{sites\ actifs} \times temps} \quad (4)$$

$$Productivité = \frac{m_{produit}}{m_{catalyseur}} \quad (5)$$

1.5. Matériaux poreux silicatés comme supports catalytiques

Selon IUPAC, les matériaux poreux peuvent être divisés en trois grandes catégories ; les matériaux possédant un diamètre poreux inférieur à 2 nm sont qualifiés de microporeux, ceux possédant un diamètre poreux compris entre 2 et 50 nm sont qualifiés de mésoporeux,

tandis que les matériaux possédant un diamètre poreux supérieur à 50 nm sont qualifiés de macroporeux.²¹

Les matériaux poreux silicatés sont très utilisés en catalyse, aussi bien comme support que comme catalyseur ; cela est dû à leur structure ouverte et à leur grande surface spécifique. Parmi ces matériaux, les zéolithes ont reçu une attention particulièrement importante. En effet, ces matériaux cristallins possèdent une grande surface spécifique et une distribution de tailles de pores étroite ; ces caractéristiques leur ouvrent la porte à des applications dans principalement trois domaines : l'adsorption, la catalyse et les détergents. Néanmoins, leur diamètre poreux inférieur à 2 nm en réduit leur applicabilité. D'un autre côté, les matériaux mésoporeux comme la silice aérogel ou les verres poreux possèdent des diamètres poreux plus grands, mais leurs canaux ou pores sont organisés de manière irrégulière et la distribution de leur diamètre poreux est large. C'est pour contourner ces difficultés qu'une nouvelle classe de matériaux mésoporeux a été développée, en premier par le groupe de recherche *Mobil Oil* (1992). Cette nouvelle classe de solides est caractérisée par des mésopores ordonnés à longue distance ainsi que par une distribution étroite de leur diamètre poreux.^{21,22} Ces matériaux offrent à la fois un diamètre poreux plus large que les zéolithes et une grande surface spécifique, ce qui autorise leur application dans des domaines comme la catalyse, l'immobilisation de bio-molécules, l'adsorption, etc.

1.6. Synthèse des matériaux mésoporeux structurés à base de silice

1.6.1. Stratégie générale de synthèse

La synthèse de matériaux mésoporeux structurés à base de silice s'inspire de celle utilisée pour les zéolithes ou autres microporeux, c'est-à-dire qu'un réseau inorganique s'assemble autour d'agents structurants. Dans le cas des matériaux mésoporeux structurés à base de silice, l'agent structurant est un surfactant, c'est-à-dire une molécule possédant une partie plus hydrophile et une partie plus hydrophobe. En solution, ces surfactants sont capables de former une phase cristal liquide autour de laquelle peut se dérouler la polycondensation des précurseurs inorganiques selon la chimie sol-gel. Les agents structurants peuvent finalement être enlevés par calcination à haute température ou par extraction à l'aide d'un solvant afin de révéler la porosité organisée du solide. Afin d'illustrer la stratégie de synthèse d'un matériau mésoporeux structuré à base de silice, celle du MCM-41 (MCM

pour « *Mobil Composition of Matter* ») est présentée à la Figure 5; ce matériau a été choisi comme exemple car son mécanisme de formation a été très étudié par la communauté scientifique. Comme illustré par la Figure 5, plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature pour expliquer la formation du MCM-41 : d'une part, les micelles cylindriques pourraient s'arranger en un empilement hexagonal autour duquel la silice pourrait se condenser (chemin a) et d'autre part, la silice pourrait d'abord interagir avec les micelles cylindriques dispersées qui s'arrangeraient ensuite en un empilement hexagonal (chemin b).²³ Néanmoins, nous savons que la structure de ces matériaux mésoporeux organisés est guidée par différents phénomènes : l'auto-organisation de l'agent structurant, le chimie sol-gel qui permet de générer le réseau inorganique, et les interactions existant à l'interface organique-inorganique.²¹

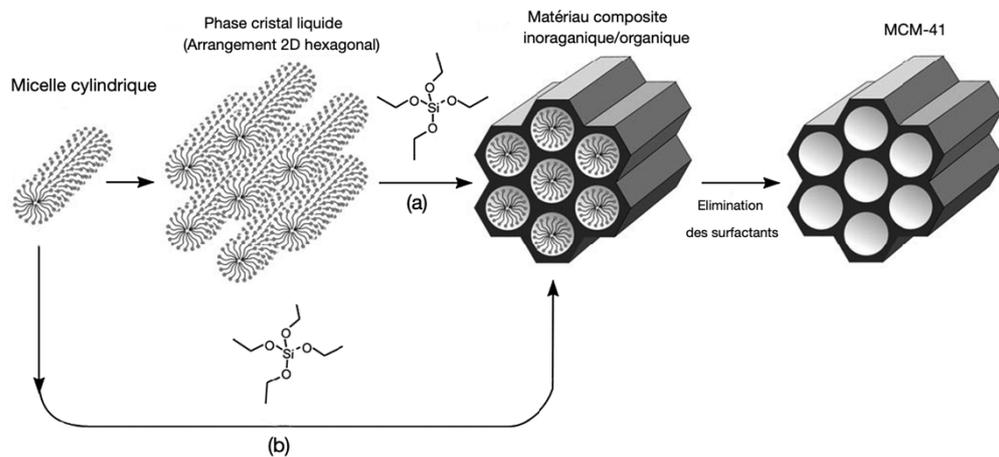


Figure 5 – mécanismes pouvant expliquer la formation du MCM-41.²³

1.6.2. Importance des interactions organiques-inorganiques

Les interactions organiques-inorganiques existent tout au long du procédé de synthèse des matériaux mésoporeux organisés : interactions entre surfactants et précurseurs inorganiques au départ et interactions entre surfactants et réseau inorganique dans le solide final. Il s'agit donc d'interactions centrales pour synthétiser un matériau possédant une structure ordonnée et bien définie. La synthèse des matériaux mésoporeux structurés à base de silice est généralement classifiée en fonction des interactions entre agents structurants (notés « S ») et précurseurs inorganiques (notés « I ») (Figure 6).²¹ Dans le cas le plus simple, précurseurs inorganiques et surfactants sont de signes opposés (S^+I^- ou S^-I^+). Par exemple, en conditions basiques ($pH > 10$), les précurseurs de silice sont anioniques. Dans ces conditions, les surfactants cationiques (S^+) s'organisent de manière à minimiser leur

énergie et interagissent avec les précurseurs inorganiques chargés négativement (I^-) via des interactions électrostatiques. En conditions acides ($pH < 2$), un surfactant anionique (S^-) est utilisé afin d'interagir avec les précurseurs inorganiques chargés positivement (I^+). Si les agents structurants et les précurseurs inorganiques possèdent tous deux la même charge, l'interaction peut se faire grâce à la présence d'un contre-ion ($S^+X^-I^+$ ou $S^-X^+I^-$). En conditions acides, l'interaction entre S^+ et I^+ est généralement médiée par l'intermédiaire d'anions halogénures tandis qu'en conditions basiques, l'interaction entre S^- et I^- est couramment médiée par des cations alcalins. Dans le cas où les surfactants et les précurseurs inorganiques sont neutres (S^0I^0), les interactions principales sont des ponts hydrogène. Des interactions électrostatiques faibles peuvent également être présentes, et ce, dû aux charges partielles que présentent les agents structurants et la silice.

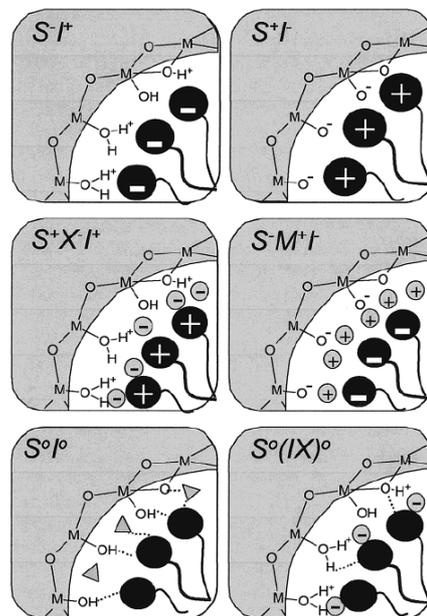


Figure 6 - représentation des interactions existant entre les espèces inorganiques et les surfactants.²¹

1.6.3. Auto-organisation des copolymères tri-blocs

Les premiers agents structurants à avoir été employés pour la synthèse de matériaux mésoporeux organisés sont des surfactants cationiques ; par exemple, le CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium) est utilisé pour la synthèse du MCM-41. C'est seulement plus tard que des agents structurants neutres, comme les copolymères tri-blocs, ont été utilisés pour la synthèse de matériaux mésoporeux organisés à base de silice.²² Les copolymères tri-blocs oxyde de polyéthylène (PEO) et oxyde de polypropylène (PPO), souvent notés PEO-PPO-PEO, sont largement utilisés à l'échelle industrielle comme

détergent, stabilisant, émulsifiant, etc. Commercialement, ces copolymères tri-blocs sont connus sous les noms de *Pluronics* ou *Poloxamers*. Dans ce mémoire, ce sont les *Pluronics* P123 et F127 qui ont été utilisés comme agents structurants (Figure 7) pour la synthèse des solides présentés. Notons que chaque copolymère est identifié par un code, constitué d'une lettre suivie de deux ou trois chiffres. Les lettres utilisées sont : « L » pour les liquides, « P » pour les pâtes et « F » pour les flocons. Le premier ou les deux premiers chiffres multipliés par 300 donne la masse molaire approximative du bloc central. Le dernier chiffre multiplié par 10 indique le pourcentage (en masse) d'oxyde de polyéthylène présent dans le copolymère.^{24, 25}

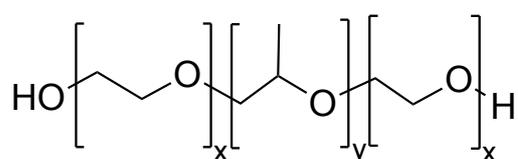


Figure 7 - *Pluronic P123* : $x = 20$ et $y = 69$; *Pluronic F127* : $x = 100$ et $y = 65$

Lorsque les copolymères tri-blocs sont mis en solution, il existe une concentration (concentration micellaire critique) dépendante de la température, pour laquelle les copolymères forment des assemblages sous forme de micelles. Dans le cas d'une micelle sphérique, le cœur devrait être principalement constitué du bloc plus hydrophobe, à savoir, le bloc oxyde de polypropylène. La couronne devrait, quant à elle, être constituée des blocs plus hydrophiles, à savoir, les blocs oxyde de polyéthylène. Avec l'augmentation de la concentration en copolymère, différents assemblages peuvent voir le jour (Figure 8). Les copolymères blocs sont d'ailleurs très appréciés pour la grande variété d'architectures qu'ils peuvent former. La température joue un rôle sur la concentration micellaire critique ; il a été montré que cette dernière diminue avec l'augmentation de la température. La concentration micellaire critique est également dépendante de la structure du copolymère. En effet, les copolymères possédant un bloc hydrophobe plus large, forment des micelles à des concentrations moins élevées. La partie hydrophile semble, quant à elle, jouer un rôle mineur dans le phénomène de micellisation. Les concentrations micellaires critiques qu'on peut relever dans la littérature se différencient fortement d'une source à l'autre. Cela serait dû à l'utilisation de méthodes de mesure aux sensibilités variables.²⁶

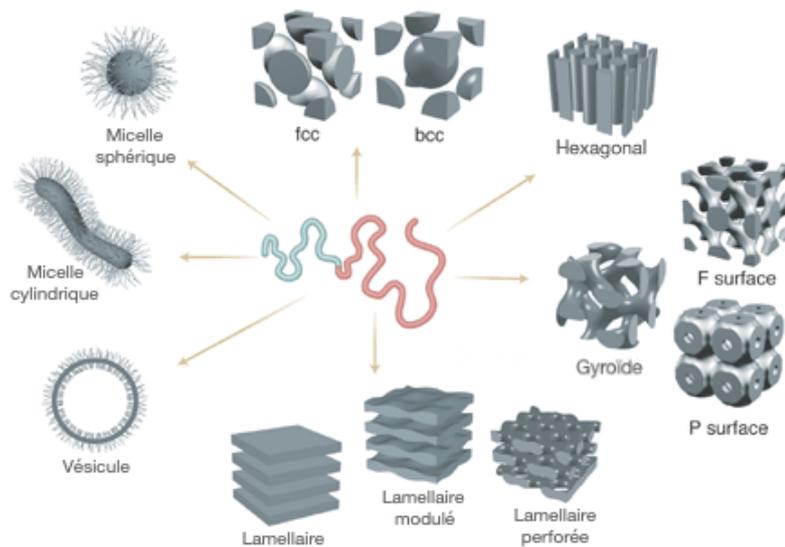


Figure 8 - assemblages que peuvent former les copolymères blocs.²⁷

1.6.4. Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique de synthèse très utilisée pour élaborer des matériaux mésoporeux. Ce procédé se base sur les réactions de polymérisations inorganiques de précurseurs comme les alkoxides ($M(OR)_n$ où $M = Si, Ti, Al, \text{ etc.}$), les sels métalliques, les nitrates, sulfates, etc.²² Dans cette section, le procédé sol-gel sera illustré en utilisant, comme précurseur, un alkoxide de silicium ; ce dernier étant le plus représenté dans ce mémoire.

Le procédé sol-gel compte sept étapes, allant de la mise en solution des précurseurs, à l'obtention du solide final. La *première étape* du procédé sol-gel correspond à la mise en solution des précurseurs dans l'eau (conditions acides ou basiques). Pendant cette étape, plusieurs réactions peuvent avoir lieu et ces dernières sont reprises à la Figure 9. La première est une réaction d'hydrolyse ; elle consiste au remplacement d'un groupement alkoxide (OR^-) par un groupement hydroxyle (OH^-). La réaction d'hydrolyse se fait par attaque nucléophile de l'oxygène de l'eau sur un atome de silicium. En particulier, il s'agirait d'une attaque nucléophile d'ordre 2, invoquant des intermédiaires ou états de transitions pentacoordinés. Les réactions suivantes sont des réactions de condensation - alcoxylation et oxolation – qui produisent de l'alcool et de l'eau comme produits secondaires, respectivement. Les réactions de condensation mènent à la création de liaisons siloxanes ($Si-O-Si$).²⁸ Quand suffisamment de liaisons siloxanes inter-connectées sont présentes dans une région, un sol est formé. Ce dernier est défini comme étant une dispersion de particules colloïdales (particules dont le diamètre est compris entre 1 et 100 nm) dans un liquide.²⁹

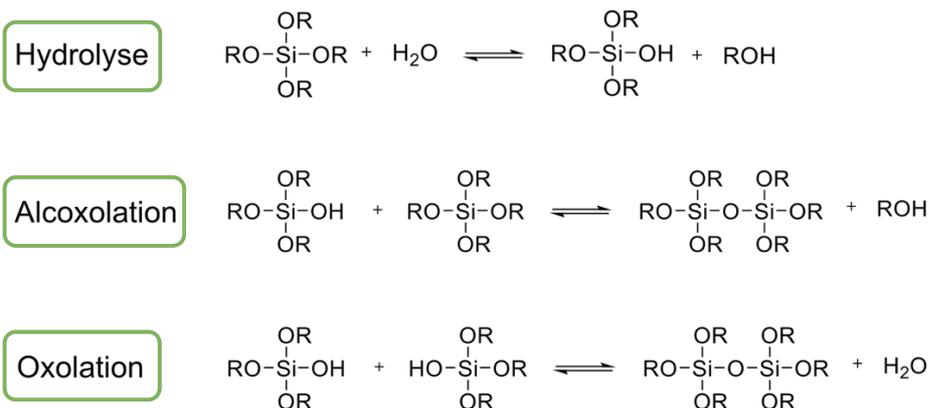


Figure 9 - réactions mises en jeu lors de l'étape 1 du procédé sol-gel.

Dans la réaction d'hydrolyse en conditions acides ($\text{pH} < 2$), un groupement alkoxide est protoné, ce qui rend le silicium plus électrophile et donc, plus enclin à se faire attaquer par l'eau. Une molécule d'eau va donc attaquer le silicium et libérer un alcool sous forme de groupe partant. La vitesse d'hydrolyse est augmentée par la présence de substituants diminuant l'encombrement stérique autour du silicium et par la présence de substituants électrodonneurs (par exemple, des groupements alkyl), stabilisant les charges positives. La réaction serait accompagnée par une inversion du tétraèdre de silice. Néanmoins, certaines études montrent que cette inversion dépend de la nature du groupe partant et du solvant.²⁸ En conditions basiques ($\text{pH} > 10$), la réaction d'hydrolyse correspond à l'attaque d'un groupement hydroxyle sur le silicium, qui déplace le groupement OR^- avec inversion du tétraèdre de silice. Ce déplacement est facilité par les interactions avec le solvant (ponts hydrogènes, interactions électrostatiques, etc.) Comme en milieu acide, ce mécanisme est affecté par l'encombrement stérique, l'effet inductif des substituants et le solvant.²⁸ Les réactions de condensation sont également dépendantes du pH. En conditions acides, le silanol protoné possède un silicium plus électrophile qui peut subir une attaque nucléophile par un silanol neutre. En conditions basiques, il est généralement accepté que la condensation se fait par attaque nucléophile d'un silanol déprotoné sur un silanol neutre.²⁸

La *deuxième étape* du procédé sol-gel correspond au « moulage », facilité par la faible viscosité du sol. La *troisième étape* est la gélification. Elle correspond à la formation d'un gel, défini comme étant un réseau rigide et interconnecté avec des pores de dimensions sub-nanométriques et des chaînes polymériques dont la taille moyenne est plus grande que le micromètre.²⁹ Ce gel est la conséquence, avec le temps, de l'interconnexion entre particules colloïdales. La viscosité du gel étant élevée, il en résulte un objet solide de la forme du moule utilisé. Néanmoins, d'autres états comme des précipités ou des films

xérogel peuvent également être obtenus.³⁰ Le vieillissement du gel est la *quatrième étape*. Cette dernière consiste à maintenir le gel complètement immergé dans un liquide, pour une période de temps donnée. Cela permet aux réactions de polycondensations de se poursuivre et de rendre le gel plus résistant pour l'étape suivante, le séchage (*étape cinq*). Cette étape permet d'enlever le liquide résiduel par le biais de méthodes variées. *Les étapes six et sept* sont la stabilisation chimique et la densification, respectivement. L'étape six est accomplie en enlevant les liaisons silanol de surface. L'étape sept, elle, est réalisée en chauffant le gel poreux à haute température.²⁹ Toutes ces étapes ne sont pas nécessaires à l'obtention du solide final mais elles conditionnent sa nature. Des exemples de chemins sol-gel associés à différents états finaux sont présentés à la Figure 10.

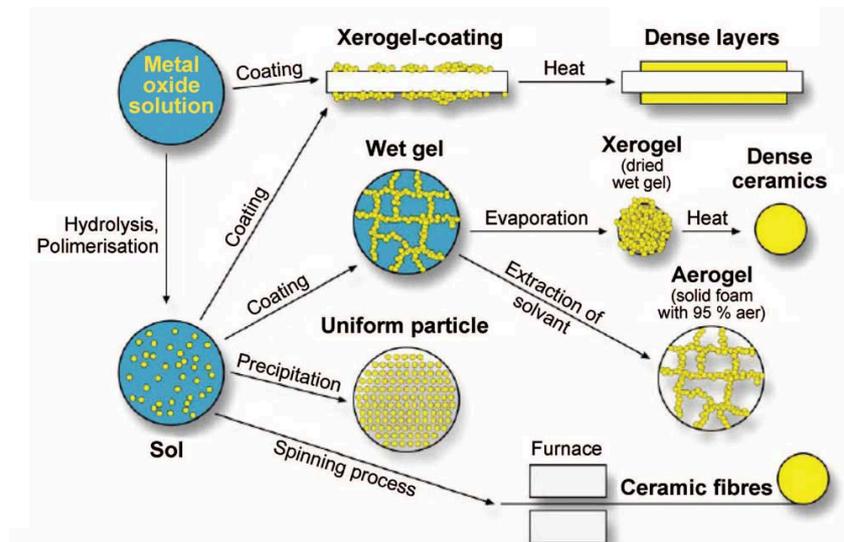


Figure 10 - chemins sol-gel associés à différents états finaux.³¹

1.6.5. Procédé aérosol comme méthode de synthèse

C'est autour des années 2000 que le procédé aérosol assisté par la synthèse sol-gel a vu le jour, grâce à l'association entre la chimie sol-gel, l'évaporation induisant l'auto-organisation et le procédé aérosol.^{30,32,33,34} Bruinsma et al. ont été les premiers à reporter la synthèse de silice mésoporeuse par atomisation-séchage d'une solution d'alkoxides et d'agents structurants.³⁵ Selon la classification proposée par Debecker et al., cette méthode correspond au procédé aérosol de type IIIc.³² Il existe en fait quatre types de procédés aérosol : (I) séchage de particules solides préformées, (II) précipitation, (III) procédé aérosol réactif, (IV) atomisation de métal ou alliage.³² Ces quatre procédés sont illustrés à la Figure 11. Dans ce mémoire, seul le procédé aérosol assisté par la synthèse sol-gel sera détaillé car c'est ce dernier qui a été choisi pour synthétiser les matériaux qui y sont

présentés. En effet, à l'instar des méthodes classiques de synthèse, le procédé aérosol assisté par la synthèse sol-gel possède les avantages de produire le matériau de manière continue, de générer une quantité de déchets limitée ou d'être relativement rapide (moins de 48 heures) comparée à certaines synthèses sol-gel.

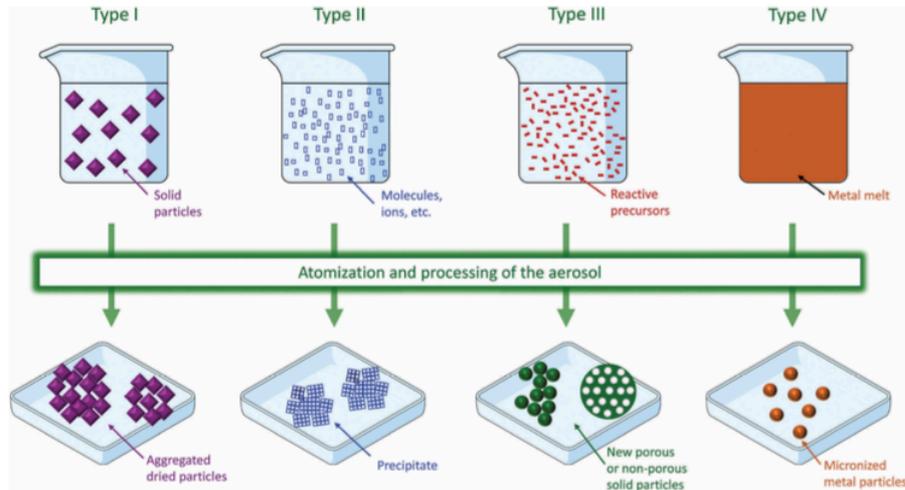


Figure 11 - les quatre types de procédés aérosol.³²

Le procédé aérosol assisté par la synthèse sol-gel est illustré à la Figure 12. Ce procédé de synthèse consiste à atomiser un sol contenant des agents structurants et des précurseurs de silice pouvant réagir via hydrolyse-condensation (*étape 1* du procédé sol-gel). Un aérosol – ensemble de gouttelettes liquides possédant la même composition que le sol de départ – est donc formé. Cet aérosol est ensuite conduit jusqu'à un four dont la température élevée induit l'évaporation du solvant et la condensation des espèces non-volatiles en particules solides. La poudre formée est directement récupérée sur un filtre. Le procédé sol-gel est exploité durant le procédé aérosol : le sol de départ est composé de précurseurs inorganiques ainsi que d'agents structurants dont la concentration initiale est plus faible que la concentration micellaire critique. L'évaporation des espèces volatiles dans des conditions douces permet d'activer les réactions chimiques, à savoir, la polycondensation inorganique autour des agents structurants, ces derniers permettant de moduler la texture du solide final. Le processus est généralement suivi d'un post-traitement (lavage, calcination, etc) permettant d'enlever les agents structurants. Ce procédé de synthèse permet un bon contrôle de la composition du solide final, une bonne dispersion de tous les composants ainsi qu'un bon contrôle de la texture du solide.

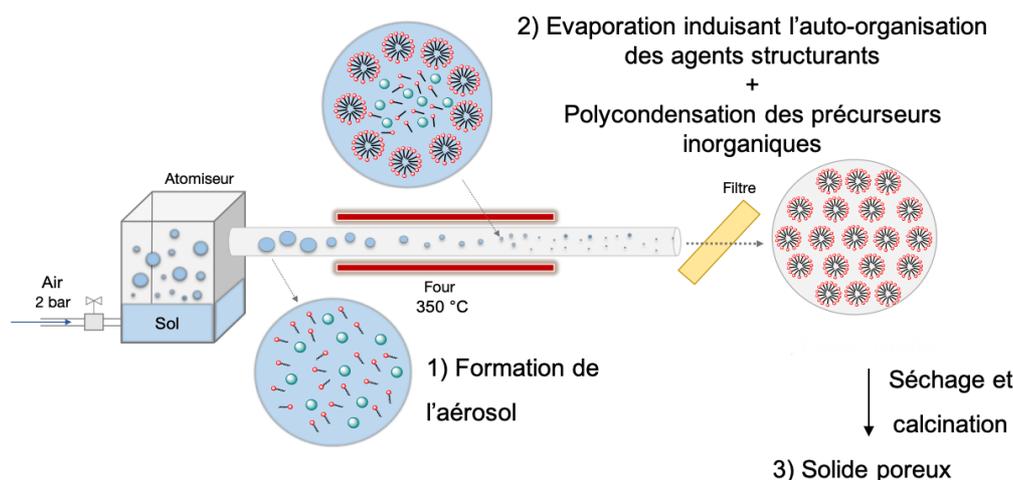


Figure 12 - procédé aérosol assisté par la synthèse sol-gel.

1.7. Conversion du glycérol en solketal

La conversion du glycérol en solketal (Figure 13) est une réaction d'acétalisation catalysée par des acides de Lewis et de Brønsted. Cette réaction produit un cycle à 5, un cycle à 6 (tous deux des cétales) et de l'eau. Le produit majoritaire est le cycle à 5 (solketal ou 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl-méthanol), dû à la stabilité relative plus élevée de son état de transition. En effet, dans l'état de transition du cycle à 6, il existe des interactions 1,3 diaxiales qui sont inexistantes dans l'état de transition du cycle à 5. Ces interactions étant défavorables, c'est le solketal qui est produit en quantité majoritaire par la réaction.

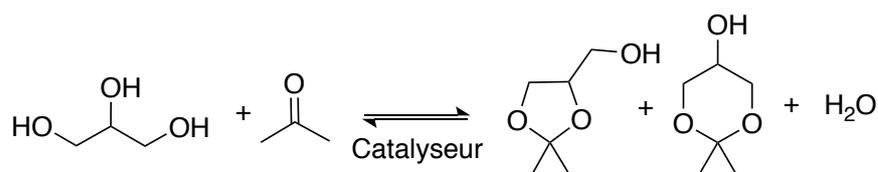


Figure 13 – réaction de conversion du glycérol en solketal.

D'un point de vue industriel, la réaction de conversion du glycérol en solketal est catalysée par des acides de Brønsted comme l'acide sulfurique, l'acide para-toluènesulfonique, l'acide chlorhydrique, etc.³⁶ Ces catalyseurs homogènes présentent néanmoins plusieurs défauts non négligeables : ils causent la corrosion des réacteurs, ne peuvent être réutilisés et sont difficiles à séparer du milieu réactionnel. Afin de récupérer plus facilement le catalyseur (par distillation du milieu réactionnel), on peut utiliser des acides de Lewis comme SnCl₂, SnF₂ ou Sn(OAc)₂.³⁷ Néanmoins, la présence d'anions comme Cl⁻ (provenant de SnCl₂) cause toujours la corrosion des réacteurs. Remplacer les catalyseurs

homogènes au profit de catalyseurs hétérogènes permettrait de contourner ces difficultés. Le développement de silices mésoporeuses fonctionnalisées avec des groupements acides tels que l'acide propylsulfonique (Pr-SBA-15), arènesulfonique (Ar-SBA-15) ou molybdophosphorique (PMo-SiO₂), a montré des résultats très prometteurs.^{38,39} Les solides possédant naturellement une grande acidité sont également très utilisés dans la conversion du glycérol en solketal ; il s'agit par exemple de la zéolithe H-β ou du minéral montmorillonite [(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.n H₂O].⁴⁰ L'acidité induite par la présence d'atomes métalliques substituant isomorphiquement des atomes de silicium (Zr-TUD, Hf-TUD, Sn-MCM-41, Ga-MCM-41) permet également de conférer aux catalyseurs résultants une activité prometteuse dans la réaction de conversion du glycérol en solketal.^{41,42}

1.7.1. Insertion d'atomes métalliques dans les matériaux mésoporeux structurés à base de silice

Les matériaux mésoporeux structurés à base de silice pure, comme le MCM-41 et le SBA-15 (SBA = « *Santa Barbara Amorphous* »), possèdent des propriétés texturales remarquables, permettant leur application dans des domaines variés comme la sorption ou le craquage catalytique. Néanmoins, l'inconvénient majeur de ces matériaux est leurs faibles propriétés acido-basiques, qui limitent leur application en catalyse hétérogène. Une solution pour améliorer l'acidité de tels matériaux est d'incorporer des atomes métalliques dans leur structure, via substitution isomorphique d'atomes de silicium. Selon la nature de l'atome métallique et la quantité présente dans le réseau silicaté, il est possible d'avoir un certain contrôle sur la proportion de sites acides de Lewis et de Brønsted présents dans le solide. Récemment, le procédé aérosol a été utilisé avec succès pour incorporer des atomes d'étain dans une structure de silice. Les catalyseurs résultants montrent une activité record pour la réaction de conversion du dihydroxyacétone en éthyl-lactate.⁴³ Des catalyseurs hétérogènes à base de gallium (zéolithe MFI, zéolithe HZSM-5, XS-MCM-41) ont également été reportés comme très actifs dans des réactions comme : l'aromatization de dérivés de la biomasse^{44,45}, la déshydrogénation du propane⁴⁶, la conversion du dihydroxyacétone en éthyl-lactate⁴², l'époxydation du cyclo-octène par l'eau oxygénée⁴² ou la conversion du glycérol en solketal⁴². Dans ce mémoire, une nouvelle classe de matériaux mésoporeux à base de silice et de gallium ont été synthétisés par la méthode aérosol (assistée par la synthèse sol-gel) en vue d'être testés pour la réaction de conversion du glycérol en solketal. On présume que cette nouvelle classe de solide présentera une

bonne activité et sélectivité pour la réaction de conversion du glycérol en solketal, et ce, dû à la présence d'atomes de gallium induisant une combinaison de sites acides de Lewis et de Brønsted au sein du matériau (Figure 14). Lorsque Si^{4+} est substitué isomorphiquement par Ga^{3+} , une charge négative est créée et est compensée par un proton. Ce proton est attaché à un oxygène, lui-même lié à un silicium et un gallium avoisinant. Il en résulte un groupe hydroxyle dit « ponté » (Si-OH-Ga), responsable de l'acidité de Brønsted. Lorsque le gallium est tri-coordonné, il agit comme acide de Lewis et peut accepter un doublet d'électrons.

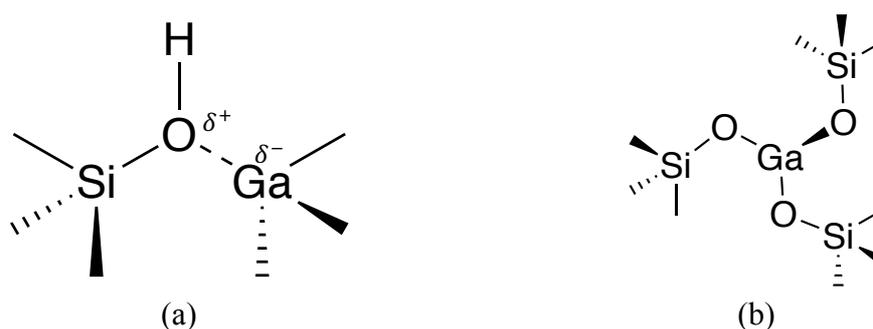


Figure 14 - Mise en évidence des acidités de (a) Brønsted et de (b) Lewis lorsque du gallium est inséré dans un réseau de silice.

1.7.2. Mécanismes de l'acétalisation du glycérol catalysée par des acides de Brønsted et de Lewis

La connaissance et la compréhension du mécanisme de notre réaction cible sont essentielles pour la conception d'un catalyseur le plus efficace possible. Deux mécanismes sont proposés afin de la décrire : dans le premier, la réaction est catalysée par un acide de Brønsted, et dans le second, elle est catalysée par un acide de Lewis.

Le mécanisme réactionnel de l'acétalisation catalysée par un acide de Brønsted est proposé par Nanda et al.⁴⁷ La première étape du mécanisme correspond à l'activation du groupement carbonyle de l'acétone par un proton acide de Brønsted. Cette activation permet à l'alcool primaire du glycérol d'attaquer le carbone du groupement carbonyle de l'acétone, afin d'obtenir un héli-acétal. Après échange de protons, il y a élimination d'eau, donnant lieu à un carbocation à court temps de vie. Ce dernier est attaqué par l'alcool secondaire du glycérol pour permettre la cyclisation. La dernière étape est l'élimination d'un proton afin de former le solketal. Ce mécanisme est détaillé à la Figure 15.

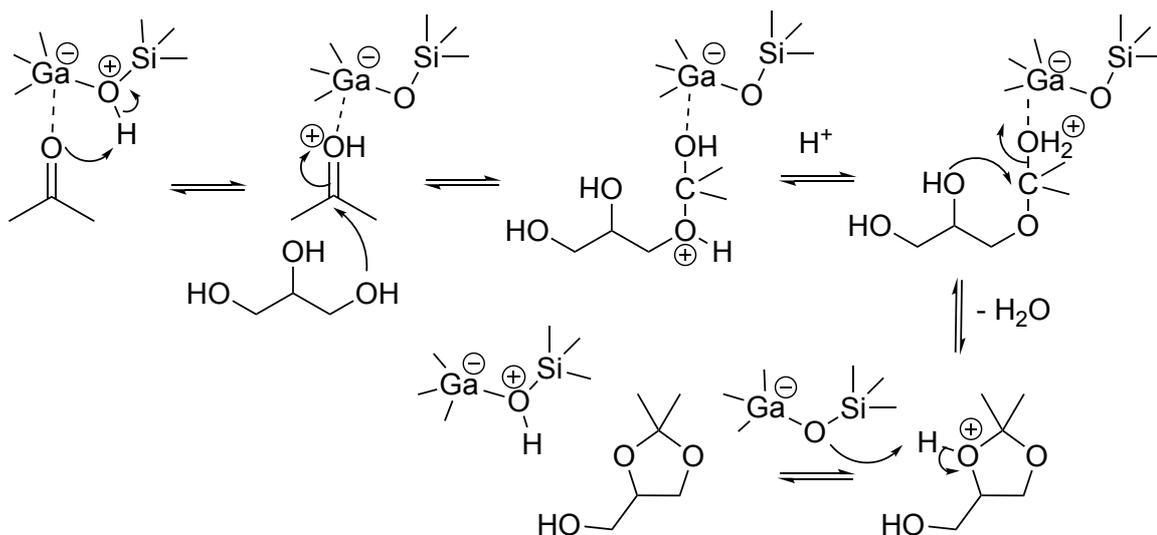


Figure 15 - mécanisme réactionnel de l'acétalisation du glycérol catalysée par un acide de Brønsted.

Le mécanisme réactionnel de l'acétalisation catalysée par un acide de Lewis est proposé par Li et al (Figure 16).⁴⁸ Dans ce mécanisme, l'acide de Lewis (gallium) coordonne et active le groupement carbonyle de l'acétone. Cela permet à l'alcool primaire du glycérol d'attaquer le carbone du groupement carbonyle de l'acétone. Après transfert de proton, il s'ensuit la formation d'un lien entre l'oxygène de l'alcool secondaire du glycérol et le carbone du groupement carbonyle de l'acétone. Il y a finalement déshydratation pour permettre la formation du cycle à 5.

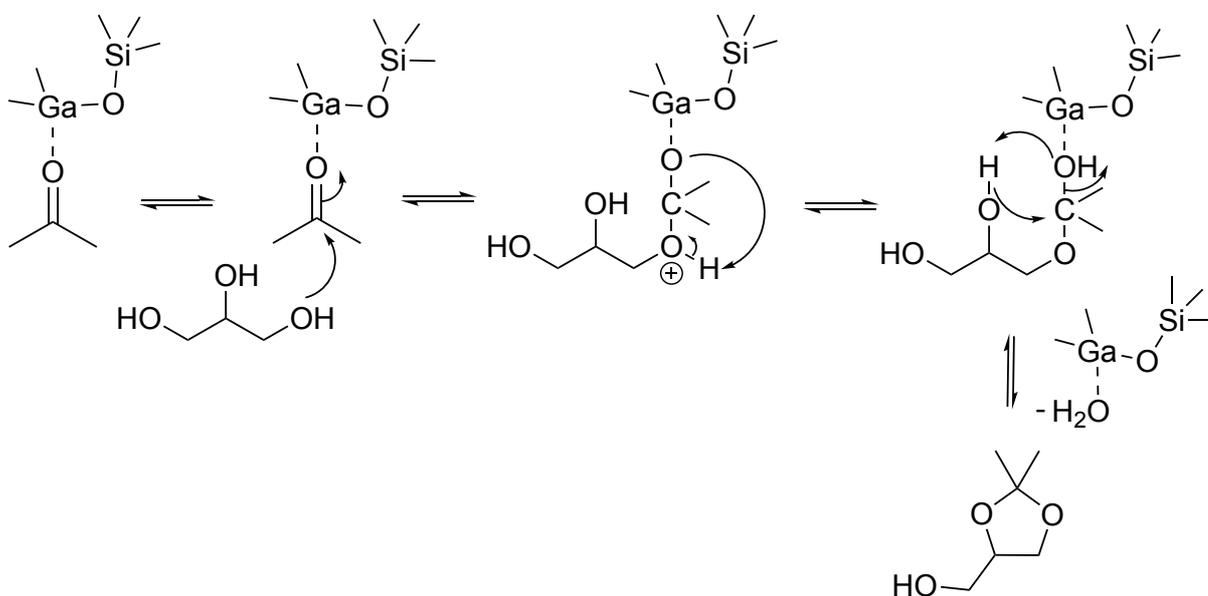


Figure 16 – mécanisme réactionnel de l'acétalisation du glycérol catalysée par un acide de Lewis.

OBJECTIFS ET STRATEGIES

2. Objectifs et stratégies

Le but de ce mémoire est d'investiguer les propriétés morphologiques, texturales et catalytiques de solides mésoporeux structurés à base de silice dans lesquels des atomes de silicium sont substitués isomorphiquement par des atomes de gallium. En particulier, l'activité catalytique des solides sera testée pour la réaction de conversion du glycérol en solketal (Figure 17). En effet, la présence d'atomes de gallium substituant isomorphiquement des atomes de silicium induit la présence de sites acides de Lewis et de Brønsted, pouvant être utiles en catalyse hétérogène. Le procédé aérosol assisté par la synthèse sol-gel sera mis à profit pour synthétiser ces gallo-silicates.

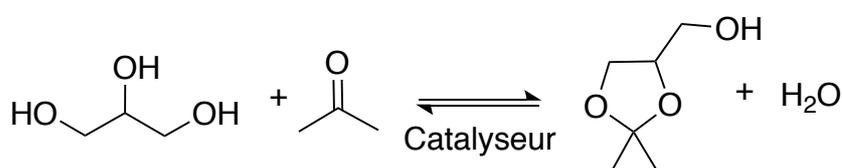


Figure 17 - réaction de conversion du glycérol en solketal.

2.1. Mise au point du rapport Si/Ga

Dans un premier temps, l'influence du rapport molaire Si/Ga sera étudiée aussi bien sur les propriétés physico-chimique que sur l'activité catalytique des solides. En effet, un certain contrôle sur l'acidité de Brønsted et de Lewis peut être obtenu en contrôlant la quantité de gallium substituant isomorphiquement des atomes de silicium. Ce contrôle s'avère être intéressant pour développer des catalyseurs montrant une activité améliorée dans la réaction de conversion du glycérol en solketal. Dans la littérature, le rapport molaire Si/M le plus couramment utilisé s'élève à 74.^{43,49,50} Un rapport molaire Si/Ga de 74 a donc été sélectionné, en combinaison avec deux rapports additionnels : Si/Ga de 37 et 148. La préparation du sol de ces matériaux est illustrée à la Figure 18. Les solides seront pleinement caractérisés puis testés dans la réaction de conversion du glycérol en solketal.

Tout d'abord, la microscopie électronique à transmission permettra d'observer la morphologie, la porosité ainsi que la distribution de la taille des particules. La texture des solides sera également investiguée par physisorption d'azote, qui permettra, en particulier, de révéler la surface spécifique et le diamètre poreux moyen des solides. La diffraction de rayons-X à bas angles révélera, quant à elle, l'ordre à longue distance. Un point d'honneur

sera mis à investiguer l'environnement chimique du gallium, dans le but d'étudier la coordination de ce métal, et donc, son insertion dans le réseau silicaté des solides. En effet, bien que le gallium puisse substituer isomorphiquement des atomes de silicium (gallium tétraédrique), ce dernier pourrait également se trouver en dehors du réseau de silice (gallium octaédrique). L'environnement chimique du gallium dans les différents catalyseurs sera sondé en utilisant deux techniques : (i) la spectroscopie de photoélectrons-X et (ii) la résonance magnétique nucléaire du ^{71}Ga à l'état solide. Finalement, les solides seront testés pour la réaction de conversion du glycérol en solketal de manière à évaluer leur activité catalytique. Le rapport Si/Ga donnant lieu à la meilleure activité catalytique sera sélectionné pour poursuivre nos investigations.

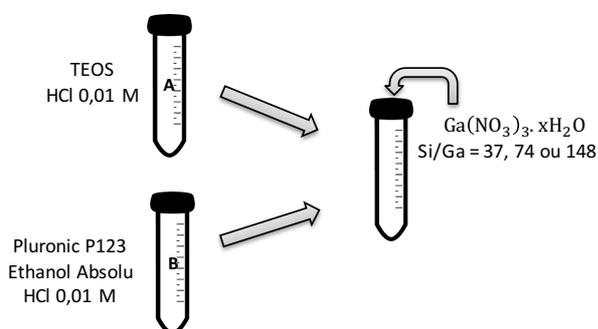


Figure 18 - préparation du sol pour les matériaux présentant des rapports molaires Si/Ga de 37, 74 et 148.

2.2. Mise au point de la balance hydrophile-hydrophobe de la surface catalytique

Finalement, le rôle joué par les propriétés hydrophiles-hydrophobes de la surface catalytique sera investigué. En effet, la réaction de conversion du glycérol en solketal est limitée par l'eau et éloigner cette dernière des sites actifs du catalyseur pourrait permettre de déplacer l'équilibre vers la formation de notre produit d'intérêt. Néanmoins, une fine mise au point des propriétés hydrophiles-hydrophobes de la surface catalytique est nécessaire. En effet, une surface trop hydrophobe pourrait entraver l'adsorption des réactifs à la surface. Afin de procéder à cette fine mise au point, des gallo-silicates fonctionnalisés à l'aide de groupements méthyles seront synthétisés par la méthode de co-synthèse exploitée dans le procédé aérosol (**Erreur ! Nous n'avons pas trouvé la source du renvoi.**). Des fonctionnalisations de 5, 10 et 15 % seront engendrées par l'ajout de méthyl-triéthoxysilane (MTES) dans le sol de départ. Dans cette étude, deux agents structurants seront sélectionnés : Pluronic P123 et F127. Ces derniers se différencient par

leur balance hydrophile-hydrophobe : P123 est associé à la formule $(\text{OPE})_{20}-(\text{OPP})_{70}-(\text{OPE})_{20}$ tandis que F127 est représenté par la formule $(\text{OPE})_{100}-(\text{OPP})_{65}-(\text{OPE})_{100}$ où OPE désigne l'oxyde de poly-éthylène et OPP désigne l'oxyde de poly-propylène. L'objectif de cette étude est de comprendre le rôle joué par la balance hydrophile-hydrophobe, aussi bien sur la morphologique, la texture ou l'activité catalytique des solides résultants. Pour ce faire, les solides seront pleinement caractérisés puis testés pour la réaction de conversion du glycérol en solketal.

Tout d'abord, la résonance magnétique nucléaire MAS du ^{29}Si à l'état solide permettra de vérifier la présence de groupements méthyles au sein des solides ainsi que leur proportion. Une fois que la bonne condensation du précurseur MTES dans le réseau de silice sera mise en évidence, la morphologie et la texture des solides seront analysés par microscopie électronique à transmission ainsi que par physisorption d'azote. La diffraction de rayons-X à bas angles donnera une indication quant à l'ordre à longue distance des solides. La quantification du gallium se fera par ICP-OES. Finalement, les tests catalytiques permettront de mettre en évidence le rôle joué par les propriétés hydrophiles-hydrophobes de la surface des solides.

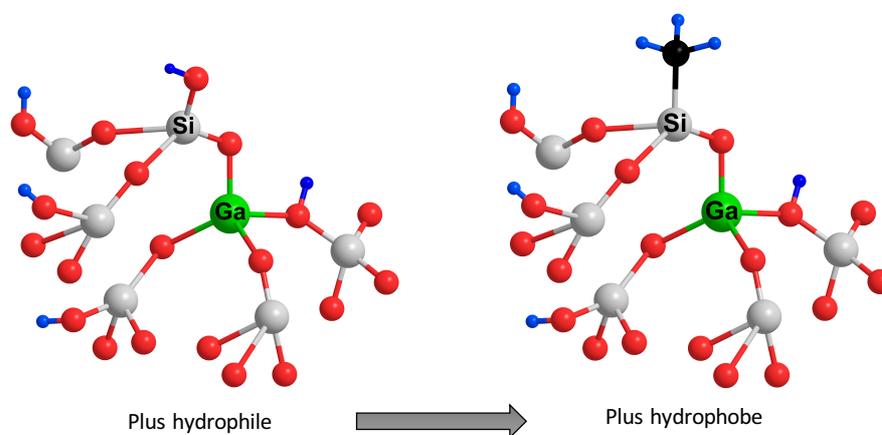


Figure 19 - changement des propriétés hydrophiles-hydrophobes d'un gallo-silicate via l'ajout d'un groupement méthyle à sa surface.

METHODES

3. Méthodes

3.1. Préparation des catalyseurs

3.1.1. Catalyseurs non-fonctionnalisés

La solution A est préparée par pré-hydrolyse du TEOS (97% ; $55,9 \cdot 10^{-3}$ mol ; 12,0 g) dans HCl 0,01 M (0,549 mol ; 20,0 g ; pH 2). La solution B est préparée par solvatation des agents structurants ($0,68 \cdot 10^{-3}$ mol ; 3,9 g de Pluronic P123 ou $0,31 \cdot 10^{-3}$ mol ; 3,9 g de Pluronic F127) dans de l'éthanol absolu (45 g) et dans HCl 0,01 M (0,220 mol ; 8,00 g ; pH 2). Les solutions A et B sont agitées (300 rpm) à température ambiante pendant 40 minutes et 15 heures, respectivement. Le précurseur de gallium ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) est ensuite ajouté à la solution A selon le rapport molaire Si/Ga désiré. Après dissolution du précurseur métallique, la solution B est ajoutée à la solution A et le mélange est agité pendant 30 minutes (300 rpm). La préparation du sol est illustrée à la Figure 20. Le sol est ensuite atomisé (2 bar) grâce à un atomiseur 6-Jet 9306A, donnant lieu à des gouttelettes aérosols qui sont séchées grâce à leur passage à travers un tube en quartz chauffé à 350°C. La poudre obtenue est collectée sur un filtre en cellulose (0,45 μm), séchée une nuit à 80°C puis calcinée à l'air à 550°C pendant 5 heures (rampe de température : 1°C/min).

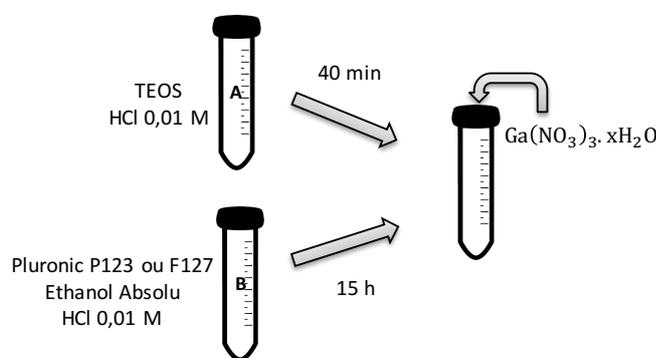


Figure 20 - préparation du sol pour un matériau aérosol non-fonctionnalisé.

3.1.2. Catalyseurs fonctionnalisés

Pour les solides fonctionnalisés à l'aide de groupements méthyles, la procédure décrite au point 3.1.1. est suivie en tenant compte de quelques changements. Tout d'abord, le précurseur de méthyles, MTES (méthyl-triéthoxysilane), est ajouté à la solution A (en plus de TEOS et HCl 0,01 M) selon le pourcentage de fonctionnalisé désiré (%Me = $[\text{MTES}/(\text{MTES} + \text{TEOS})] \times 100\%$). Après obtention du sol, atomisation et séchage, la

poudre est calcinée à l'air à la température de 250°C pendant 8 heures (rampe de température : 1°C/min).

3.1.3. Imprégnation d'un solide aérosol

Une solution de nitrate de gallium est préparée par ajout de 500 µL de HCl 0,02 M puis d'1 mL d'éthanol absolu à $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,025 g ; Si/Ga = 37). Dans un berlin de 10 mL, 150 mg d'un solide aérosol à base de silice est imprégné de la solution de nitrate de gallium. Pour ce faire, la solution est déposée goutte à goutte sur le solide jusqu'à épuisement de cette dernière. Le catalyseur est ensuite séché à l'étuve à 65°C pendant deux heures, puis calciné à l'air à 550°C pendant 5 heures.

3.2. Conversion du glycérol en solketal

3.2.1. Tests catalytiques

Les tests catalytiques sont réalisés dans un ballon de 10 mL en ajoutant au glycérol (10 mmol ; 0,92 g), 10 mg de catalyseur et de l'acétone (40 mmol ; 2,3 g). Le mélange est agité (800 rpm) à 50°C en utilisant un réfrigérant. Au temps de réaction sélectionné, la solution est refroidie jusqu'à température ambiante. De l'éthanol absolu (3 mL) est ajouté pour homogénéiser le milieu réactionnel. Le catalyseur est séparé du mélange par centrifugation et ce dernier est évaporé à 50 mbar pendant 10 minutes. Une analyse par NMR ^1H (solvant : DMSO- d_6) permet de calculer le rendement et la sélectivité. Les spectres NMR ^1H du glycérol, du solketal et d'un mélange glycérol/solketal dans DMSO- d_6 sont présentés aux Figure 21, Figure 22 et Figure 23, respectivement.

3.2.2. Tests de recyclage

Les tests de recyclage sont réalisés en suivant la procédure décrite au point 3.2.1. avec quelques modifications et étapes supplémentaires. Tout d'abord, les quantités de réactifs et de catalyseur sont adaptées en tenant compte des pertes qui seront occasionnées par les différents cycles : 13,9 g (0,240 mol) d'acétone sont ajoutés à 5,5 g (0,060 mol) de glycérol et 60 mg de catalyseur. Après deux heures de réaction à la température de 50°C (800 rpm), le catalyseur est séparé du milieu réactionnel par centrifugation, est lavé à l'éthanol absolu (3 x 10 mL) et soniqué (10 min). Le catalyseur est ensuite calciné à l'air à 500°C pendant 2 heures (rampe de température : 1°C/min). Cinq cycles de recyclage sont effectués.

3.2.3. Tests de relargage

Les tests de relargage sont effectués en suivant la procédure décrite au point 3.2.1. avec quelques modifications. Après 1 heure de réaction, le catalyseur est séparé du milieu réactionnel par filtration chaude (50°C). On laisse ensuite le filtrat réagir pendant 5 heures supplémentaires. Le milieu réactionnel est analysé par NMR ^1H après 1 et 6 heures de réaction (solvant : DMSO-d₆).

3.3. Caractérisation des catalyseurs

La microscopie électronique à transmission a été effectuée sur un microscope Philips Tecnai 10 opérant à 80 kV. Les physisorptions d'azote ont été effectuées à 77 K avec un appareil Micrometrics Tristar 3000. Avant l'analyse, les échantillons ont été dégazés à 150°C à la pression de 0,1 mbar. Les analyses par diffractions de rayons-X à bas angles ont été réalisées sur un diffractogramme PANalytical X'Pert en utilisant une radiation Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). La quantification du gallium a été réalisée grâce à un spectromètre ICP-OES Optima 8000.

L'environnement chimique du silicium a été étudié par NMR MAS du ^{29}Si à l'état solide. Ces spectres ont été enregistrés (à température ambiante) sur un spectromètre Bruker Avance-500 opérant à 11,7 T (99,3 MHz pour le ^{29}Si) en utilisant une sonde CP-MAS Bruker de 4 mm. Les solides ont été préparés dans un rotor en zirconium de 4 mm et ont été analysés à une fréquence de rotation s'élevant à 8000 Hz. Les spectres quantitatifs ont été réalisés grâce à un temps de relaxation de 300 s, une excitation de 3 μs (90°) et un temps d'acquisition s'élevant à 52 ms. Le traitement des données comprend la multiplication du FID (*Free Induction Decay*) par une exponentielle, un facteur *line broadening* s'élevant à 30 Hz, *zero-filling*, transformation de Fourier et corrections de phase et de ligne de base. L'échelle des déplacements chimiques a été calibrée à température ambiante en utilisant l'acide 3-(triméthylsilil)-1-propanesulfonique (DSS) comme référence (0 ppm).

Les analyses par spectroscopie de photoélectrons-X ont été effectuées sur un instrument ThermoFisher ESCALAB 250Xi. Ce spectromètre utilise une source de rayons-X Al $K\alpha$ monochromatique (1486,6 eV) et un analyseur hémisphérique travaillant à énergie constante. La résolution intrinsèque du spectromètre mesurée sur la ligne de Ag $3d_{5/2}$

s'élève à 0,47 eV. Les expériences ont été réalisées en utilisant un diamètre d'analyse de 300 μm . La neutralisation des charges a été effectuée avec un *flood gun* utilisant des électrons à faible énergie et des ions Ar^+ . La pression de base dans la chambre d'analyse était de $2 \cdot 10^{-8}$ Pa.

L'environnement chimique du gallium a été investigué par NMR du ^{71}Ga à l'état solide. Tout d'abord, les spectres en conditions statiques ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre Varian VNMRS-400 opérant à 9,4 T, en utilisant une sonde statique *wideline* de 5 mm. Les échantillons ont été préparés dans un tube en verre de 5 mm. Les spectres ont été enregistrés en utilisant une séquence Hahn echo avec les paramètres d'acquisition suivants : 0,05 s de temps de relaxation, une excitation de 1,0 μs (90°) et un temps d'acquisition de 1 ms. Le traitement des données comprend la multiplication du FID (*Free Induction Decay*) par un facteur *line broadening* s'élevant à 1000 Hz, *zero-filling*, transformation de Fourier et corrections de phase et de ligne de base. L'échelle des déplacements chimiques a été calibrée à température ambiante en utilisant $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ comme composé de référence (0 ppm).

Ensuite, les spectres NMR MAS du ^{71}Ga à l'état solide ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre Bruker Avance-500 opérant à 11,7 T en utilisant une sonde CP-MAS Bruker de 2,5 mm. Les solides ont été préparés dans un rotor en zirconium de 2,5 mm et ont été analysés avec une fréquence de rotation s'élevant à 20000 Hz. Les spectres ont été enregistrés avec une séquence Hahn echo et les paramètres d'acquisition suivants : un temps de relaxation de 0,05 s, une excitation de 2,4 μs (90°) et un temps d'acquisition s'élevant à 16 ms. Le traitement des données comprend la multiplication du FID (*Free Induction Decay*) par un facteur *line broadening* s'élevant à 700 Hz, *zero-filling*, transformation de Fourier et corrections de phase et de ligne de base. L'échelle des déplacements chimiques a été calibrée à température ambiante en utilisant $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ comme composé de référence (0 ppm).

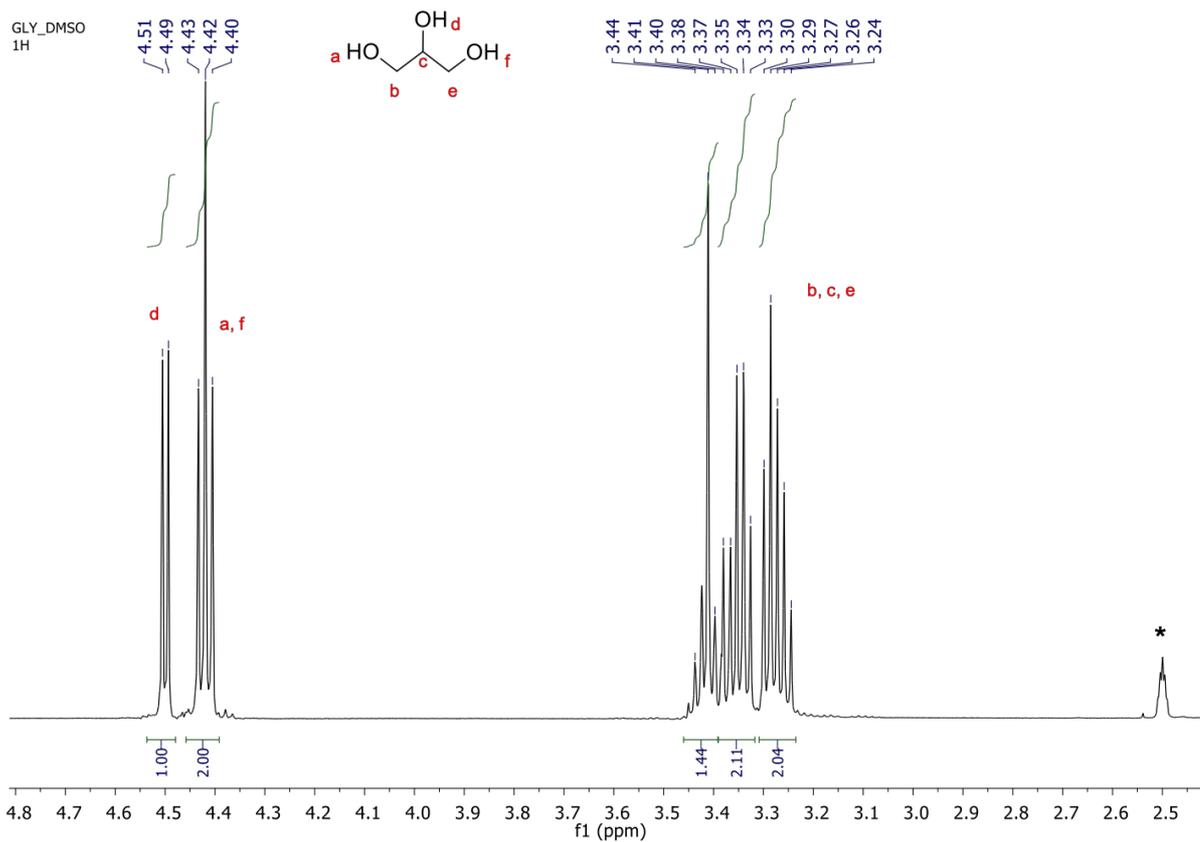


Figure 21 - spectre NMR ^1H du glycérol dans DMSO-d₆. L'astérisque correspond au signal du solvant.

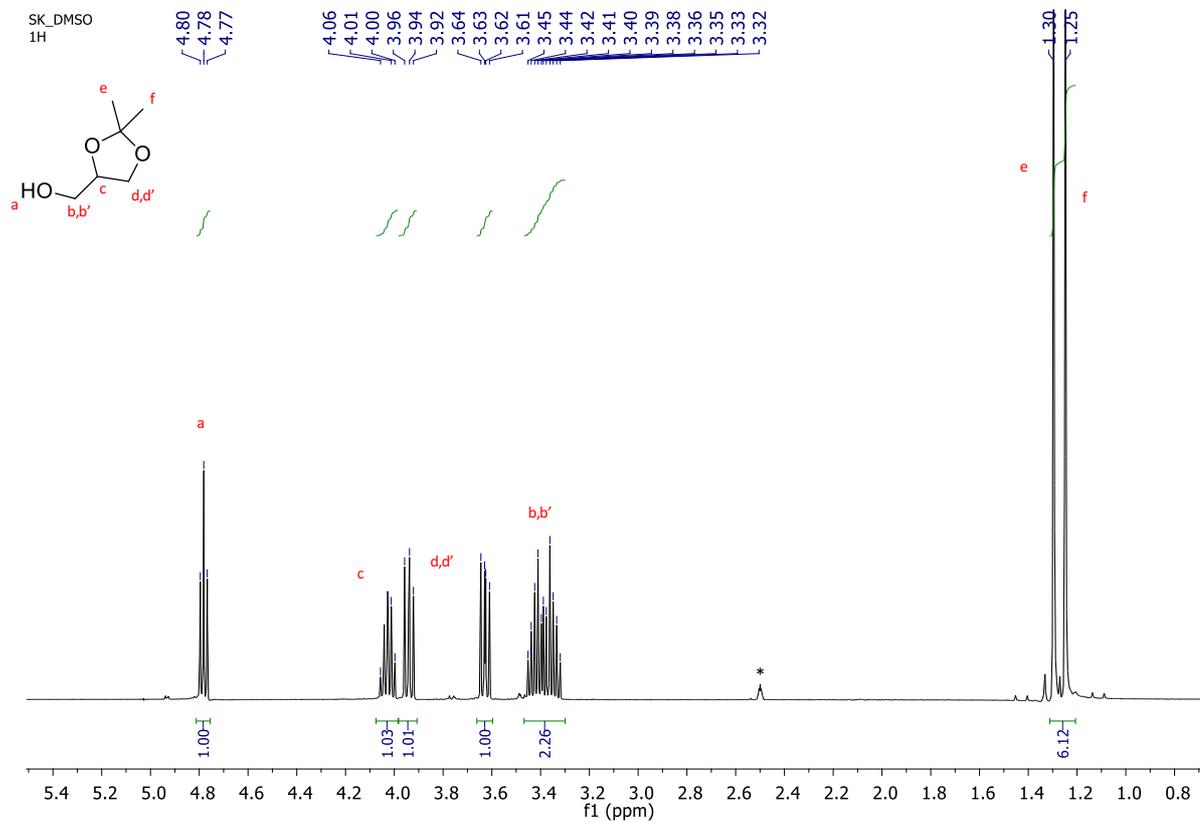


Figure 22 - spectre NMR ^1H du solketal dans DMSO-d₆. L'astérisque correspond au signal du solvant.

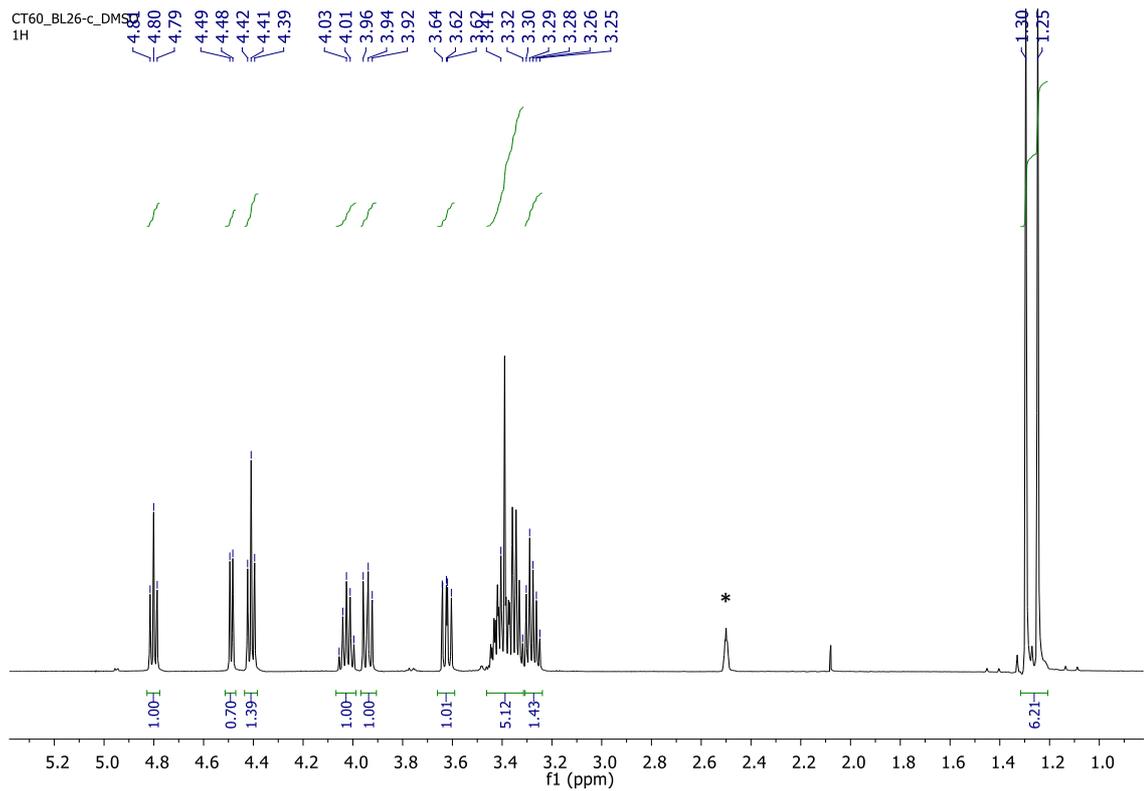


Figure 23 - exemple d'un spectre NMR ^1H d'un mélange glycérol/solketal. L'astérisque correspond au signal du solvant.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4. Résultats et discussions

Une étude préliminaire concernant les conditions de synthèse de nos matériaux (annexe I) nous a permis de sélectionner les conditions suivantes : (i) un temps de pré-hydrolyse des précurseurs inorganiques s'élevant à 40 minutes et (ii) un temps de solvataion des agents structurants s'élevant à 15 heures.

4.1. Mise au point du rapport Si/Ga

Les matériaux mésoporeux constitués de silice pure possèdent une faible acidité, ce qui limite leur application en catalyse hétérogène. Une possibilité pour contourner cette difficulté est d'incorporer, dans leur réseau silicaté, des hétéro-éléments comme le gallium via substitution isomorphique d'atomes de silicium. En effet, une telle insertion d'atomes de gallium permet de générer une combinaison de sites acides de Lewis et de Brønsted, dont la catalyse hétérogène peut tirer profit. L'acidité résultante peut être contrôlée en ajustant la quantité d'hétéro-éléments substituant isomorphiquement des atomes de silicium. Dans la littérature, le rapport molaire Si/M le plus couramment utilisé s'élève à 74.^{43,49,50} Un rapport molaire Si/Ga de 74 a donc été sélectionné, en combinaison avec deux rapports additionnels : Si/Ga de 37 et 148. L'influence des rapports Si/Ga sélectionnés sera investiguée sur les propriétés physico-chimiques et les performances catalytiques des solides résultants. Dans cette section, les matériaux seront notés « Ga-P123-x » où « P123 » correspond à l'agent structurant utilisé et « x » représente le rapport molaire Si/Ga. Il est important de noter la bonne reproductibilité des synthèses des matériaux. En effet, des solides synthétisés dans des conditions identiques montrent des propriétés physico-chimiques et des activités catalytiques très similaires entre elles.

Les matériaux Ga-P123-37, Ga-P123-74 et Ga-P123-148 ont été caractérisés par physisorption d'azote, diffraction de rayons-X (XRD), microscopie électronique à transmission (TEM), spectroscopie d'émission optique par plasma à couplage inductif (ICP-OES), spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ainsi que par résonance magnétique nucléaire (NMR) du ⁷¹Ga à l'état solide. Les propriétés morphologiques et texturales des solides ont tout d'abord été investiguées par microscopie électronique à transmission. Les micrographies TEM présentées à la Figure 24 montrent que les solides se présentent sous la forme de particules sphériques et poreuses (mésopores de 6-7 nm). La forme sphérique

des particules est la conséquence de la formation de gouttelettes aérosols desquelles le solvant s'évapore durant la synthèse. La porosité mise en évidence par les micrographies TEM est la conséquence, quant à elle, de l'ablation, via traitement thermique, des micelles de P123 utilisées comme agent structurant lors de la synthèse. Cette porosité semble être organisée en domaines lamellaires sur les couches les plus externes des particules et en une structure vermiculaire à leur cœur. La présence de domaines distincts au sein des particules pourrait être attribuée à une différence locale de la concentration en agents structurants et en solvant/co-solvant dans les gouttelettes aérosols. Le séchage des particules, étape durant laquelle les agents structurants s'auto-organisent, est très rapide (quelques secondes) et pourrait être sensiblement différente au cœur et sur les parties les plus externes des gouttelettes aérosol. Cela entraînerait l'apparition de mésophases différentes, et donc, l'apparition de porosités différentes dans le solide final.

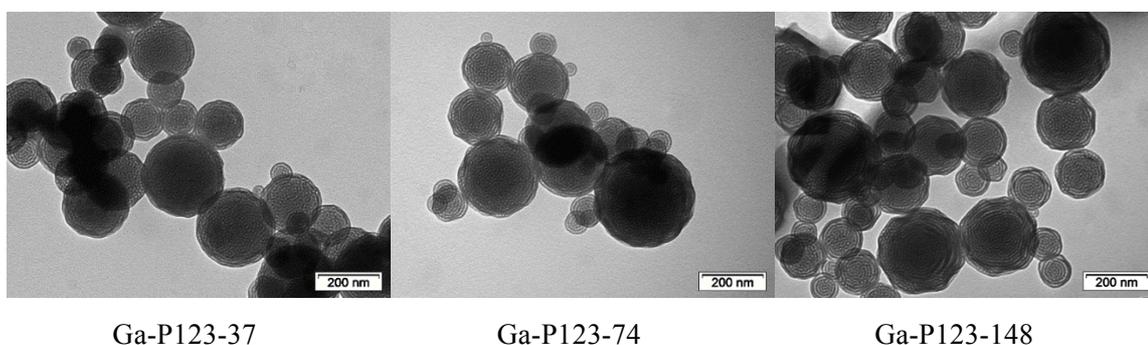


Figure 24 - micrographies TEM de Ga-P123-37, Ga-P123-74 et Ga-P123-148.

La physisorption d'azote à 77 K permet d'obtenir des isothermes d'adsorption-désorption desquels les propriétés texturales des matériaux peuvent être extraites. Chaque solide présente un isotherme de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux, selon IUPAC.⁵¹ Comme illustré par la Figure 25, une nette augmentation du volume de N₂ adsorbé, correspondant à la condensation capillaire dans les mésopores, a lieu à une pression relative supérieure à 0,6. Ce saut est irréversible car les isothermes présentent une boucle d'hystérèse, qui selon IUPAC, est représentée par une combinaison des types H1 et H2(b).⁵¹ La morphologie des hystérèses indiquerait que les solides possèdent une combinaison de pores tubulaires ouverts aux deux extrémités (comme SBA-15) et de pores plus désordonnés. Cette analyse met en évidence la présence de deux types de porosité, en accord avec les micrographies TEM. La méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller), appliquée à des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30 montre des surfaces spécifiques de l'ordre de 350 m²/g, quel que soit le rapport Si/Ga sélectionné. La méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda) appliquée aux branches d'adsorption des isothermes montre

des distributions étroites de taille de pores. Le centre de ces distributions peut être attribué au diamètre poreux moyen, qui est de l'ordre de 7,5 nm pour les trois solides. Le diamètre poreux moyen est en bon accord avec celui relevé par le biais des micrographies TEM.

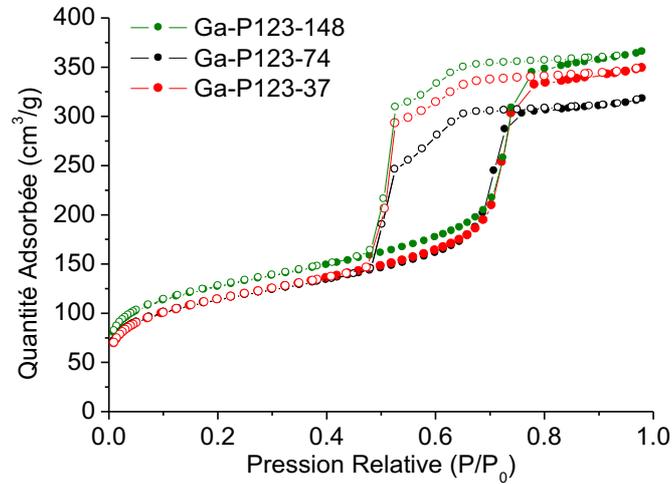


Figure 25 - isothermes d'adsorption-désorption et distribution des diamètres poreux de Ga-P123-37, Ga-P123-74 et Ga-P123-148.

Les analyses par diffraction de rayons-X à bas angles sont présentées à la Figure 26. Les diffractogrammes montrent la présence de deux contributions. La première contribution correspond au signal étroit centré à $2\theta = 1,0^\circ$, attribuée à la réflexion sur le plan d_{100} . La seconde contribution, d'intensité plus faible, correspond à la réflexion sur le plan d_{110} . Ces contributions sont les témoins de l'organisation à longue distance des solides.^{52,53}

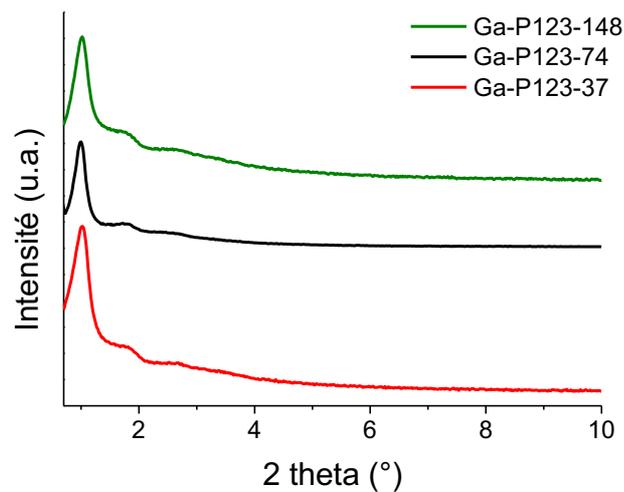


Figure 26 - diffractogrammes à bas angles de Ga-P123-37, Ga-P123-74 et Ga-P123-148.

La quantification du gallium par ICP-OES montre que les rapports Si/Ga sont en bon accord avec les rapports Si/Ga théoriques (Tableau 2). Les propriétés physico-chimiques extraites des analyses ci-dessus sont présentées au Tableau 2. Elles indiquent la similarité des solides en termes de surface spécifique, diamètre poreux moyen et distance inter-réticulaire.

Tableau 2 – propriétés physico-chimiques de Ga-P123-37, Ga-P123-74 et Ga-P123-148.

Nom	Surface Spécifique BET (m ² /g)	Diamètre poreux moyen BJH (nm)	d* (nm)	Si/Ga ICP-OES
Ga-P123-37	349	7,5	8,8	38
Ga-P123-74	350	7,0	8,8	79
Ga-P123-148	384	7,7	8,8	160

* $d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$, correspond à la distance inter-réticulaire.

Bien que l'ICP-OES permette de révéler la quantité de gallium présente dans nos solides, elle ne nous donne pas d'information concernant la coordination du gallium dans ces derniers. En effet, le gallium peut être inséré dans la structure des solides via substitution isomorphique d'atomes de silicium (gallium tétraédrique) mais il peut également se situer en dehors de la matrice de silice et se présenter, par exemple, sous forme d'oxyde de gallium (gallium octaédrique). Dans ce mémoire, l'environnement chimique du gallium a été investigué dans les solides Ga-P123-37, Ga-P123-74 et Ga-P123-148 par deux techniques : (i) spectroscopie de photoélectrons X et (ii) résonance magnétique nucléaire du ⁷¹Ga à l'état solide.

Tout d'abord, l'environnement chimique du gallium dans les solides Ga-P123-37, Ga-P123-74 et Ga-P123-148 a été investigué pour spectroscopie de photoélectrons X. Les résultats concernant le solide Ga-P123-148 ne sont pas présentés car la sensibilité de l'XPS ne nous permet pas d'obtenir des résultats significatifs, vu le faible rapport Si/Ga que présente ce matériau. L'oxyde de gallium (Ga₂O₃) a été choisi comme composé de référence. Un matériau supplémentaire a été synthétisé afin de simuler la présence de particules d'oxyde de gallium finement dispersées sur une surface de silice, on l'appellera « Ga-P123-imprégné ». Ce matériau a été synthétisé en imprégnant un matériau aérosol constitué de silice pure dans une solution de nitrate de gallium, en vue d'obtenir un rapport Si/Ga égal à 37. Le solide a été ensuite calciné à 550°C, pour permettre la formation d'oxyde de gallium. La procédure de synthèse est reportée au chapitre 3.

L'analyse XPS des niveaux 2p et 3d du gallium dans les solides Ga-P123-37, Ga-P123-74, Ga-P123-imprégné et Ga₂O₃ n'a pas permis de différencier significativement les contributions énergétiques leur étant associées. Néanmoins, l'étude menée par Bourque et al. portant sur la détermination par XPS de l'état chimique du gallium moléculaire, nous a encouragé à poursuivre nos investigations. En effet, cette étude montre que, à l'aide d'un graphe Wagner, il est possible de différencier l'état chimique du gallium dans des complexes gallium-cryptand[2.2.2] comme [Ga₃Cl₄(crypt-222)][GaCl₄], [GaCl₂(crypt-222)][OTf]₂ et [Ga₂I₂(crypt-222)][GaI₄]_{1,75}[OTf]_{0,25}.⁵⁴ D'autre part, Collard et al. ont montré qu'il est possible de différencier, à l'aide du graphe Wagner, des contributions attribuées à : (i) du zinc substituant isomorphiquement des atomes de silicium et (ii) du zinc extra-structure, et ce, au sein d'un même échantillon de Zn-MCM-41.⁵⁰

Le graphe Wagner présenté à la Figure 27 montre l'énergie cinétique des électrons Auger (transition LMM) en fonction de l'énergie de liaison des photoélectrons 3d_{5/2}, pour les solides Ga-P123-37, Ga-P123-74, Ga-P123-imprégné et Ga₂O₃. De manière à avoir une meilleure compréhension des contributions observées, le paramètre Auger modifié α' et le paramètre de Wagner A ont également été considérés (les équations associées sont reprises à l'annexe III, au point 6. Sur le graphe Wagner, les paramètres Auger sont représentés par les lignes de pente 1 et le paramètre Wagner, identique pour chaque solide analysé, est représenté par la ligne de pente 3. La valeur du paramètre Auger modifié ne dépend pas seulement de l'étage d'oxydation de l'élément analysé mais d'un ensemble de paramètres comme sa richesse électronique de valence, la taille des particules ou encore la nature des ligands, ce qui rend son utilisation particulièrement intéressante pour sonder l'environnement chimique du gallium dans nos solides.^{54,55} Tout d'abord, on remarque que le gallium dans Ga₂O₃ possède le paramètre Auger le plus élevé. Le paramètre Auger du solide Ga-P123-imprégné s'élève quant à lui, à 1081,9 et peut être attribué à la présence de nanoparticules d'oxyde de gallium finement dispersées sur une surface de silice. La proximité des contributions énergétiques associées aux solides Ga-P123-37 et Ga-P123-74 ne nous permet pas de différencier l'environnement chimique du gallium dans ces solides. Néanmoins, le paramètre Auger leur étant associé est clairement distinct de celui associé au solide Ga-P123-imprégné. Ce paramètre Auger pourrait donc être attribué à du gallium tétraédrique, par analogie avec le travail réalisé par Collard et al. L'analyse du graphe Wagner permet donc de suggérer la présence de gallium inséré dans la matrice des solides Ga-P123-37 et Ga-P123-74.

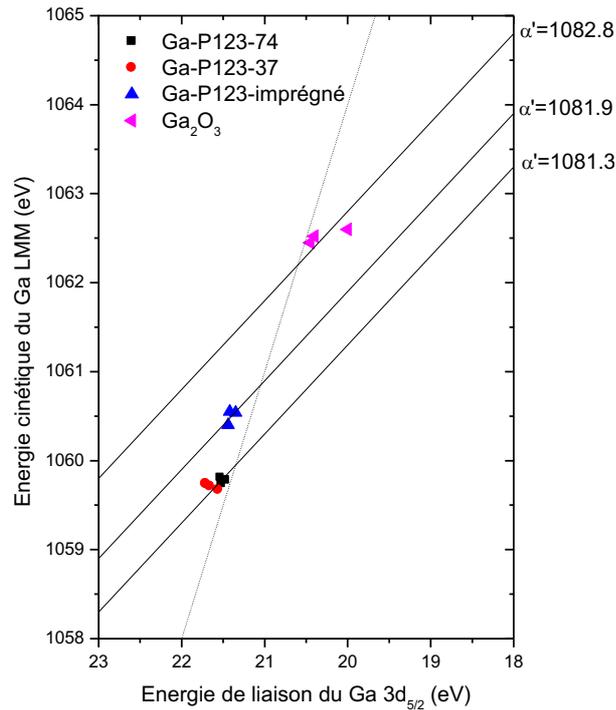


Figure 27 – graphe Wagner présentant les composés Ga_2O_3 , Ga-P123-imprégné, Ga-P123-37 et Ga-P123-74.

Afin de continuer à investiguer l'environnement chimique du gallium dans nos matériaux, ces derniers ont été analysés par résonance magnétique nucléaire du gallium à l'état solide. Le gallium possède deux isotopes actifs en NMR, ^{69}Ga et ^{71}Ga , possédant tous les deux un spin nucléaire égal à $3/2$. Dû à la nature quadrupolaire de ces noyaux, les bandes NMR associées sont très larges. Dans ce mémoire, le noyau ^{71}Ga a été sélectionné pour son moment quadrupolaire plus faible et sa sensibilité absolue légèrement plus élevée que ^{69}Ga .⁵⁶ De plus, la détermination de l'état chimique du gallium dans nos matériaux est un vrai challenge car la quantité de gallium y est faible (environ un pourcent en poids) et le gallium se situe dans un environnement amorphe. Dans un premier temps, des expériences NMR du ^{71}Ga à l'état solide ont été réalisées en conditions statiques. En effet, dans des Sn-silicates aérosols, ces conditions ont permis de différencier des contributions attribuées à de l'étain inséré dans la matrice des solides ou à de l'oxyde d'étain.⁵⁷ Les spectres NMR du ^{71}Ga enregistrés en conditions statiques (champ magnétique de 9,4 T) montrent que l'aire des signaux augmente proportionnellement avec la quantité de gallium présente dans les échantillons (Figure 28). Néanmoins, la largeur des signaux (environ 2000 ppm) ne permet pas de différencier l'environnement chimique du gallium dans les échantillons.

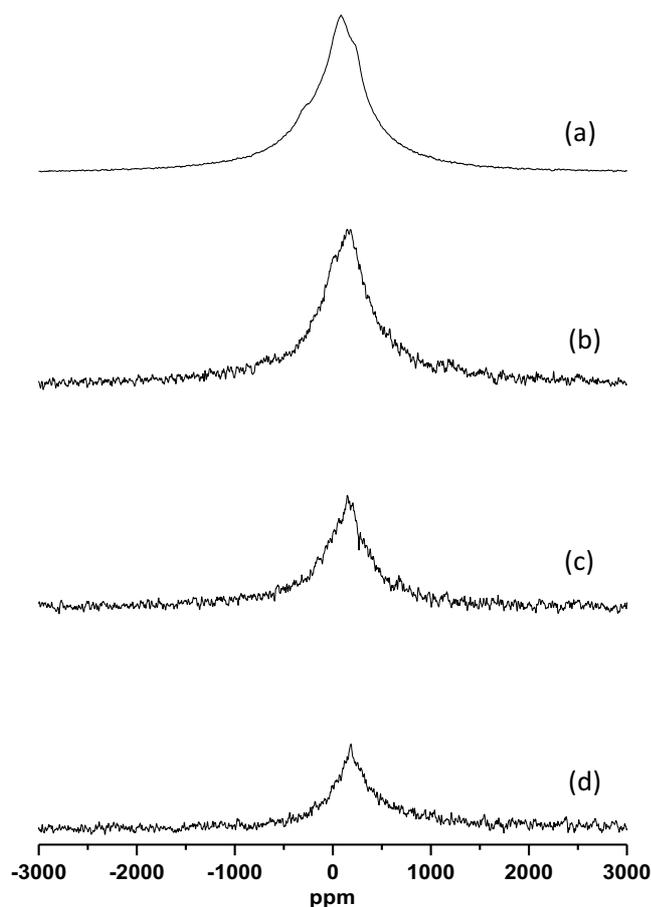


Figure 28 - spectres NMR du ^{71}Ga en conditions statiques de (a) Ga_2O_3 , (b) Ga-P123-37 , (c) Ga-P123-74 et (d) Ga-P123-148 .

Afin d'obtenir des informations plus précises concernant la coordination du gallium, des expériences préliminaires réalisées avec un angle magique de $54,74^\circ$ (MAS) dans un champ magnétique de 11,7 T, ont été entreprises en vue de réduire la largeur des signaux. La Figure 29 montre les spectres NMR à l'état solide du nitrate de gallium (composé de référence), de l'oxyde de gallium et de Ga-P123-37 . L'analyse NMR de l'oxyde de gallium montre la présence d'un signal centré à 0 ppm par rapport à la référence. Dans la littérature, le déplacement chimique du gallium octaédrique hydraté s'élève également à 0 ppm.⁵⁸ La simulation d'un spectre NMR MAS de l'oxyde de gallium où on considère uniquement une contribution venant d'un site de gallium octaédrique est présentée à la Figure 30. Les paramètres NMR utilisés sont ceux calculés par Massiot et al. : le déplacement isotropique $\delta_{iso} = 40$ ppm, la constante de couplage quadrupolaire $C_Q = 8,3$ MHz et le paramètre d'asymétrie $\eta_Q = 0,08$.⁵⁶ L'utilisation d'un seul site de gallium octaédrique permet de construire la simulation de Ga_2O_3 qui est en bon accord avec notre spectre expérimental. L'analyse NMR du solide Ga-P123-37 montre un signal présentant deux

contributions centrées à 0 ppm et 140 ppm par rapport à la référence. Cette dernière contribution (140 ppm) a déjà été observée pour d'autres gallo-silicates et est attribuée, dans la littérature, à du gallium tétra-coordonné.^{59,60} Néanmoins, le signal montre également la présence d'une seconde contribution centrée à 0 ppm, pouvant être associée à la présence d'oxyde de gallium (coordination octaédrique). La simulation NMR représentant la combinaison de gallium tétraédrique et octaédrique, correspond bien au spectre NMR de Ga-P123-37 (Figure 30). Les analyses NMR des matériaux suggèrent donc la présence de gallium tétraédrique et octaédrique au sein de Ga-P123-37, ce qui laisse suggérer que ce métal a été partiellement incorporé dans la matrice du matériau. Des observations similaires ont déjà été reportées dans la littérature dans le cas du Zn-MCM-41 et de matériaux Sn-silicates aérosols présentant un rapport Si/M supérieur à 74.^{50,43} Néanmoins, les observations tirées de cette étude préliminaire doivent être appuyées par des mesures supplémentaires.

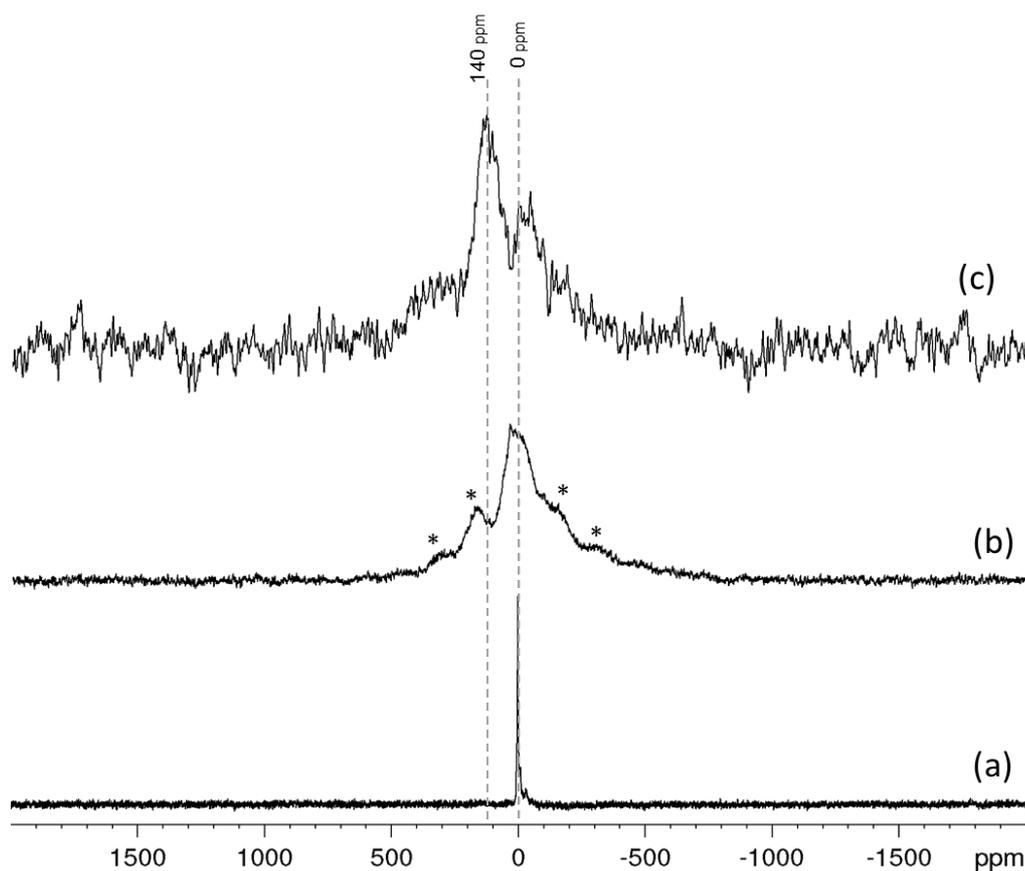


Figure 29 - spectres NMR MAS du ^{71}Ga dans (a) $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, (b) Ga_2O_3 et (c) Ga-P123-37. Les astérisques correspondent aux bandes de rotation.

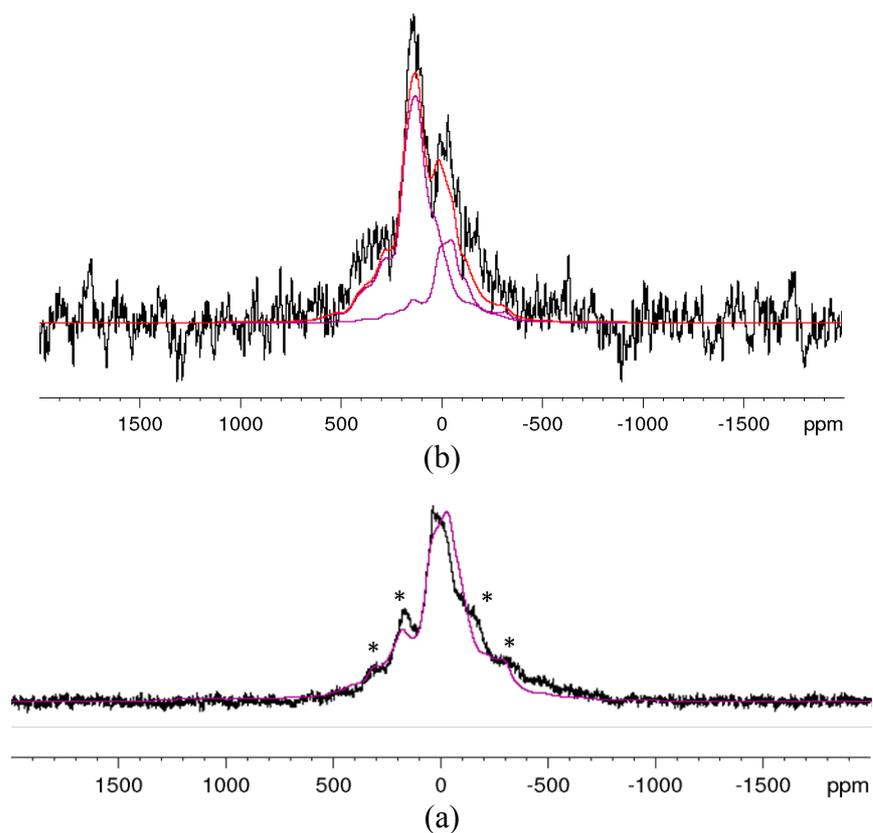


Figure 30 – superpositions des spectres et simulations NMR de (a) Ga_2O_3 et (b) $Ga-P123-37$. Les astérisques correspondent aux bandes de rotation.

Les solides présentés ci-dessus montrent des caractéristiques favorables pour leur application en catalyse hétérogène : grande surface spécifique, distribution étroite du diamètre poreux ainsi que des rapports Si/Ga en bon accord avec les ratios théoriques. Les résultats des tests catalytiques pour la réaction de conversion du glycérol en solketal sont reportés au Tableau 3. Les activités de nos catalyseurs sont comparées en termes de TON car ces derniers ne présentent pas les mêmes rapports Si/Ga. A l'annexe I, un temps réactionnel de deux heures a été choisi pour comparer les catalyseurs. En effet, l'étude cinétique a montré que ce temps représentait le meilleur compromis pour se trouver loin du plateau tout en atteignant des rendements en solketal supérieurs à 10%. Pour vérifier la reproductibilité des tests catalytiques, plusieurs solides ont été testés trois fois dans des conditions de réaction identiques. L'erreur mesurée sur le rendement en solketal est de +/- 1%, montrant la bonne reproductibilité des tests présentés.

Tout d'abord, l'analyse des rendements indique que ces derniers n'évoluent pas proportionnellement avec la quantité de gallium présente dans les échantillons. Plus particulièrement, on remarque des rendements très similaires lorsque des rapports Si/Ga

de 37 et 74 sont utilisés (comparer les entrées 1 et 2, Tableau 3). Cette similarité en termes de rendements pourrait s'expliquer par la présence de gallium octaédrique (en plus du gallium tétraédrique) dans le solide Ga-P123-37, comme nous le révèle la NMR MAS du ^{71}Ga à l'état solide. En effet, l'oxyde de gallium n'est pas actif dans notre réaction cible, comme nous le montre le Tableau 3, ce qui pourrait expliquer le TON associé à ce matériau. Concernant le catalyseur Ga-P123-148, sa faible activité pourrait être attribuée à son faible rapport Si/Ga, qui ne permettrait plus une conversion efficace du glycérol en solketal. Bien que la dispersion des sites actifs au sein du catalyseur soit un paramètre contribuant à améliorer son activité, un nombre suffisant de sites actifs s'avère être également un paramètre à ne pas outrepasser. Finalement, le meilleur TON est attribué au solide Ga-P123-74, c'est-à-dire lorsqu'un rapport molaire Si/Ga de 74 est utilisé. En comparaison avec le catalyseur XS-Ga-MCM-41, ce catalyseur montre des performances prometteuses (comparer les entrées 5 et 6, Tableau 3). En effet, dans les conditions reportées dans la littérature, le XS-Ga-MCM-41 présente un TON de 361 alors que notre catalyseur Ga-P123-74 présente un TON de 596.⁴² Un rapport Si/Ga s'élevant à 74 a donc été sélectionné pour poursuivre nos investigations.

Tableau 3 - résultats catalytiques de Ga-P123-37, Ga-P123-74, Ga-P123-148, Ga_2O_3 et XS-Ga-MCM-41.

Entrée	Nom	Si/Ga	Rendement (%)	Sélectivité (%)	TON
1	Ga-P123-37	38	30	85	721
2	Ga-P123-74	79	28	85	1353
3	Ga-P123-148	160	10	79	974
4	Ga_2O_3	-	0	-	0
5	XS-Ga-MCM-41*	44	31	99	361
6	Ga-P123-74*	79	25	95	596

* Conditions de réaction : 6h, 80°C, 25 mg de catalyseur, glycérol (0,01 mol), acétone (0,01 mol), tert-butanol (0,02 mol).⁴²

Bien que l'activité d'un catalyseur hétérogène soit un paramètre important, la possibilité d'utiliser le catalyseur de manière consécutive n'est pas à négliger. Des tests de recyclage pour le catalyseur montrant la meilleure activité (Ga-P123-74) sont présentés à la Figure 31. Afin de tester la réutilisabilité de notre catalyseur, ce dernier a été utilisé dans cinq tests catalytiques consécutifs, entre lesquels une réactivation du catalyseur a été réalisée par lavage à l'éthanol et par une calcination à 500°C pendant deux heures. Les tests de recyclage montrent que le catalyseur maintient une bonne sélectivité au cours des cinq

cycles. L'activité catalytique, quant à elle, est maintenue pour deux cycles après lesquels une diminution suivie d'une stabilisation sont observés. La diminution d'activité du catalyseur Ga-P123-74 pourrait être attribuée à un changement de coordination du gallium, qui rendrait ce dernier moins actif pour notre réaction cible. Afin d'investiguer cette piste, des analyses de NMR du ^{71}Ga à l'état solide pourraient être envisagées.

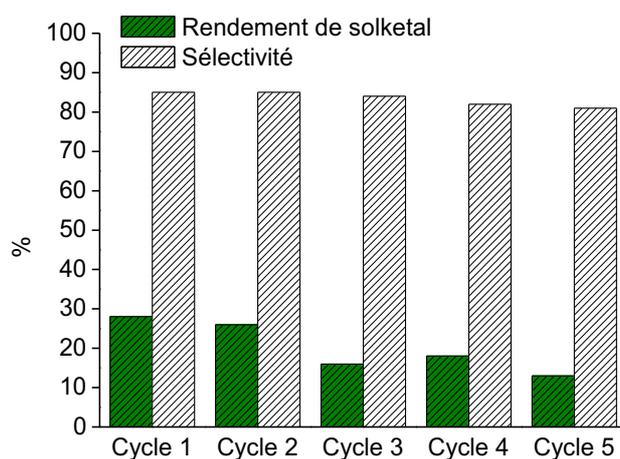


Figure 31 - test de recyclage pour le catalyseur Ga-P123-74.

Afin d'investiguer la stabilité du solide Ga-P123-74 dans les conditions de réaction utilisées pour les tests catalytiques usuels, un test de filtration chaude a été réalisé. Pour se faire, le rendement de solketal a été mesuré après une heure de réaction. Le catalyseur a ensuite été séparé du milieu réactionnel par filtration chaude (50°C) et le filtrat a finalement été agité à 50°C pour cinq heures supplémentaires. La Figure 32 montre que le rendement de solketal reste inchangé après les cinq heures supplémentaires de réaction. Un test catalytique en présence de Ga-P123-74, montre quant à lui, un rendement de 46% après six heures de réaction. Ce test met donc en évidence l'absence de relargage des sites actifs ainsi que l'hétérogénéité de notre catalyseur.

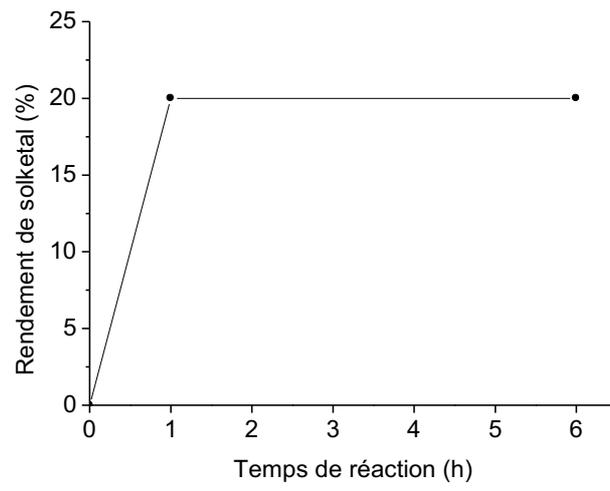


Figure 32 - test de filtration chaude pour le catalyseur Ga-P123-74.

4.2. Mise au point de la balance hydrophile-hydrophobe de la surface catalytique

L'activité d'un catalyseur hétérogène dépend d'un ensemble de paramètres comme : la surface spécifique, le nombre de sites actifs accessibles ou encore, la diffusion des réactifs vers les sites actifs et des produits vers le milieu extérieur.²⁰ De manière à augmenter l'activité d'un catalyseur hétérogène, un paramètre généralement sous-estimé est la mise au point des propriétés hydrophiles-hydrophobes de sa surface. En effet, il a déjà été montré que la mise au point de cette balance pouvait augmenter l'activité d'un catalyseur hétérogène.⁶¹ C'est dans ce but qu'une série de gallo-silicates (Si/Ga = 74) fonctionnalisés à l'aide de groupements méthyles ont été synthétisés via l'approche de co-synthèse exploitée dans le procédé aérosol. L'influence de deux agents structurants (Pluronic P123 et F127) sur les propriétés physico-chimiques et l'activité catalytique des matériaux a également été étudiée. Deux séries de quatre matériaux ont donc été synthétisés ; on les notera « Ga-P123-x » et « Ga-F127-x », avec « x » le pourcentage de méthylation ($x = [\text{MTES} / (\text{MTES} + \text{TEOS})] \times 100\%$). Les conditions de synthèse sont reprises au Tableau 4.

Tableau 4 - conditions de synthèse des solides Ga-P123-x et Ga-F127-x.

Nom	Si/Ga théor.	Agent structurant	% Me
Ga-P123	74	P123	-
Ga-P123-5%	74	P123	5
Ga-P123-10%	74	P123	10
Ga-P123-15%	74	P123	15
Ga-F127	74	F127	-
Ga-F127-5%	74	F127	5
Ga-F127-10%	74	F127	10
Ga-F127-15%	74	F127	15

Afin de révéler la porosité de nos solides, les agents structurants doivent être éliminés, et ce, sans altérer la fonctionnalisation des matériaux (si cette dernière est présente). En effet, l'étude menée par Vivian et al. sur un matériau aérosol similaire à ceux présentés dans ce mémoire, montre que la température de calcination a une influence sur le pourcentage de méthyles persistant après calcination.⁶¹ Après avoir testé différentes techniques pour éliminer la plus grande partie des agents structurants tout en préservant la plus grande

partie de la fonctionnalisation, Vivian et al. suggèrent que le meilleur compromis est représenté par une calcination à la température de 250°C pendant huit heures. C'est donc cette température de calcination qui a été choisie pour calciner les matériaux fonctionnalisés présentés dans ce mémoire.

Les matériaux présentés au Tableau 4 ont été caractérisés par physisorption d'azote, diffraction de rayons-X (XRD), microscopie électronique à transmission (TEM), résonance magnétique nucléaire (NMR) à l'état solide du ^{29}Si , ainsi que par spectroscopie d'émission optique par plasma à couplage inductif (ICP-OES). Tout d'abord, l'environnement chimique du silicium a été sondé par NMR MAS du ^{29}Si à l'état solide en excitation directe (Figure 33). Les spectres montrent la présence d'un signal centré à -100 ppm, pouvant être assigné aux contributions Q^n . Une déconvolution à l'aide de fonctions gaussiennes permet d'attribuer différentes contributions : Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$), Q^3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$) et Q^2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$) centrées à -111 ppm, -102 ppm et -94 ppm, respectivement. Les spectres NMR des matériaux fonctionnalisés montrent également la présence d'un signal d'intensité plus faible centré à -70 ppm, pouvant être assigné aux contributions T^3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3\text{Me}$) et T^2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2\text{MeOH}$). La présence de ces deux dernières contributions est une preuve que le méthyl-triéthoxysilane a bien été condensé dans la structure de silice. Les différents pourcentages de fonctionnalisation (% Me) des solides ont été calculés par la formule suivante : $\% \text{ Me} = T^n / \sum_n (T^n + Q^n)$. Chaque pourcentage de fonctionnalisation est proche du pourcentage théorique, traduisant une bonne incorporation du méthyl-triéthoxysilane dans le réseau de silice des matériaux fonctionnalisés, et ce, grâce au procédé aérosol. Les pourcentages de méthyles relevés avant et après calcination des matériaux montrent une faible perte de fonctionnalisation (1-3 %). D'autre part, l'analyse élémentaire d'un solide non-fonctionnalisé et calciné à 250°C a révélé un taux de carbone s'élevant à 1%, traduisant une bonne élimination des agents structurants à cette température de calcination. Ces analyses mettent en évidence l'efficacité de la calcination, c'est-à-dire permettant d'éliminer la majorité de l'agent structurant tout en préservant la majorité de la fonctionnalisation.

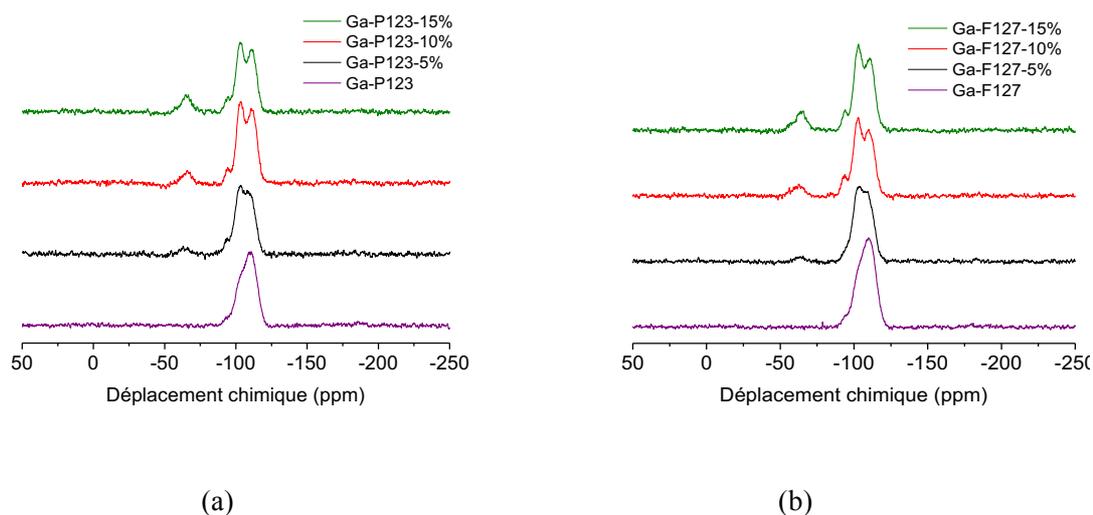


Figure 33 - spectres NMR MAS du ^{29}Si à l'état solide de (a) Ga-P123-x et (b) Ga-F127-x.

Les propriétés morphologiques et texturales des solides ont ensuite été investiguées par microscopie électronique à transmission. Les micrographies présentées à la Figure 34 montrent des particules sphériques et poreuses, comme observés dans la section précédente. Une déformation morphologique des couches les plus externes est observée avec l'augmentation du degré de fonctionnalisation, et ce, lorsque P123 est utilisé comme agent structurant. Au contraire, lorsque F127 est utilisé comme agent structurant, le degré de fonctionnalisation ne semble pas affecter la morphologie des solides. Les micelles de F127 seraient donc moins perturbées par la présence de méthyl-triéthoxysilane, ce qui laisserait suggérer que la déformation morphologique serait fonction de la balance hydrophile-hydrophobe de l'agent structurant. En effet, l'agent structurant P123 [(OPE) $_{20}$ -(OPP) $_{70}$ -(OPE) $_{20}$] possède un plus petit nombre de blocs hydrophiles que l'agent structurant F127 [(OPE) $_{100}$ -(OPP) $_{65}$ -(OPE) $_{100}$]. Une hypothèse serait donc que le groupement méthyle de MTES aurait une meilleure affinité pour les blocs hydrophobes de P123, que pour ceux de F127. Cela perturberait donc la formation des micelles de P123, et donc, la structure du solide résultant.

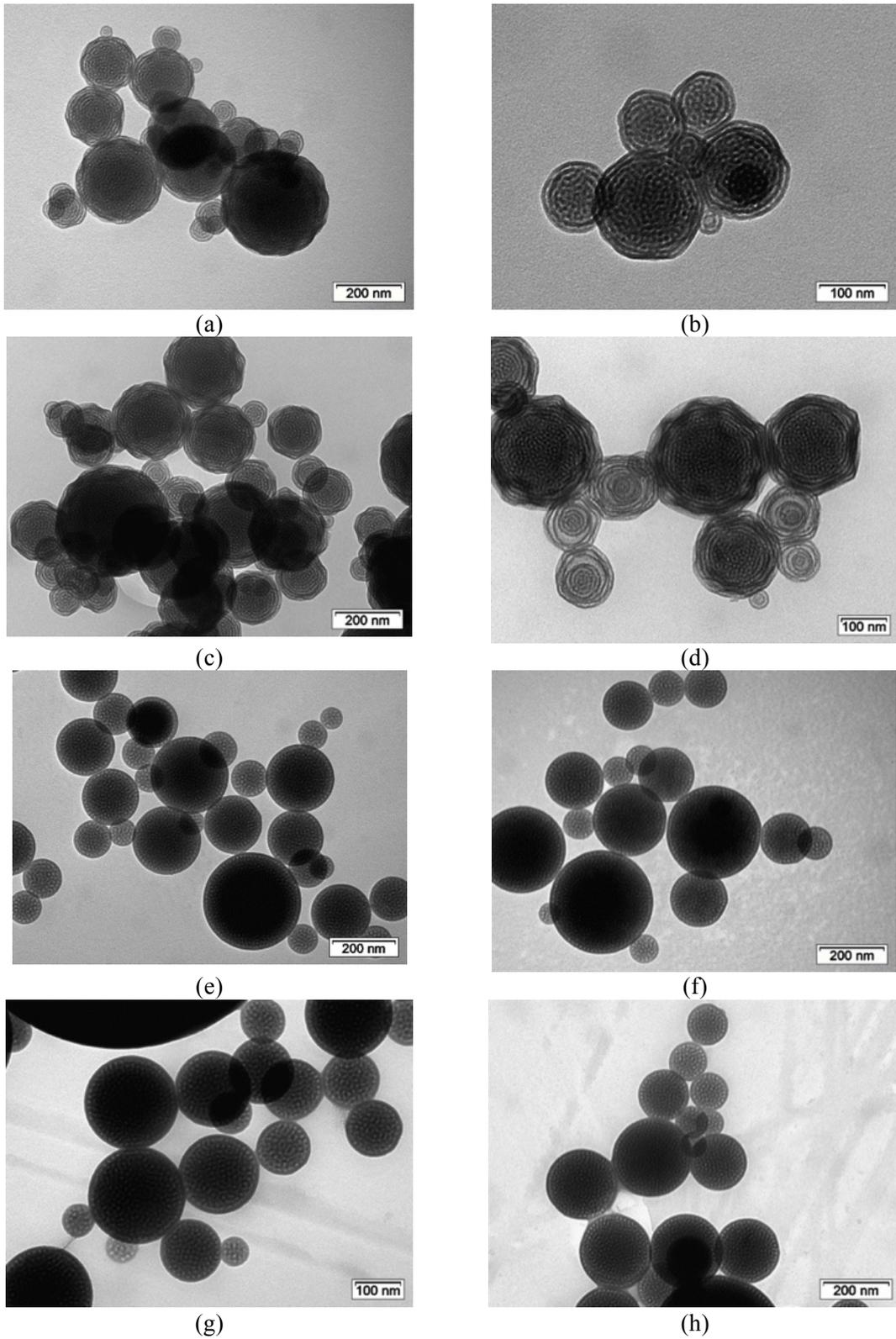


Figure 34 - images TEM de (a) Ga-P123; (b) Ga-P123-5%; (c) Ga-P123-10%; (d) Ga-P123-15%; (e) Ga-F127; (f) Ga-F127-5%; (g) Ga-F127-10%; (h) Ga-F127-15%.

Les distributions de taille des particules de Ga-P123 et Ga-F127 ont été élaborées grâce à des mesures TEM sur 350 particules (Figure 35). Les distributions de la taille des particules des solides fonctionnalisés ne sont pas présentées car elles sont semblables à celles des matériaux non-fonctionnalisés. Quel que soit l'agent structurant utilisé, les distributions sont relativement étroites et présentent peu de particules possédant des diamètres larges (plus de 1 μm). Le fit des distributions à l'aide d'une fonction gaussienne permet d'attribuer la taille moyenne des particules qui est de 112 nm pour le solide Ga-P123 et de 124 nm pour le solide Ga-F127.

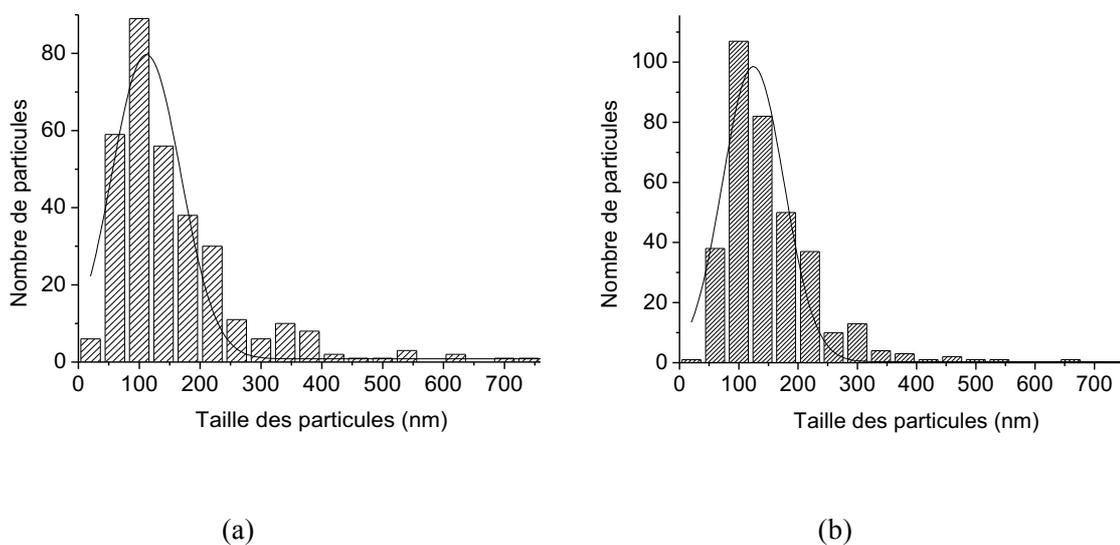
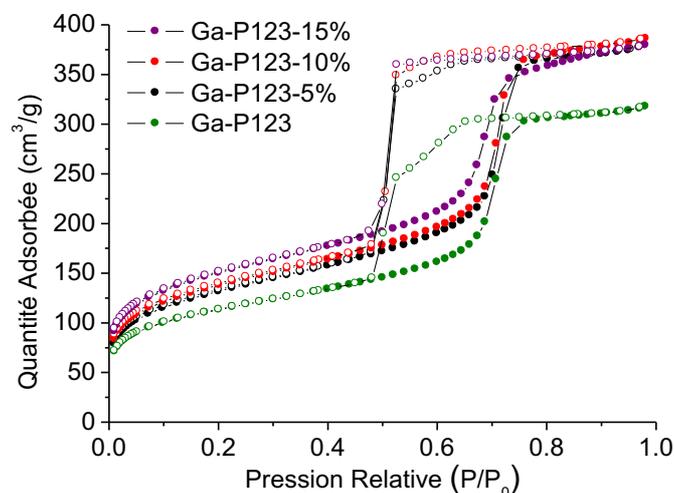


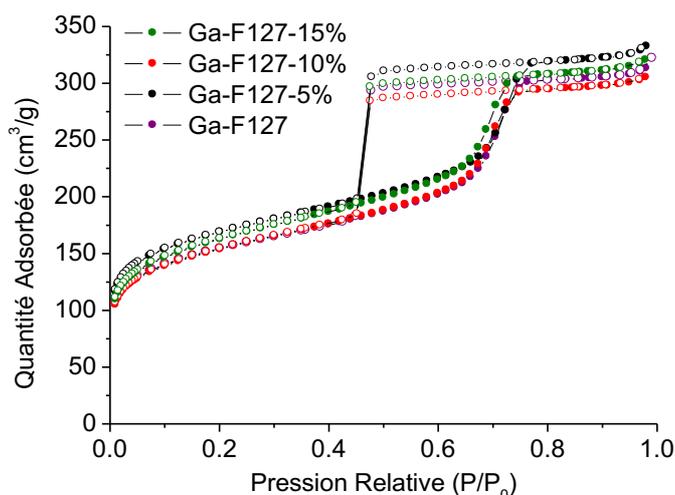
Figure 35 - distribution de taille des particules de (a) Ga-P123 et (b) Ga-F127.

Les propriétés texturales des solides ont également été investiguées par physisorption d'azote à température cryogénique (Figure 35). Chaque solide est caractérisé par un isotherme de type IV, reflétant leur caractère mésoporeux, selon IUPAC.⁵¹ Les matériaux synthétisés avec P123 comme agent structurant présentent une boucle d'hystérèse combinant les types H1 et H2(b) tandis que ceux synthétisés avec F127 présentent une boucle d'hystérèse de type H2(a), selon la classification IUPAC.⁵¹ Les hystérèses distinctes peuvent être associées à des morphologies distinctes de pores. Les propriétés texturales des solides fonctionnalisés et non fonctionnalisés sont, quant à elles semblables, aussi bien en termes de surface spécifique que de diamètre poreux moyen. L'analyse des isothermes de Ga-P123 et Ga-F127 grâce au « t-plot », révèle la présence de micropores pour les deux solides. Ces micropores seraient dû à l'interaction entre deux micelles, via les blocs hydrophiles (PEO) des copolymères. En particulier, les chaînes de PEO s'interpénétreraient dans les murs de silice, grâce à des interactions électrostatiques ou à

des ponts hydrogènes avec des oligomères de silice chargés positivement. Les micropores, révélés après calcination, seraient donc présents dans les murs de silice et pourraient interconnecter des cavités mésoporeuses.⁵²



(a)



(b)

Figure 36 – isothermes d'adsorption-désorption des solides (a) Ga-P123-x et (b) Ga-F127-x.

Des analyses par diffraction de rayons-X à bas angles ont également été réalisées. Les diffractogrammes (Figure 37) montrent la présence d'un pic étroit (associé à la réflexion sur le plan d_{100}) centré à $2\theta = 1,0^\circ$ pour les solides synthétisés avec P123. Pour les solides synthétisés avec F127 comme agent structurant, le pic attribué à la réflexion sur le plan d_{100} est centré à $0,9^\circ$. Les diffractogrammes montrent également la présence d'une seconde contribution de plus faible intensité, associée à la réflexion sur le plan d_{110} , traduisant une organisation à longue distance des solides.

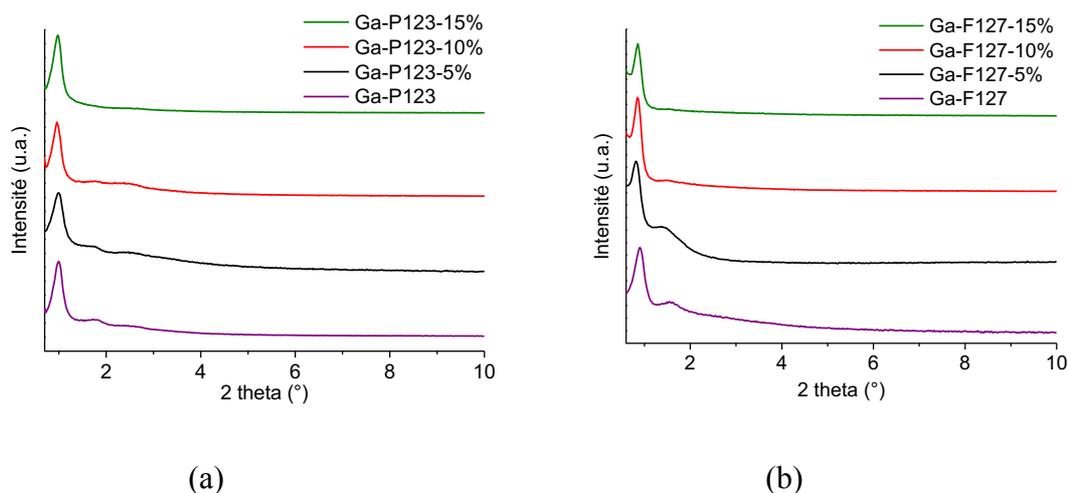


Figure 37 - diffractogrammes à bas angles de (a) Ga-P123-x et (b) Ga-F127-x

La quantité de gallium présente dans les échantillons a été révélée grâce à l'ICP-OES. Au Tableau 5, les quantités de gallium sont exprimées en millimoles de gallium par gramme de catalyseur et sont en bon accord avec les quantités théoriques ($\text{Si/Ga} = 74 ; 2,2 \text{ mmol/g}$), et ce, pour chacun des solides. Finalement, les propriétés physico-chimiques des solides présentés dans cette section sont reprises au Tableau 5.

Tableau 5 - propriétés physico-chimiques des solides Ga-P123-x et Ga-F127-x.

Nom	Surface Spécifique BET (m^2/g)	Diamètre poreux BJH (nm)	d^* (nm)	Ga ICP-OES (mmol/g)	%Me
Ga-P123	350	7,0	8,8	2,1	-
Ga-P123-5%	405	7,1	9,0	1,9	4
Ga-P123-10%	428	7,3	9,2	1,8	7
Ga-P123-15%	477	6,6	9,0	1,8	13
Ga-F127	457	7,3	9,8	2,1	-
Ga-F127-5%	502	7,5	10,8	1,8	3
Ga-F127-10%	457	6,9	10,5	1,9	8
Ga-F127-15%	494	6,8	10,3	1,9	14

* $d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$, correspond à la distance inter-réticulaire.

Les solides montrent des caractéristiques favorables pour leur application en catalyse hétérogène, à savoir, une grande surface spécifique, une distribution étroite des diamètres poreux ou encore, une quantité de gallium et un pourcentage de fonctionnalisation en bon accord avec la théorie. Les solides ont donc été testés pour la conversion du glycérol en solketal. Les résultats sont repris au Tableau 6. Si on s'intéresse aux matériaux non-fonctionnalisés, on remarque que le TON est plus élevé pour Ga-P123 que pour Ga-F127

(comparer les entrées 1 et 5). Cette différence d'activité catalytique est plutôt difficile à expliquer si on s'appuie sur les caractérisations qui sont présentées ci-dessus. En effet, le solide Ga-F127 possède une plus grande surface spécifique et une morphologie plus définie que Ga-P123. Afin d'investiguer cette différence d'activité catalytique, des mesures d'acidité pourraient être entreprises. En effet, le nombre de sites acides ainsi que la proportion relative des sites acides de Lewis et de Brønsted, pourraient aider à comprendre la différence d'activité catalytique entre ces solides.

Concernant les matériaux fonctionnalisés, on remarque un léger effet positif de la fonctionnalisation sur l'activité catalytique, essentiellement lorsque le pourcentage de méthyles s'élève à 5% et que F127 est utilisé comme agent structurant (comparer les entrées 6 et 7, Tableau 6). Les solides fonctionnalisés avec 10% et 15% de méthyles ne montrent pas d'augmentation significative de l'activité catalytique. Pour les solides synthétisés avec P123 comme agent structurant, l'activité catalytique diminue lorsque ces derniers sont fonctionnalisés à 10 et 15%. Cette diminution de l'activité catalytique pourrait être attribuée à la déformation morphologique mise en évidence par les micrographies TEM. Néanmoins, quel que soit l'agent structurant utilisé lors de la synthèse, la diminution de l'activité catalytique pourrait être due à la présence de groupements méthyles couvrant les sites actifs, qui ne jouerait donc plus leur rôle pour la catalyse. D'autre part, un pourcentage de fonctionnalisation s'élevant à 10 ou 15% pourrait entraver l'adsorption d'une partie des réactifs à proximité des sites actifs, dû à une quantité de groupements méthyles trop élevée. L'hydrophilicité/hydrophobicité relative de la surface des matériaux pourrait être estimée par des mesures d'adsorption d'eau et permettraient de confirmer cette hypothèse.

Afin de comparer nos catalyseurs de manière non-ambiguë, il est nécessaire de les calciner à des températures identiques. C'est pour cette raison que les solides Ga-P123 et Ga-F127 ont également été testés dans la réaction de conversion du glycérol en solketal après avoir été calcinés à la température de 250°C (comme les matériaux fonctionnalisés). Si nous comparons désormais nos catalyseurs calcinés aux mêmes températures, on remarque plus clairement l'effet de la fonctionnalisation. Effectivement, dans la série P123, le solide Ga-P123-5% montre un TON plus élevé que Ga-P123 (comparer les entrées 2 et 5, Tableau 6) ; cette différence n'avait pas été mise en évidence précédemment. Dans cette même série, les solides fonctionnalisés à l'aide de 10 ou 15% de méthyles montrent une légère diminution de leur activité catalytique. Les hypothèses suggérées ci-dessus pourraient

expliquer cette observation. Pour la série F127, on remarque toujours une amélioration significative du TON pour le solide Ga-F127-5% ; cette amélioration d'activité catalytique est d'autant plus marquée que ce dernier est comparé avec Ga-F127 calciné à 250°C (comparer les entrées 7 et 10, Tableau 6). On remarque également une augmentation de l'activité catalytique pour le solide Ga-F127-10%. Le solide Ga-F127-15%, quant à lui, ne montre pas d'amélioration de son activité, comme observé pour Ga-P123-15%. On remarque donc l'importance de comparer des catalyseurs calcinés à des températures identiques.

Tableau 6 - tests catalytiques de Ga-P123, Ga-F127 ainsi que de leurs homologues fonctionnalisés à 5, 10 et 15%.

Entrée	Nom	T _{calc.} (°C)	n _{Ga} (mmol/g)	R _{Solketal} (%)	S _{Solketal} (%)	TON
1	Ga-P123	550	2,0	28	84	1353
2	Ga-P123-5%	250	1,9	25	85	1326
3	Ga-P123-10%	250	1,8	18	82	1012
4	Ga-P123-15%	250	1,8	18	82	1000
5	Ga-P123	250	2,0	22	84	1063
6	Ga-F127	550	2,1	12	81	581
7	Ga-F127-5%	250	1,8	16	83	867
8	Ga-F127-10%	250	1,9	12	82	622
9	Ga-F127-15%	250	1,9	9	79	479
10	Ga-F127	250	2,1	10	81	484

Afin d'investiguer plus précisément l'influence de la présence de groupements méthyles à la surface des solides, une étude cinétique en présence de Ga-P123, Ga-F127 et de leurs homologues fonctionnalisés à 5% est présentée à la Figure 38 (tous les catalyseurs ont été calcinés à 250°C). L'étude montre que, quel que soit le catalyseur considéré, le TON augmente rapidement pendant les huit premières heures de réaction, après lesquelles une telle évolution du TON n'est plus observée, suggérant que la réaction approche les conditions d'équilibre. Remarquons que les conditions d'équilibre semblent être différentes lorsque Ga-F127/P123 ou Ga-F127/P123-5% catalysent la réaction. Cela pourrait être attribué à un effet local de concentration à la surface des catalyseurs. Quel que soit le temps de réaction sélectionné, les catalyseurs fonctionnalisés montrent un meilleur TON que les matériaux non-fonctionnalisés, signe de leur activité catalytique supérieure. En particulier, la différence d'activité catalytique est la plus marquée au début

de la cinétique. L'analyse des résultats catalytiques montre donc l'importance de la fine mise au point de la balance hydrophile-hydrophobe de la surface catalytique.

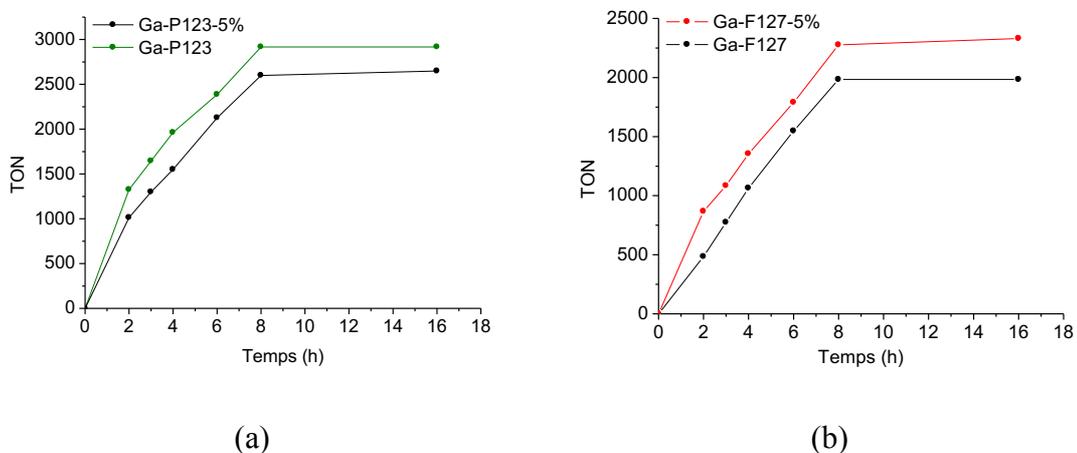


Figure 38 - cinétiques de l'acétalisation du glycérol en présence de (a) Ga-P123 et Ga-P123-5% (b) Ga-F127 et Ga-F127-5%. Tous les catalyseurs ont été calcinés à la température de 250°C.

Afin d'investiguer l'influence de la température de calcination du catalyseur sur le rendement de solketal, des tests catalytiques ont été réalisés après calcination de Ga-P123 à des températures allant de 250°C à 650°C. Les résultats sont présentés à la Figure 39 et montrent que le rendement en solketal augmente avec la température de calcination jusqu'à ce que celle-ci atteigne 550°C, après quoi une diminution du rendement en solketal est observée.

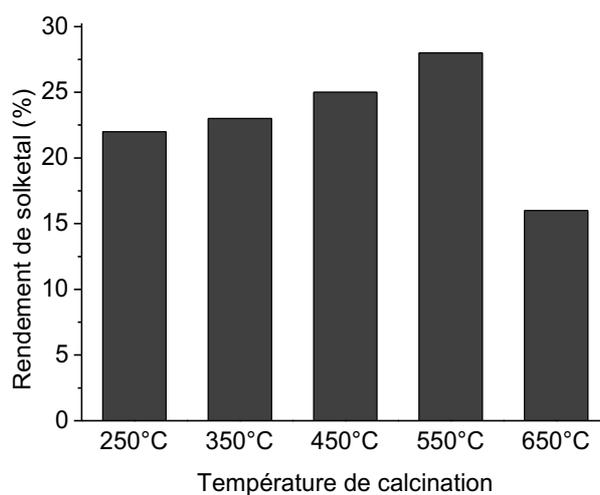


Figure 39 - influence de la température de calcination de Ga-P123-74 sur le rendement de solketal.

L'augmentation du rendement en solketal avec la température de calcination (jusqu'à 550°C) pourrait s'expliquer par une meilleure insertion du gallium dans le réseau de notre solide. Dans le cas de solides aérosols à base de silice et d'étain, il a déjà été montré que l'insertion de l'étain dans la structure des matériaux est favorisée lorsque ces derniers sont calcinés à 550°C, plutôt qu'à 250°C.⁶¹ Des mesures par NMR MAS du ⁷¹Ga nous permettraient de vérifier cette hypothèse. L'augmentation du rendement en solketal pourrait également s'expliquer par le changement de la balance hydrophile-hydrophobe de la surface catalytique. En effet, l'augmentation de la température de calcination s'accompagne d'une condensation grandissante des hydroxyles de surface, menant à une surface de plus en plus hydrophobe. Notre réaction cible étant limitée par l'eau, cette augmentation d'hydrophobicité pourrait contribuer à améliorer la conversion du glycérol en solketal. L'augmentation de la condensation des hydroxyles avec l'augmentation de la température de calcination peut être mise en évidence par des mesures quantitatives de NMR MAS du ²⁹Si à l'état solide. Les spectres NMR quantitatifs de Ga-P123 calciné à 250°C et 550°C sont présentés à la Figure 40. Le degré de condensation (${}^4\text{Q} / ({}^4\text{Q} + {}^3\text{Q} + {}^2\text{Q})$) est égal à 0,44 lorsque le solide est calciné à 250°C et à 0,63 lorsque celui-ci est calciné à 550°C, confirmant une condensation grandissante des hydroxyles avec l'augmentation de la température de calcination. L'analyse NMR permet donc de confirmer le changement de la balance hydrophile-hydrophobe du solide Ga-P123 avec l'augmentation de la température de calcination, entraînant un meilleur rendement de solketal lorsque le catalyseur est calciné à la température de 550°C.

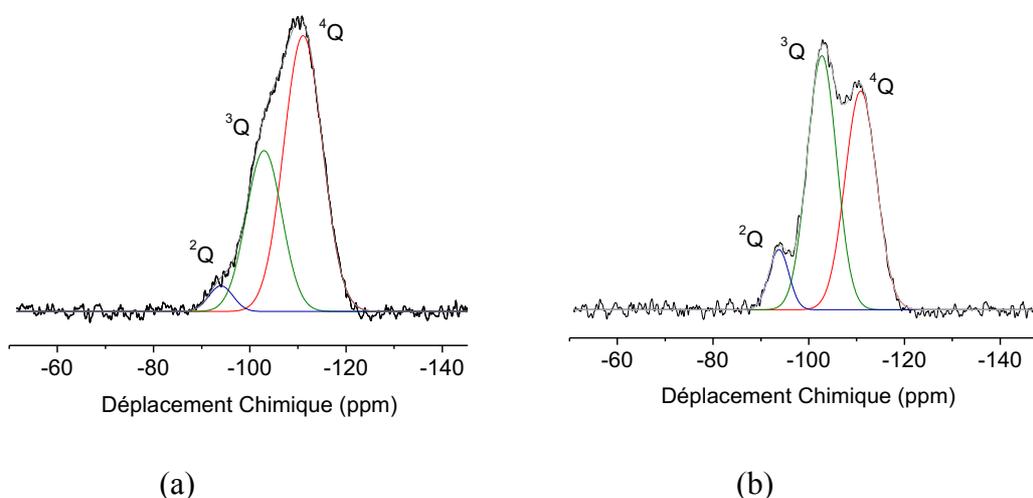


Figure 40 – NMR quantitatives du ²⁹Si à l'état solide de Ga-P123 calciné à (a) 550°C et (b) 250°C.

Néanmoins, après une calcination à la température de 650°C, l'activité catalytique du solide Ga-P123 diminue. Ce phénomène pourrait s'expliquer par un changement de coordination du gallium, qui rendrait le catalyseur moins actif pour notre réaction cible. Des analyses NMR MAS du ^{71}Ga à l'état solide permettraient d'appuyer cette hypothèse. La diminution d'activité catalytique pourrait également être attribuée à l'altération de la mésostructure du solide après une calcination à la température de 650°C. Une analyse par physisorption d'azote a été réalisée afin d'investiguer cette piste. La surface spécifique calculée par la méthode BET à des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30, est de 278 m²/g pour le solide Ga-P123 calciné à 650°C et de 350 m²/g lorsque ce dernier est calciné à la température de 550°C. Une température de calcination de 650°C induirait donc une diminution de la surface spécifique du matériau, ce qui pourrait, entre autres, expliquer la diminution d'activité catalytique lui étant associée.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

5. Conclusions et perspectives

Le premier objectif de ce mémoire était de mettre au point le rapport Si/Ga de nos catalyseurs, de manière à optimiser leur activité. Pour ce faire, trois solides avec des rapports Si/Ga de 37, 74 et 148 ont été synthétisés avec succès grâce au procédé aérosol assisté par la synthèse sol-gel. Ces solides ont ensuite été pleinement caractérisés, ce qui a permis de révéler leur morphologie sphérique, leur mésoporosité, leur grande surface spécifique ainsi que leur organisation à longue distance. Après confirmation de leurs rapports molaires Si/Ga de 37, 74 et 148, l'environnement chimique du gallium a été sondé par spectroscopie de photoélectrons X et par résonance magnétique nucléaire du ^{71}Ga à l'état solide. D'une part, la spectroscopie de photoélectrons X, et plus particulièrement, l'utilisation du graphe Wagner, a permis de suggérer qu'une partie du gallium était bien insérée dans la structure des solides. D'autre part, la NMR MAS ^{71}Ga a été utilisée pour l'étude préliminaire du solide possédant un rapport Si/Ga de 37. Cette étude a permis de mettre en évidence la présence de gallium substituant isomorphiquement des atomes de silice mais également, la présence d'oxyde de gallium au sein du catalyseur. Ensuite, les solides ont été testés pour la conversion du glycérol en solketal. Les résultats catalytiques ont pu être mis en parallèle avec la caractérisation des solides. Finalement, un rapport Si/Ga s'élevant à 74 a été sélectionné pour poursuivre nos investigations, le catalyseur associé présentant la meilleure activité.

Le second objectif de ce mémoire était de mettre au point les propriétés hydrophiles-hydrophobes de la surface de nos solides. Pour ce faire, des solides synthétisés en utilisant les agents structurants Pluronic P123 et F127, ont été fonctionnalisés par 5, 10 et 15% de méthyles, grâce à la méthode de co-synthèse exploitée dans le procédé aérosol. Tout d'abord, la NMR MAS du ^{29}Si à l'état solide a permis de confirmer la présence de groupements méthyles dans nos solides ainsi que leur pourcentage, en bon accord avec les pourcentages théoriques. La caractérisation des matériaux a permis de révéler leur morphologie sphérique, pouvant présenter des déformations qui dépendent de l'agent structurant utilisé ainsi que du degré de fonctionnalisation. Il a également été montré que les solides présentent de grandes surfaces spécifiques, des diamètres poreux associés à des structures mésoporeuses et une bonne organisation à longue distance. Les solides ont ensuite été testés pour la conversion du glycérol en solketal. L'importance de la fine mise au point de la balance hydrophile-hydrophobe de la surface catalytique a été mise en

évidence en comparant nos catalyseurs calcinés à des températures identiques. Il a alors été montré que la température de calcination avait une influence sur l'activité des catalyseurs. Ce phénomène a été attribué au changement de la balance hydrophile-hydrophobe du solide, grâce à des mesures par NMR MAS du ^{29}Si à l'état solide. Néanmoins, l'hypothèse que ce phénomène pourrait être attribué à un changement de coordination du gallium a également été émise.

Afin de continuer à investiguer les résultats catalytiques présentés dans ce mémoire, des caractérisations supplémentaires pourraient être entreprises. Tout d'abord, l'environnement chimique du gallium pourrait être investigué par NMR MAS du ^{71}Ga afin de mieux comprendre l'influence de la température de calcination sur l'activité catalytique. Des mesures d'acidité pourraient permettre de comprendre la différence d'activité catalytique entre les solides Ga-P123 et Ga-F127. Des mesures d'adsorption d'eau permettraient également de quantifier l'hydrophilicité/hydrophobicité relative des matériaux fonctionnalisés. Pour continuer à investiguer l'influence des propriétés hydrophiles-hydrophobes de la surface catalytique, des matériaux fonctionnalisés à l'aide d'autres groupements alkyl (propyles, phényles, etc.) pourraient être synthétisés.

ANNEXE I : ETUDE
PRELIMINAIRE DES
CONDITIONS DE SYNTHESE

Annexe I : étude préliminaire des conditions de synthèse

La méthode de préparation de matériaux aérosols décrite par Godard et al. invoque des temps de : (i) pré-hydrolyse des précurseurs inorganiques et (ii) solvataion des agents structurants, relativement longs (environ 15 heures).⁴³ Afin d'optimiser le temps de synthèse des matériaux aérosol, l'influence de ces deux paramètres a été investiguée en synthétisant trois solides (Ga-P123, Ga-P123-1 et Ga-P123-2) avec des temps de pré-hydrolyse et de pré-organisation différents (détails au Tableau 7). La procédure de synthèse est détaillée au chapitre 3. Les matériaux ont ensuite été caractérisés et testés pour la conversion du glycérol en solketal.

Tableau 7 - conditions de synthèse du Ga-P123, Ga-P123-1 et Ga-P123-2.

Nom	$t_{\text{pré-hydrolyse}}$	$t_{\text{pré-organisation}}$	Si/Ga théorique	Agent structurant
Ga-P123	40 min	15h	74	P123
Ga-P123-1	15h	15h	74	P123
Ga-P123-2	40 min	40 min	74	P123

Les matériaux présentés au Tableau 7 ont été caractérisés par physisorption d'azote, diffraction de rayons-X (XRD) à petits angles, microscopie électronique à transmission (TEM) ainsi que par spectroscopie d'émission optique par plasma à couplage induit (ICP-OES).

Les propriétés morphologiques et texturales des solides ont tout d'abord été investiguées par microscopie électronique à transmission (Figure 41). Les micrographies TEM montre que les solides se présentent sous la forme de particules sphériques et poreuses. La forme sphérique est la conséquence de la formation d'un aérosol pendant le procédé de synthèse. En effet, l'évaporation du solvant contenu dans les gouttelettes aérosol entraîne la formation du solide final, qui par conséquent, adopte une forme sphérique. Les particules présentent également des domaines lamellaires sur les couches les plus externes et une structure vermiculaire au cœur. L'hypothèse suggérée au point 4.1. pourrait expliquer cette observation.

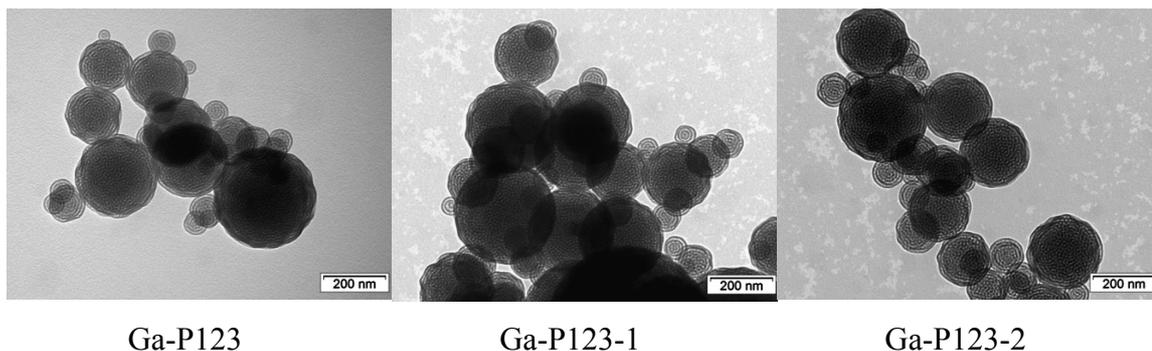


Figure 41 - images TEM de Ga-P123, Ga-P123-1 et Ga-P123-2.

La texture des solides a également été étudiée par physisorption d'azote à 77 K. Les solides présentent des isothermes de type IV, mettant en évidence leur caractère mésoporeux (Figure 42). Les isothermes présentent une boucle d'hystérèse combinant les types H1 et H2(b), selon la classification IUPAC.⁵¹ La méthode BET appliquée à des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30 montrent des surfaces spécifiques de l'ordre de 370 m²/g, pour les trois solides analysés (Tableau 8). Finalement, la méthode BJH appliquée aux branches d'adsorption des isothermes, montrent des distributions étroites de tailles de pores, dont le centre confirme la mésoporosité des structures.

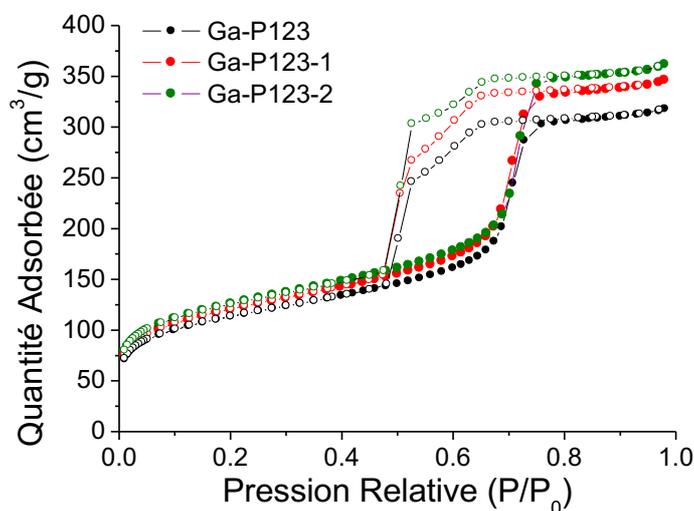


Figure 42 - isotherme d'adsorption-désorption.

Les diffractogrammes des solides (Figure 43) montrent la présence d'un pic étroit centré à $2\theta = 1^\circ$, correspondant à la réflexion sur le plan d_{100} . Les diffractogrammes montrent également la présence d'une contribution de plus faible intensité, correspondant à la réflexion sur le plan d_{110} . Ces contributions reflètent l'organisation à longue distance des solides.

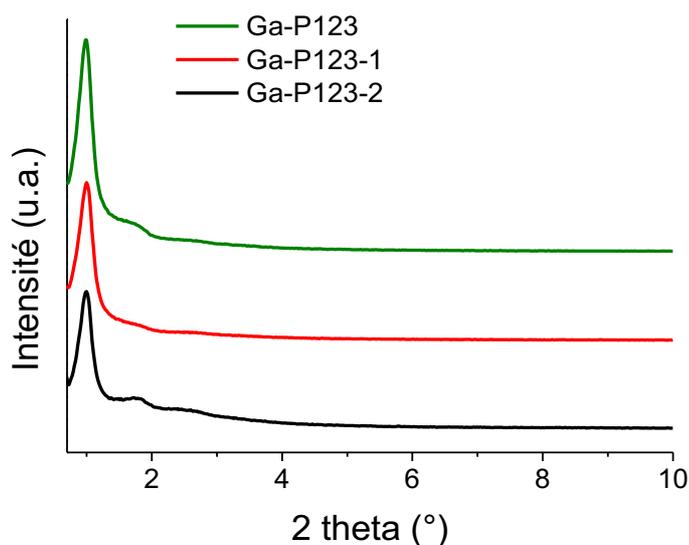


Figure 43 - diffractogrammes à bas angles de Ga-P123, Ga-P123-1 et Ga-P123-2.

Finalement, la quantification du gallium par ICP-OES a permis de confirmer que les rapports Si/Ga étaient en bon accord avec les rapports Si/Ga théoriques. Les propriétés physico-chimiques des solides sont reprises au Tableau 8. Elles montrent que la variation des temps de (i) pré-hydrolyse des précurseurs inorganiques et (ii) pré-organisation des agents structurants, impacte peu les propriétés physico-chimique des matériaux. On estime donc que ces deux phénomènes se déroulent en des temps inférieurs à 40 minutes et que c'est la raison pour laquelle on n'observe pas de différences structurales importantes entre les matériaux présentés.

Tableau 8 - propriétés physico-chimiques de Ga-P123, Ga-P123-1 et Ga-P123-2.

Nom	Surface Spécifique BET (m ² /g)	Diamètre poreux moyen BJH (nm)	d (nm)	Si/Ga ICP- OES
Ga-P123	350	7,0	8,8	79
Ga-P123-1	378	6,9	8,8	81
Ga-P123-2	383	7,2	9,0	82

* $d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$, correspond à la distance inter-réticulaire.

Les solides ont finalement été testés pour la conversion du glycérol en solketal. Au préalable, une cinétique réactionnelle en présence du catalyseur Ga-P123-1 (Figure 44) a été réalisée afin de sélectionner le temps de réaction auquel tous les catalyseurs présentés dans ce mémoire seront comparés. La cinétique met en évidence la présence d'un plateau après huit heures de réaction. Ce plateau a déjà été observé dans des études cinétiques

ultérieures et montre que les conditions d'équilibre sont approchées.^{62,41,63} C'est pour se trouver loin de ce plateau et atteindre des rendements supérieurs à 10% qu'un temps réactionnel de deux heures a été choisi pour comparer l'ensemble des catalyseurs présentés dans ce travail.

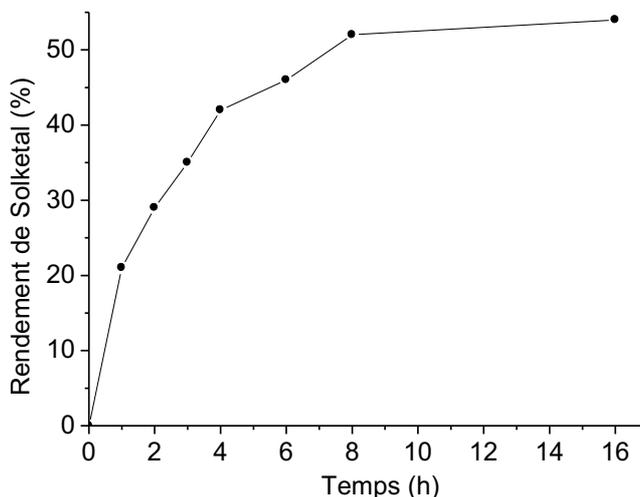


Figure 44 - cinétique réactionnelle de la conversion du glycérol en solketal en présence de Ga-P123-1 comme catalyseur.

Les résultats des tests catalytiques en présence de Ga-P123, Ga-P123-1 et Ga-P123-2 sont reportés au Tableau 9. Les trois catalyseurs montrent des activités similaires, aussi bien en termes de TON que de productivité. Néanmoins, une activité catalytique légèrement supérieure semble être observée pour Ga-P123, c'est-à-dire lorsque des temps de pré-hydrolyse de 40 minutes et de pré-organisation de 15 heures sont utilisés. Ce sont donc ces paramètres qui ont été utilisés pour synthétiser les solides présentés dans ce mémoire.

Tableau 9 - résultats catalytiques de Ga-P123, Ga-P123-1 et Ga-P123-2.

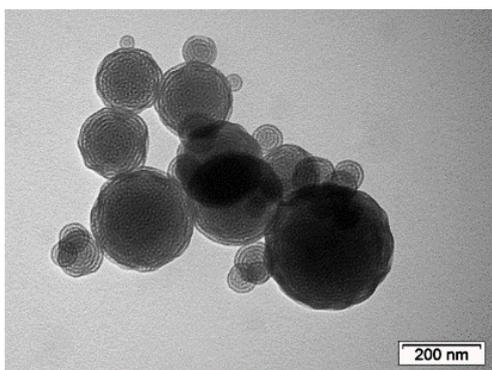
Nom	Rendement (%)	Sélectivité (%)	TON	Productivité
Ga-P123	28	85	1353	37
Ga-P123-1	26	84	1297	34
Ga-P123-2	24	85	1213	32

ANNEXE II : SOLIDES AEROSOLS A BASE DE SILICE

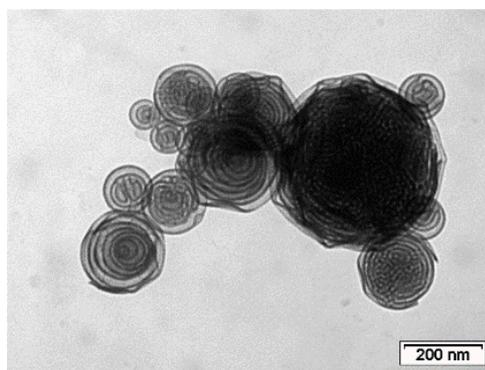
Annexe II : solides aérosols à base de silice

Des solides aérosols dépourvus de gallium ont été synthétisés à l'aide des deux agents structurants présentés dans ce mémoire : Pluronic P123 et F127. On appellera ces solides blanc-P123 et blanc-F127. Les conditions de synthèse de ces matériaux sont identiques à celles reportées au chapitre 3, à l'exception du précurseur de gallium qui n'a pas été ajouté dans le sol de départ. Les solides ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission et par physisorption d'azote à température cryogénique.

Les propriétés morphologiques et texturales des solides ont tout d'abord été investiguées par microscopie électronique à transmission. A titre de comparaison, les solides Ga-P123 et Ga-F127 (rapport molaire Si/Ga égal à 74) sont également présentés (Figure 45). Les micrographies TEM montrent que les solides Ga-P123 et blanc-P123 se présentent sous la forme de particules sphériques et poreuses. Le solide blanc-P123 montre néanmoins des particules plus déformées que Ga-P123. La texture du solide blanc-P123 est également distincte de celle du solide Ga-P123 : le matériau blanc montre un grand nombre de particules en forme d'oignons, avec une porosité moins organisée. Quant aux solides Ga-F127 et blanc-F127, ils présentent des morphologies et textures similaires : les particules sont sphériques, de forme bien définie et présentant une porosité organisée. Notons que la morphologie et la texture des matériaux non-calcinés sont similaires à celles des matériaux calcinés.



(a)



(b)

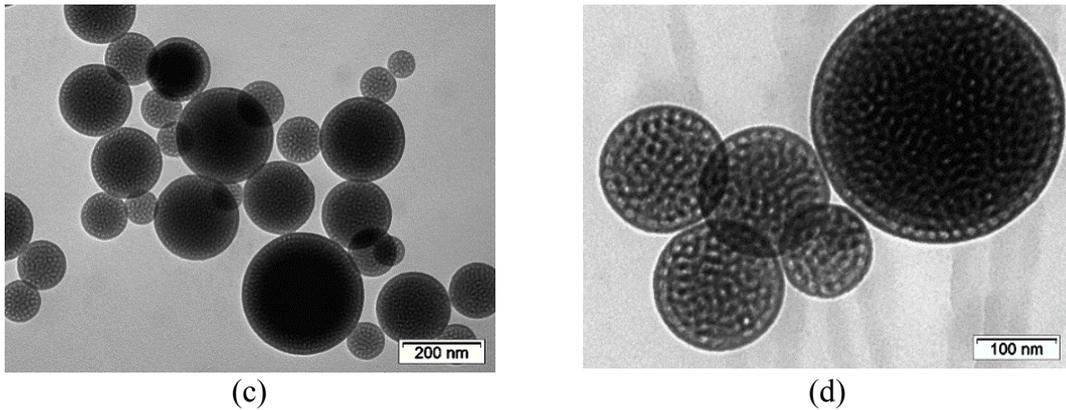


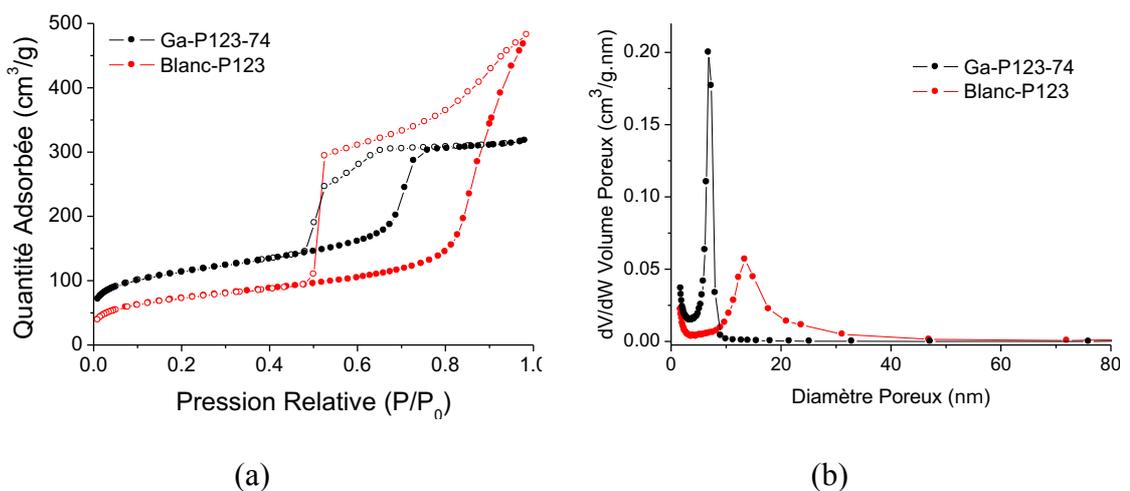
Figure 45 - micrographies TEM de (a) Ga-P123 (a) blanc-P123 (c) Ga-F127 et (d) blanc-F127.

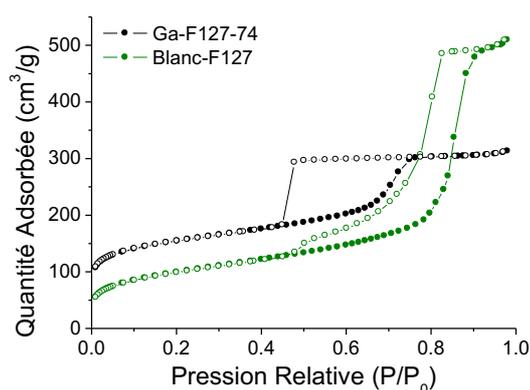
Les propriétés texturales des solides ont également été investiguées par physisorption d'azote à 77 K. A titre de comparaison, les solides Ga-P123 et Ga-F127 sont également présentés (Figure 46). Les matériaux Ga-P123 et blanc-P123 présentent des isothermes distincts : le solide Ga-P123 présente un isotherme de type IV (selon la classification IUPAC), alors que le solide blanc-P123 ne montre pas de saturation de ses pores à des pressions relatives élevées (proches de 1). La forte augmentation du volume de N₂ adsorbé, correspondant à la condensation capillaire dans les mésopores, est observée à des pressions relatives plus grandes pour blanc-P123 que pour Ga-P123. Les deux isothermes sont néanmoins tous deux caractérisés par une boucle d'hystérèse, témoin de l'irréversibilité de l'adsorption. La boucle d'hystérèse associée au matériau blanc-P123 est distincte de celle associée au matériau Ga-P123, traduisant des morphologies de pores différentes entre les deux solides, en bon accord avec les micrographies TEM. La méthode BET, appliquée à des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30, révèle une surface spécifique de 231 m²/g pour le matériau blanc-P123 et de 350 m²/g pour le solide Ga-P123. La surface spécifique du matériau blanc est donc réduite par rapport à celle du solide Ga-P123. La méthode BJH, appliquée aux branches d'adsorption des isothermes, montre un déplacement du diamètre poreux moyen de blanc-P123 vers les valeurs plus grandes et un déplacement du volume poreux moyen vers les valeurs plus faibles (par rapport au solide Ga-P123). La distribution des diamètres poreux est plus large dans le cas du matériau blanc que dans celui du solide Ga-P123.

Les matériaux Ga-F127 et blanc-F127 présentent, selon IUPAC, des isothermes de type IV, caractéristiques de structures mésoporeuses. La condensation capillaire dans les mésopores a lieu à des pressions relatives plus élevées pour le matériau blanc que pour le solide Ga-F127. Cette tendance est similaire à celle observée pour les solides Ga-P123 et blanc-P123 : la nette augmentation du volume de N₂ adsorbé a lieu à des pressions relatives

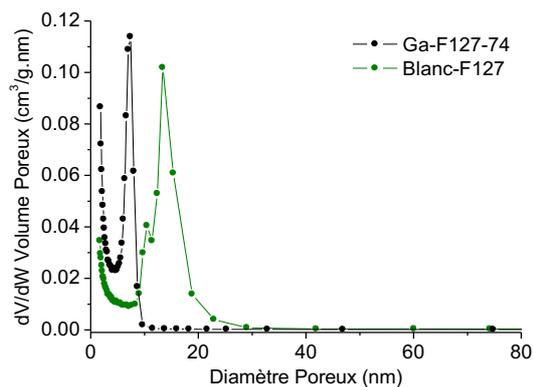
plus élevées pour le matériau blanc que pour le matériau contenant du gallium. Les hystérèses associées aux isothermes présentés à la Figure 46 sont distinctes : selon IUPAC, l'hystérèse associée au solide Ga-F127 est de type H2(a) tandis que celle associée au solide blanc F127 est de type H5, traduisant des morphologies distinctes de pores. La méthode BET appliquée à des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30, montre une surface spécifique de 312 m²/g pour le matériau blanc et de 457 m²/g pour le solide Ga-F127. Le solide blanc possède donc une surface spécifique réduite par rapport au solide contenant du gallium, comme mentionné dans le cas de blanc-P123 et Ga-P123. La méthode BJH, appliquée aux branches d'adsorption des isothermes, montre que le diamètre poreux moyen de blanc-F127 est plus large que celui de Ga-F127. La distribution des diamètre poreux est également plus étendue pour le solide blanc-F127 que pour Ga-F127.

Quel que soit l'agent structurant utilisé pendant la synthèse (P123 ou F127), la physisorption d'azote et la microscopie électronique à transmission révèlent que (i) la surface spécifique du blanc est diminuée d'environ 100 m²/g par rapport à celle du matériaux possédant un rapport molaire Si/Ga égal à 74, (ii) la morphologie des pores des matériaux blancs est différente de celle des matériaux contenant du gallium, (iii) le diamètre poreux moyen des solides blancs est déplacé vers les diamètres plus élevés et (iv) la distribution des diamètres poreux des solides blancs est plus large. Un résumé des propriétés texturales est présenté au Tableau 10.





(c)



(d)

Figure 46 - (a) isothermes d'adsorption-désorption et (b) distribution des diamètres poreux de Ga-P123 et blanc-P123. (c) isothermes d'adsorption-désorption et (d) distribution des diamètres poreux de Ga-F127 et blanc-F127.

Tableau 10 - Surfaces spécifiques BET et diamètres poreux moyens BJH de Ga-P123, blanc-P123, Ga-F127 et blanc-F127.

Solide	Agent structurant	Surface spécifique BET (m^2/g)	Diamètre poreux moyen BJH (nm)
Ga-P123	P123	350	7,0
P123-Blanc	P123	231	13,5
Ga-F127	F127	457	7,3
F127-Blanc	F127	312	13,5

Afin d'essayer de comprendre les différences morphologiques et texturales mises en évidence par les micrographies TEM et les isothermes d'adsorption-désorption (physisorption d'azote), deux paramètres ont été investigués : (i) l'acidité induite par l'ajout de nitrate de gallium et (ii) la nature du contre-ion présent dans le précurseur de gallium. C'est dans ce but que deux matériaux supplémentaires ont été synthétisés en utilisant P123 comme agent structurant. Afin d'investiguer l'influence de l'acidité induite par l'ajout de nitrate de gallium, un solide a été synthétisé en ajoutant, à la place du précurseur de gallium, la quantité d'acide nitrique théoriquement libérée par l'ajout de nitrate de gallium dans le sol de départ. On appellera ce matériau HNO_3 -P123. Ensuite, pour investiguer l'influence de la nature du contre-ion du gallium, un matériau a été synthétisé en utilisant le chlorure de gallium comme précurseur métallique (Si/Ga mol = 74). On appellera ce matériau $GaCl_3$ -P123.

Tout d'abord, les solides ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission (Figure 47). Les micrographies montrent que le solide HNO_3 -P123 possède une morphologie et une texture similaire au solide blanc-P123, c'est-à-dire une morphologie

sphérique, un grand nombre de particules en forme d'oignon et une porosité peu organisée. La présence d'acide nitrique dans le sol de départ ne semble donc modifier la morphologie et la texture attribuée au solide blanc-P123. Les micrographies TEM des solides GaCl_3 -P123 et Ga-P123 montrent également des morphologies et des textures très similaires, ce qui laisse suggérer que la nature du contre-ion impacte peu ces paramètres. En effet, les deux solides possèdent une morphologie sphérique ainsi qu'une porosité organisée en domaines lamellaires sur les couches externes et en une structure vermiculaire au cœur.

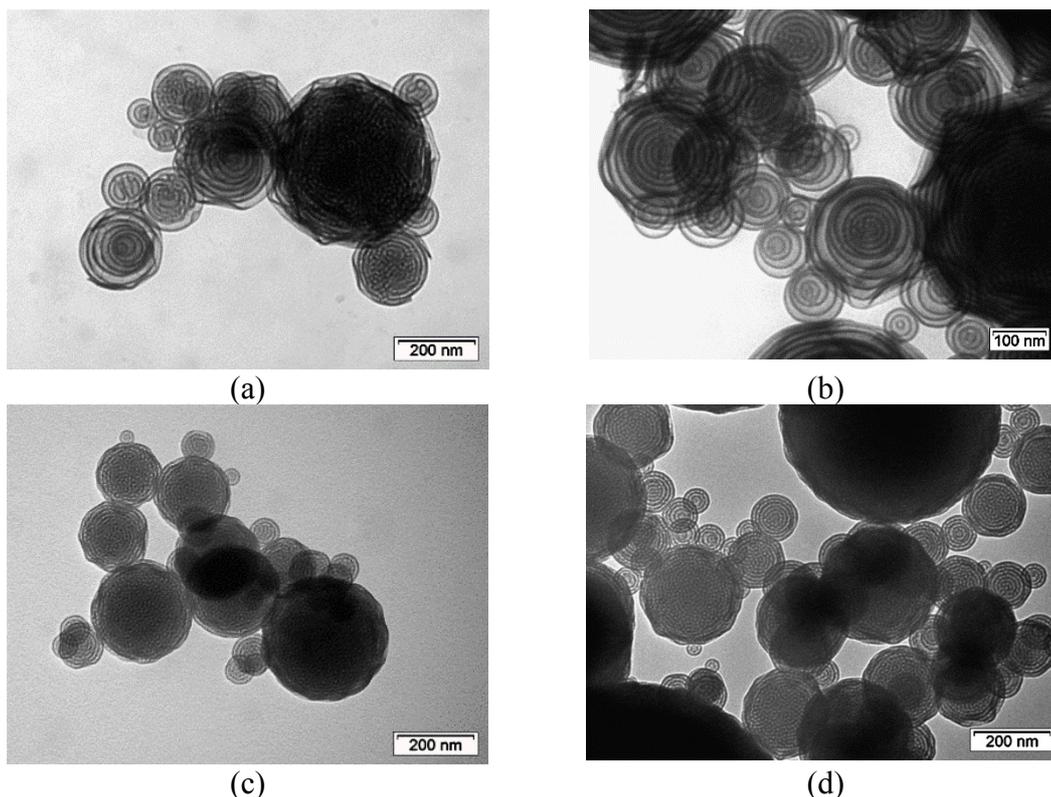
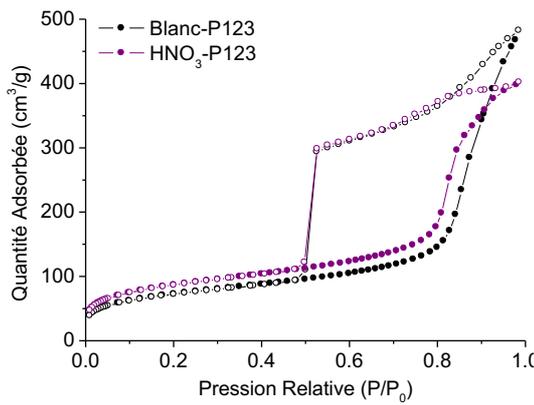


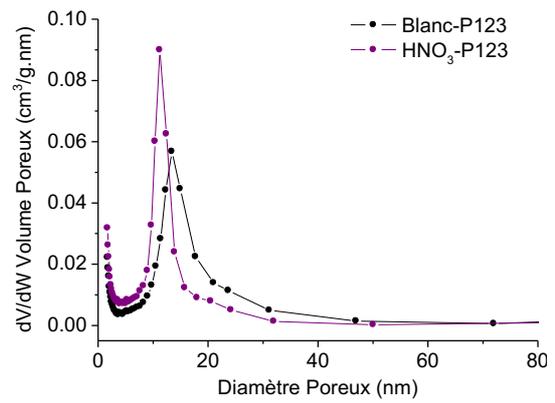
Figure 47 - micrographies TEM de (a) blanc-P123, (b) HNO_3 -P123 (c) Ga-P123 et GaCl_3 -P123.

Les propriétés texturales ont également été investiguées par physisorption d'azote à température cryogénique (Figure 48). Les solides blanc-P123 et HNO_3 -P123 présentent tous deux des isothermes où la condensation capillaire dans les mésopores se fait à des pressions relatives supérieures à 0,7 et où la saturation dans les mésopores n'est pas observée, même à des pressions relatives élevées. Les hystérèses des deux solides présentent également des morphologies similaires. Le diamètre poreux moyen de HNO_3 -P123 est, quant à lui, légèrement déplacé vers les diamètres plus petits, par rapport au solide blanc-P123. Les surfaces spécifiques calculées par la méthode BET à des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30 sont, quant à elles, similaires. Les solides Ga-P123 et GaCl_3 -P123 présentent des isothermes d'adsorption-désorption et des boucles d'hystérèses similaires, c'est-à-dire, des isothermes de type IV et des boucles d'hystérèses

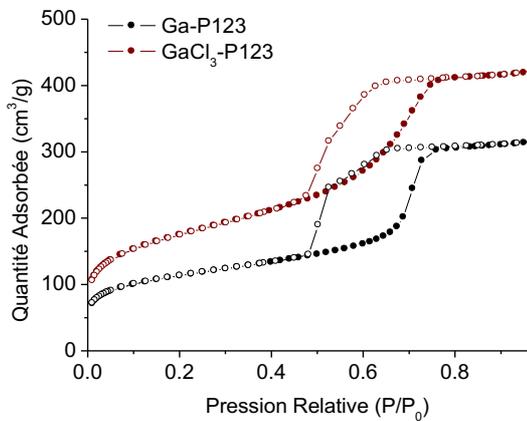
combinant les types H1 et H2(b). La distribution des diamètres poreux est néanmoins plus large pour le solide $\text{GaCl}_3\text{-P123}$ que pour Ga-P123 , et le volume poreux moyen y est également plus faible. Les surfaces spécifiques calculées par la méthode BET à des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30 montrent une surface spécifique plus élevée pour le solide $\text{GaCl}_3\text{-P123}$ que pour le solide Ga-P123 . Un résumé des propriétés texturales est présenté au Tableau 11.



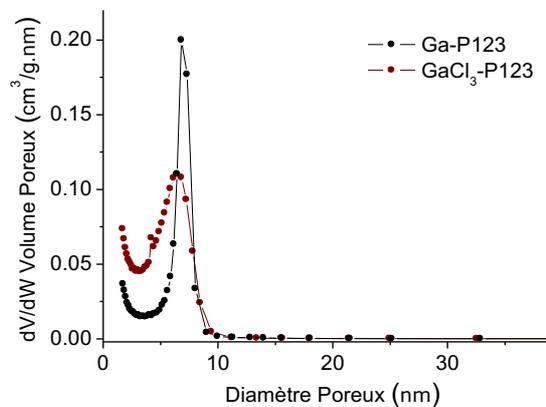
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 48 - (a) isothermes d'adsorption-désorption et (b) distribution des diamètres poreux de blanc-P123 et $\text{HNO}_3\text{-P123}$. (c) isothermes d'adsorption-désorption et (d) distribution des diamètres poreux de Ga-P123 et $\text{GaCl}_3\text{-P123}$.

Tableau 11 - surfaces spécifiques BET et diamètres poreux moyens BJH de blanc-P123, HNO₃-P123, Ga-P123 et GaCl₃-P123.

Solide	Agent structurant	Surface spécifique BET (m ² /g)	Diamètre poreux moyen BJH (nm)
P123-Blanc	P123	231	13,5
HNO ₃ -P123	P123	270	11,5
Ga-P123	P123	350	7,0
GaCl ₃ -P123	P123	480	6,4

Cette section a mis en évidence que la morphologie et la texture des matériaux aérosols sont très dépendants de chaque paramètre de synthèse. Les différences observées pourraient être attribuées à des différences de pH du sol dû à l'ajout de différents précurseurs métalliques ou encore à sa viscosité. En effet, ces paramètres pourraient influencer les réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs inorganiques. Néanmoins, des études supplémentaires sont nécessaires pour comprendre les différences relevées dans cette section.

ANNEXE III : TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Annexe III : techniques de caractérisation

1. Spectroscopie d'émission optique par plasma à couplage inductif

La spectroscopie d'émission optique par plasma à couplage inductif (ICP-OES) est une méthode analytique permettant de déterminer la concentration d'un grand nombre d'éléments chimiques pouvant se trouver dans des matrices différentes, et ce, de manière efficace et reproductible. L'ICP-OES est aussi appréciée pour sa limite de détection allant de 0,1 à 10 $\mu\text{g/L}$, en fonction des éléments chimiques analysés. En particulier, pour le gallium, la limite de détection est estimée à 1 $\mu\text{g/L}$.

L'ICP-OES (Figure 49) s'appuie sur l'analyse des photons émis par l'échantillon suite à la collision entre ces derniers et un gaz ionisé à haute température (le plasma). En pratique, l'analyte (liquide ou gazeux) est transporté, à travers une pompe péristaltique, vers un nébuliseur. Un aérosol est généré et est dirigé vers le plasma où il subit une désolvatation ainsi qu'une vaporisation. Le plasma est un gaz ionisé (souvent de l'argon) à haute température qui est généré aux extrémités d'une torche de quartz par une bobine à induction où circule un courant alternatif à haute fréquence. Après vaporisation de l'analyte, les molécules gazeuses se décomposent en atomes, pouvant être ionisés si l'énergie fournie est suffisante. La collision des atomes ou ions avec le plasma, leur fournit l'énergie nécessaire pour basculer vers l'état excité. Ces derniers finissent par se relaxer en émettant des photons de longueurs d'onde caractéristiques dont les intensités sont mesurées par un spectromètre optique. La concentration de l'élément analysé étant directement proportionnelle à l'intensité du signal, elle est déduite par confrontation à une droite de calibration.⁶⁴

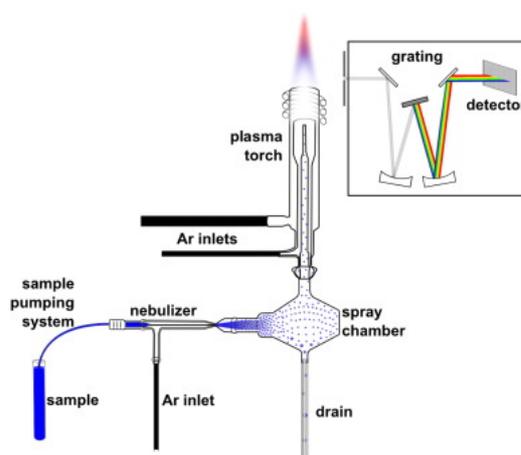


Figure 49 - principe de l'ICP-OES.⁶⁵

2. Résonance magnétique nucléaire

2.1. Principe général

Parmi l'ensemble des techniques de caractérisation spectroscopique, la résonance magnétique nucléaire (NMR) est l'un des outils les plus puissants connus jusqu'à nos jours pour l'étude structurale des composés chimiques, aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide. De manière simplifiée, une expérience NMR correspond à l'absorption d'une radiation électromagnétique (domaine des radiofréquences) d'un noyau soumis à un champ magnétique. Tous les noyaux ne peuvent être analysés en NMR : un noyau est actif s'il possède un nombre quantique de spin nucléaire, « I », différent de zéro, c'est-à-dire s'il possède un nombre de protons et/ou de neutrons impair. Le noyau est qualifié de dipolaire si I vaut ½ et de quadripolaire si ce n'est pas le cas. En absence de champ magnétique, les 2I+1 états de spins nucléaires ont la même énergie. Lorsque le noyau est placé dans un champ magnétique, il y a levée de dégénérescence de ces états de spin dû à l'interaction entre le noyau et le champ magnétique extérieur, il s'agit de l'effet Zeeman (Figure 50). Une transition entre les états de spins nucléaires (de l'état de plus faible énergie à l'état de plus haute énergie) peut alors être provoquée par l'application d'une radiation de fréquence spécifique, fonction du champ magnétique stationnaire de force B_0 donné. En effet, la fréquence appliquée doit suivre la condition de résonance exprimée par l'équation 6. Après excitation des noyaux, les spins entrent en précession autour du champ magnétique extérieur, provoquant un courant dans les bobines réceptrices de la sonde NMR (Figure 50). Le signal résultant (FID : *Free Induction Decay*) est fonction du temps et subit une transformée de Fourier afin d'être transformé en un spectre lisible. Finalement, les noyaux finissent par se relaxer pour rétablir l'état d'équilibre de l'aimantation de spin nucléaire. Il existe essentiellement deux types de relaxation : la relaxation longitudinale ou spin-réseau (T_1) et la relaxation transversale ou spin-spin (T_2). La première est liée à l'environnement moléculaire du noyau tandis que la seconde est liée à l'homogénéité du champ magnétique. Le délai de relaxation (temps à attendre avant une nouvelle impulsion) correspond à cinq fois T_1 .

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma)B_0 \quad (6)$$

avec ν , la fréquence de Larmor (Hz), γ , le rapport gyromagnétique spécifique à chaque noyau, σ , la constante d'écran due aux électrons et B_0 le champ magnétique extérieur (T)

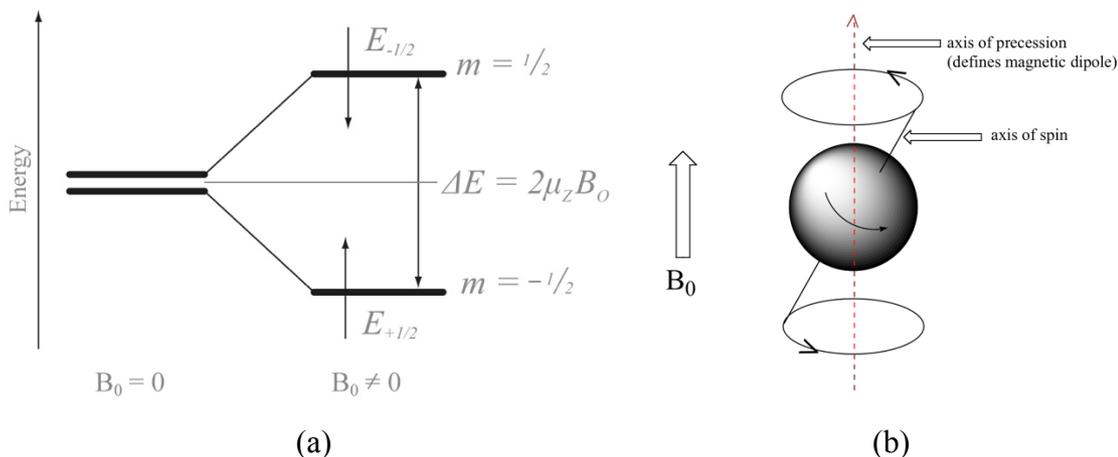


Figure 50 - (a) levée de dégénérescence des états de spin après l'application d'un champ magnétique d'intensité B_0 ⁶⁶
 (b) précession d'un proton dans un champ magnétique d'intensité B_0 ⁶⁷

L'équation 6 indique, par la présence de la constante gyromagnétique, que les noyaux ^1H et ^{13}C , par exemple, possèdent des fréquences de résonances différentes. La présence d'une constante d'écran nous indique également que des noyaux se trouvant dans des environnements chimiques plus ou moins blindés ont des fréquences de résonance différentes. Il s'agit ici du concept de déplacement chimique : la fréquence de résonance des noyaux est différente en fonction de l'environnement chimique dans lequel ils se trouvent. Un noyau entouré de beaucoup d'électrons ressentira moins l'effet du champ magnétique, sera donc plus blindé et possédera un déplacement chimique plus faible, par rapport à un noyau qui serait entouré de moins d'électrons.^{68,69}

2.2. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide

Additionné au principe général de fonctionnement d'une expérience NMR, l'exécution de telles expériences à l'état solide possède quelques particularités qu'il est judicieux d'exposer. Ces dernières viennent essentiellement des interactions anisotropiques statiques auxquelles les noyaux à l'état solide sont soumis. En effet, à l'état solide, les différentes orientations moléculaires donnent lieu à différents signaux pour la même espèce moléculaire, résultant en un élargissement des raies. Ce phénomène est appelé « anisotropie des déplacements chimiques ». Un autre facteur majeur de l'élargissement des raies est la présence du couplage internucléaire direct dipôle-dipôle. Les effets combinés de l'anisotropie des déplacements chimiques et du couplage dipôle-dipôle donnent lieu à des raies de largeur excessive. Une solution pour réduire la largeur des raies est d'orienter l'échantillon d'un angle magique de $54,74^\circ$. On peut retrouver cet angle en annulant le facteur anisotropique, exprimé par l'équation 7. Afin de simuler les effets des mouvements

browniens présents dans les liquides, l'échantillon est placé dans un rotor cylindrique rotatif à haute fréquence. La fréquence est optimisée pour éviter la présence de bandes de rotation. De telles expériences sont appelées MAS (« *magic angle spinning* ») NMR (Figure 51).

$$\sigma_{aniso} \propto 3 \cos^2 \theta - 1 \quad (7)$$

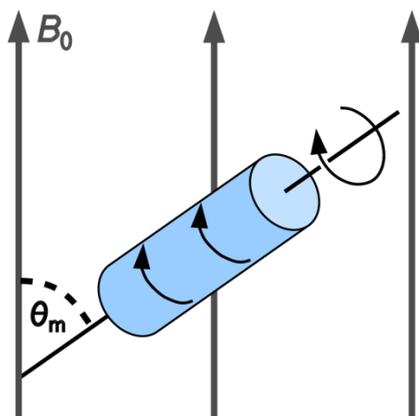


Figure 51 - expérience MAS : l'échantillon dans le rotor (en bleu) tourne à haute fréquence selon l'angle magique, dans le champ magnétique B_0 .

Pour les noyaux peu sensibles comme le ^{29}Si , il est possible d'utiliser, en plus du MAS, une expérience permettant de transférer la polarisation plus favorable du proton, vers le noyau moins sensible. Une telle expérience s'appelle CP (« *cross polarization* ») et consiste à appliquer simultanément des champs B_0 sur les spins des protons et du noyau moins sensible, de manière à ce que les fréquences de précession des deux spins soient approximativement égales. Néanmoins, cette expérience n'est pas quantitative puisque les noyaux se trouvant à proximité des protons possèdent une intensité plus élevée que ceux s'en trouvant éloignés.⁷⁰

3. Physisorption d'azote

La physisorption d'azote à température cryogénique (77 K) est une technique largement utilisée pour la caractérisation de matériaux poreux. Elle permet notamment d'en déterminer la surface spécifique et la taille moyenne des pores. Cette technique consiste à injecter une quantité connue de gaz pur dans un espace de volume connu, contenant l'échantillon maintenu à température constante. Le gaz injecté est adsorbé par l'échantillon et la pression diminue jusqu'à ce que l'équilibre soit établi. L'appareil peut ensuite mesurer la quantité de gaz adsorbée (n^a) par soustraction du volume mort (volume de gaz nécessaire pour remplir le volume vide) au volume de gaz injecté. Une telle analyse nécessite la vidange des pores du solide par dégazage sous vide à température élevée (par exemple, 150°C).

La physisorption d'azote se déroule à température constante et invoque donc la formation d'isotherme. Un isotherme est représenté par la relation, à température constante, entre la quantité de gaz adsorbée (n^a) et la pression d'équilibre de ce gaz (P) normalisée par sa pression de saturation de vapeur (P^0). Cette relation mise en graphe, on remarque que la forme des isothermes varie en fonction du solide analysé. Selon IUPAC, les formes associées aux différents isothermes permettent de les classer en six groupes distincts (Figure 52). Les isothermes de type I peuvent être associés à des solides microporeux (taille de pore inférieure à 2 nm), ceux de type II et III à des solides macroporeux (taille de pore supérieure à 50 nm) et ceux de types IV et V à des solides mésoporeux (taille de pore entre 2 et 50 nm). Finalement, l'isotherme de type VI est obtenu avec de l'argon ou du krypton à faible température sur du carbone graphique.⁵¹

L'isotherme le plus représenté dans ce travail est celui de type IV(a) ; il correspond à la physisorption dans des structures mésoporeuses. Cet isotherme peut être décrit en trois grandes étapes illustrées par la Figure 53 : (i) la physisorption commence et une première couche de molécules s'adsorbent, formant une monocouche où toutes les molécules sont en contact avec la surface du solide (ii) la pression relative augmente et les pores continuent à se remplir : des multicouches se forment (iii) les pores sont remplis et les molécules de gaz se condensent à une pression plus faible que la pression de saturation du liquide, c'est la condensation capillaire dans les mésopores. Il y a ensuite saturation de la quantité d'azote adsorbée, à des pressions relatives proches de 1.

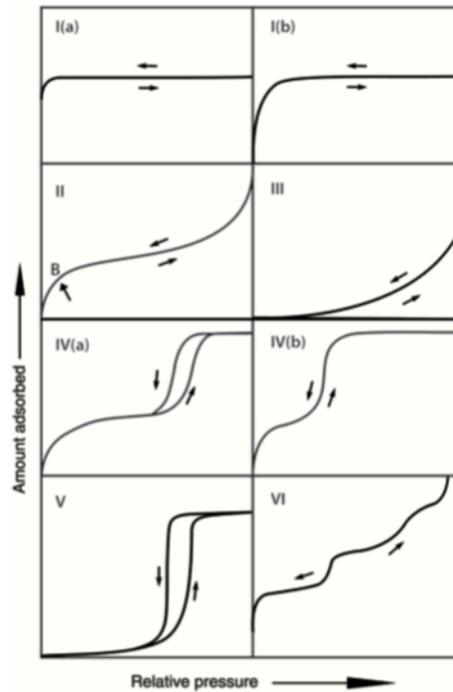


Figure 52 - les six types d'isothermes selon IUPAC.⁵¹

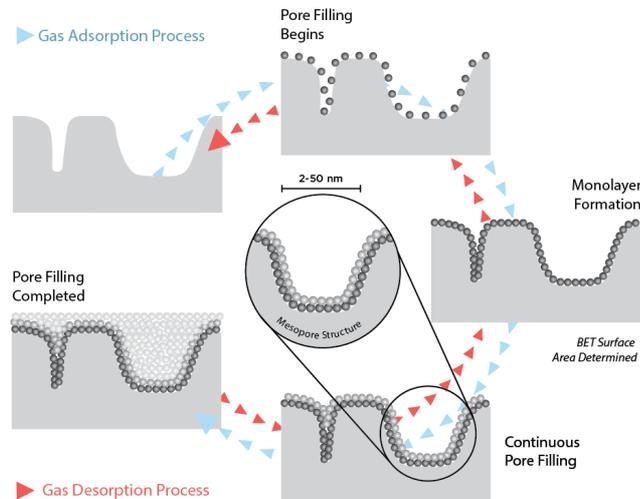


Figure 53 - adsorption et désorption de gaz sur un solide mésoporeux.⁷¹

Dans les isothermes présentés à la Figure 52, certains présentent des courbes d'adsorption et de désorption qui ne coïncident pas. Dans ces isothermes, la boucle observée est alors appelée « hystérèse ». IUPAC recense six types d'hystérèses qui sont associés aux caractéristiques morphologiques des pores (Figure 53).⁵¹ En pratique, une boucle d'hystérèse est associée à des pores qui se remplissent et se vident de manière différente, c'est-à-dire à des cinétiques d'adsorption et de désorption distinctes. Bien que des

hypothèses existent quant aux causes de ce phénomène, aucune explication rigoureuse n'a encore vu le jour jusqu'à présent.

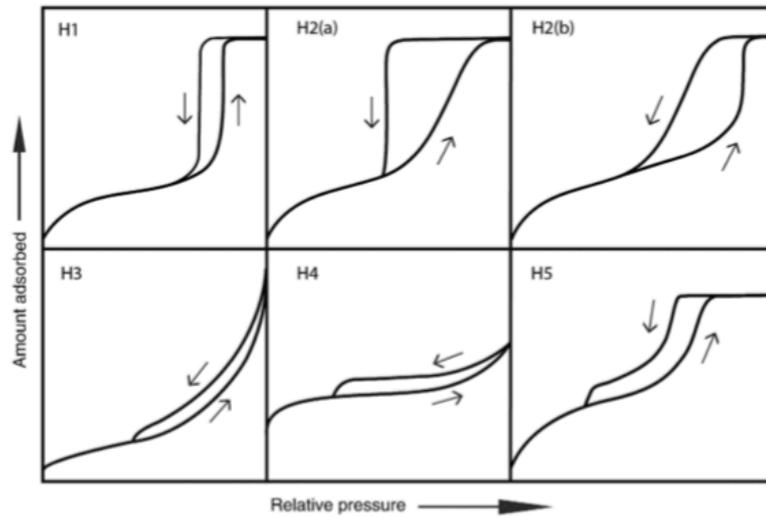


Figure 54 - classification des hystérèses selon IUPAC. ⁵¹

Bien que la forme des isothermes permette d'extraire des informations liées à la porosité de l'échantillon analysé, l'application de modèles mathématiques permet de renseigner la surface spécifique du matériau ou encore, la taille moyenne de ses pores. Malgré les lacunes liées à son fondement théorique, la méthode développée par Brunauer, Emmet et Teller (BET) reste la plus couramment utilisée pour la détermination de la surface spécifique des solides. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du matériau accessible aux molécules. Le traitement BET consiste en une linéarisation de l'isotherme dans la région où la pression relative est comprise entre 0,05 et 0,30, de manière à se trouver à des pressions relatives où seule la monocouche est présente. Cette linéarisation est présentée à l'équation 8. Endéans ce traitement mathématique, la valeur associée à la capacité de la monocouche BET (n_m) peut être relevée et introduite dans l'équation 9, pour révéler la surface spécifique.⁵¹

$$\frac{P/P^0}{n^a(1 - P/P^0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} (P/P^0) \quad (8)$$

$$a_s(BET) = n_m L \sigma_m / m \quad (9)$$

avec P , la pression d'équilibre du gaz, P^0 , la pression de saturation du vapeur, n^a , la quantité adsorbée, n_m , la capacité de la monocouche BET (quantité d'adsorbat suffisante pour couvrir un surface complète avec une monocouche), c , un coefficient fonction de

l'énergie de la monocouche adsorbée, L , la constante d'Avogadro, σ_m , l'aire occupée par une molécule adsorbée dans une monocouche et m , la masse de l'adsorbant.

Afin de déterminer le diamètre poreux moyen, la méthode qui a été choisie dans ce mémoire est celle de Barret, Joyner et Halenda (BJH). Il s'agit d'une méthode basée sur l'équation de Kelvin modifiée (équation 10). Notons que la validité de cette équation peut être remise en question étant donné l'application qui en est faite (application de cette équation sur des objets microscopiques). D'ailleurs, il a été montré que cette méthode sous-estime de 20 à 30 % la taille des pores lorsque ceux-ci ont une taille inférieure à 10 nm.⁵¹

$$\ln (P/P^0) = \frac{-2\gamma V_m}{RT(r_p - t_c)} \quad (10)$$

avec P , la pression d'équilibre du gaz, P^0 , la pression de saturation du vapeur, γ , la tension de surface, V_m , le volume molaire, R , la constante des gaz parfaits, T , la température, r_p , le rayon du pore et t_c , l'épaisseur de la multicouche adsorbée avant condensation capillaire.

4. Diffraction de rayons-X

La diffraction de rayons X (XRD) est une technique de caractérisation très utilisée pour obtenir des informations à l'échelle atomique sur des matériaux ordonnés, comme les cristaux ou les poudres de microcristallites. Lorsque l'analyse est adaptée aux poudres, les informations obtenues peuvent être : l'ordre structural de la matière, la composition chimique ou encore, les paramètres de maille. En pratique, des rayons-X, ondes électromagnétiques possédant une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström, sont monochromatisés (la raie la plus intense est sélectionnée et les satellites sont supprimés) puis envoyés sur l'échantillon. Si la longueur d'onde des rayons X est comparable à la distance séparant les atomes, les rayons X entrent en interaction avec les électrons de la matière et subissent des diffusions élastiques dans des directions dépendant du réseau cristallin. Les rayons X diffusés élastiquement entrent en interférence constructive ou destructive. Seuls certains angles incidents donnent lieu à des interférences constructives, c'est la diffraction. Ces angles sont donnés par la loi de Bragg, exprimée par l'équation 11. L'intensité détectée par le diffractomètre en fonction des angles d'incidence est représentée dans un diffractogramme.⁷²

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (11)$$

avec n , l'ordre de la réflexion, λ , la longueur d'onde du faisceau incident, d , la distance entre les plans réticulaires et θ , l'angle d'incidence du faisceau.

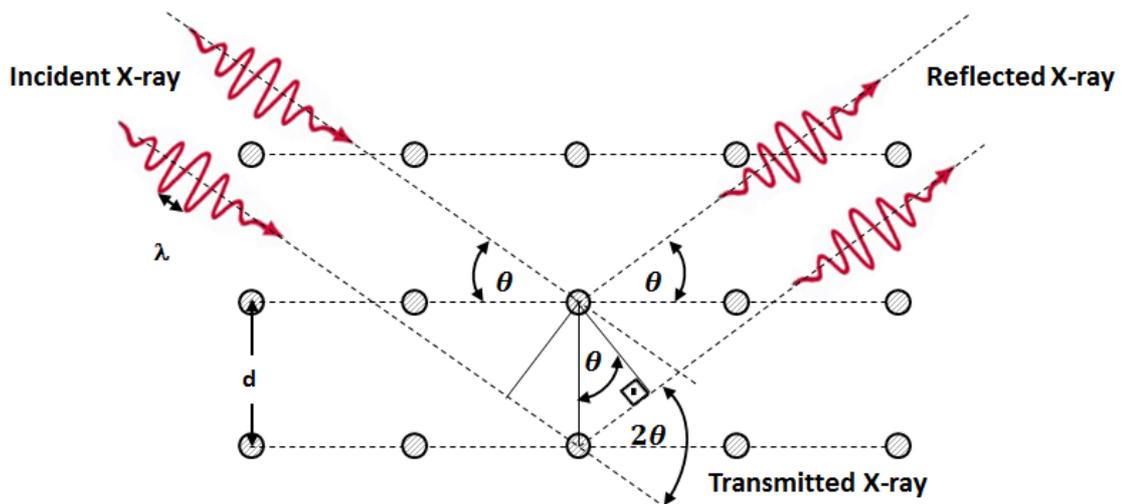


Figure 55 - diffraction selon la loi de Bragg.⁷³

Dans ce travail, l'ensemble des diffractogrammes ont été réalisés à bas angles. Comme la loi de Bragg l'indique, il existe une relation réciproque entre l'angle d'incidence et la

distance inter-réticulaire. Or, si la distance entre les plans est grande, le diffractogramme devra être enregistré à bas angles, afin d'observer des interférences constructives. Puisque les matériaux mésoporeux synthétisés dans ce mémoire ne sont pas cristallins mais possèdent un arrangement régulier de leurs pores, les diffractogrammes à bas angles donneront une indication sur le degré d'ordre existant au sein des solides. De ce diffractogramme peuvent également être tirés des informations concernant les propriétés texturales du solide analysé. Par exemple, il est possible de connaître la distance séparant les plans atomiques ou encore, le paramètre de maille (Figure 56). Ce dernier est calculé à partir de l'équation 12 pour une maille hexagonale bidimensionnelle.

$$a_0 = \frac{2 d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

avec a_0 , le paramètre de maille et d_{100} , la distance inter-réticulaire.

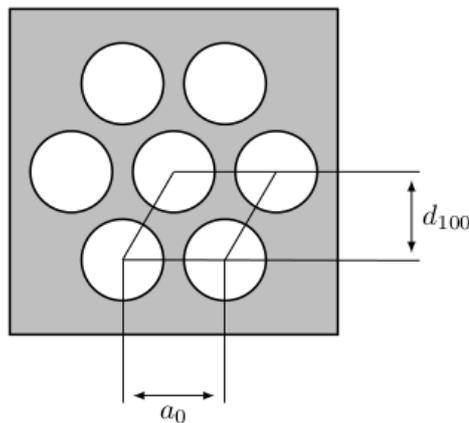


Figure 56 - distance inter-réticulaire d_{100} et paramètre de maille a_0 pour une maille bidimensionnelle hexagonale.

5. Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (TEM) est une technique de caractérisation qui se base sur l'interaction entre la matière et un faisceau d'électrons, pour produire une image à haute résolution. Elle est très utilisée en chimie des matériaux puisqu'elle permet d'obtenir des informations concernant la taille, la forme ou la structure interne de l'échantillon analysé. En théorie, selon l'équation 13, la résolution atteinte en utilisant un faisceau d'électrons est de 0.02 nm. Néanmoins, cette résolution n'est pas atteinte dans la pratique, dû aux aberrations dont souffrent les lentilles ; elle est plutôt de l'ordre du nanomètre.

$$d = \frac{0.61 \lambda}{\mu \sin \alpha} \quad (13)$$

avec d , la distance séparant deux points, λ , la longueur d'onde de la radiation, μ , l'indice de réfraction du milieu et α , le demi-angle de collection des lentilles.

L'instrumentation utilisée en TEM est représentée à la Figure 57. Les électrons sont émis à la source et sont accélérés par une différence de potentiel. Ils sont ensuite focalisés à l'aide de condensateurs, pour obtenir un faisceau parallèle qui est envoyé sur l'échantillon. Le faisceau d'électrons interagit avec la matière, générant, entre autres et si l'épaisseur de l'échantillon le permet, des électrons transmis qui sont focalisés. Un pattern de diffraction est obtenu avant d'être transformé en image par les lentilles magnétiques.

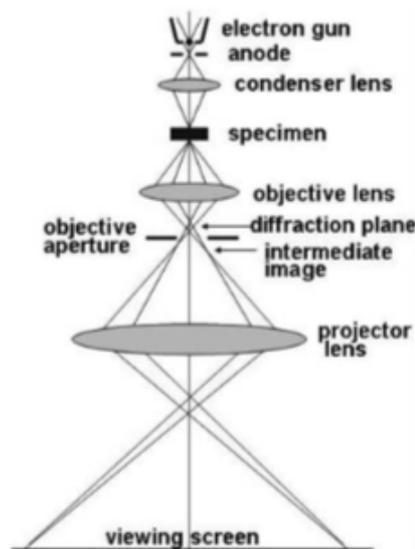


Figure 57 - instrumentation TEM. ⁷⁴

Lorsque les électrons entrent en interaction avec la matière, ces derniers peuvent être absorbés, mais peuvent également être réfléchis ou transmis si l'épaisseur de l'échantillon le permet. Les phénomènes dérivant de l'interaction électrons-matière sont représentés par la Figure 58. En TEM, ce sont essentiellement les électrons transmis (faisceau direct et diffusé) qui sont utilisés pour la formation de l'image.

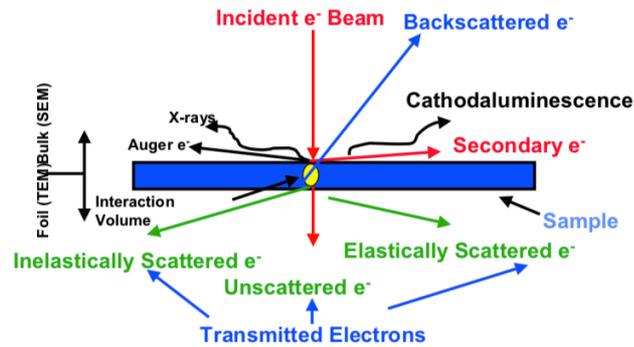


Figure 58 - interaction électrons-matière.⁷⁵

En mode « champ clair », seuls les électrons transmis et faiblement déviés (faisceau direct) sont collectés (Figure 59). Si les électrons sont diffusés avec un grand angle, ils ne seront donc pas collectés. Par conséquent, les zones de l'échantillon qui ne diffusent pas apparaîtront blanches tandis que celles qui diffusent apparaîtront en nuances de gris. Il existe un deuxième mode d'analyse en TEM : le mode « champ foncé ». Dans ce mode, les électrons non diffusés sont bloqués tandis qu'un ou plusieurs faisceaux d'électrons diffusés sont collectés (Figure 59). Dans ce cas, les couleurs de l'image sont inversées par rapport à l'image obtenue en mode « champ clair ». On verra donc une image blanche sur fond noir. Les images en mode champ foncé peuvent être intéressantes pour, par exemple, détecter la présence de nanoparticules métalliques, ces dernières diffusant fortement le faisceau d'électrons.⁷⁴

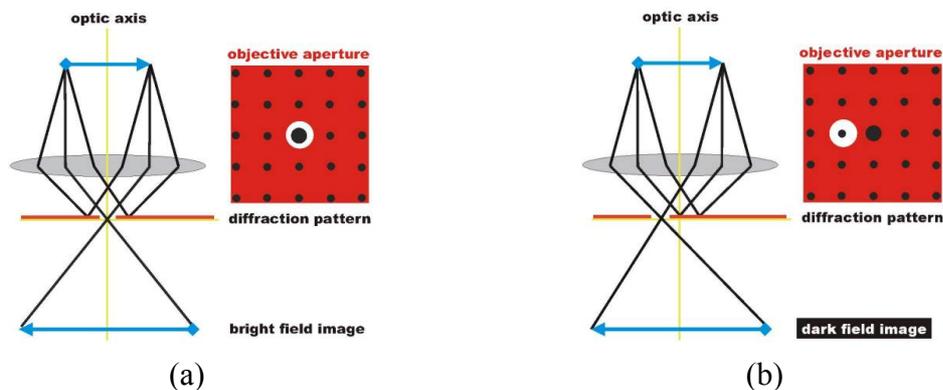


Figure 59 - principe de formation de l'image en (a) champ clair et (b) champ foncé.⁷⁶

6. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique de caractérisation semi-quantitative principalement utilisée pour l'analyse de surfaces solides, mais pouvant également être appliquée à des composés moléculaires. Cette technique de caractérisation permet de donner des informations sur l'état chimique de tout élément du tableau périodique (excepté l'hydrogène et l'hélium), en utilisant une radiation de photons X.

Une analyse XPS consiste à placer un échantillon dans une chambre d'observation qui est soumise à un ultra-haut vide (environ 10^{-9} Torr), puis à bombarder le solide par des photons X mono-énergétiques, qui proviennent le plus souvent de l'émission $K\alpha$ d'une anode en aluminium ($E = 1487$ eV) ou en magnésium ($E = 1254$ eV). Il s'ensuit l'expulsion d'électrons de cœur ou de valence, alors appelés photoélectrons. Ces derniers sont collectés et leur énergie cinétique est mesurée grâce à un analyseur. La Figure 60 illustre ces étapes. L'énergie cinétique des photoélectrons peut être reliée à leur énergie de liaison par la relation exprimée à l'équation 14, selon la loi de conservation de l'énergie. L'énergie de liaison est spécifique à chaque orbitale de chaque élément du tableau périodique. De plus, le déplacement des énergies de liaison dépend de l'état chimique de l'atome, rendant l'XPS particulièrement attractive. En effet, le changement d'état chimique d'un atome peut être vu comme étant tout élément pouvant affecter la nature de l'atome qui est observé. Par exemple, des changements d'oxydation, de valence, de type de ligand, peuvent affecter l'état chimique d'un atome.

$$E_k = E_{h\nu} - E_B - \phi_{XPS} \quad (14)$$

avec E_k l'énergie cinétique du photo-électron, $E_{h\nu}$ l'énergie des photons X, E_B l'énergie de liaison des électrons et ϕ_{XPS} la fonction de travail de spectromètre XPS.

Un spectre XPS correspond à un ensemble de raies basées sur un fond continu. Les photoélectrons qui ont subi des interactions inélastiques avant d'atteindre la surface, ont perdu une certaine quantité d'énergie cinétique et contribuent à former le bruit de fond du spectre XPS. Les photoélectrons qui atteignent la surface sans subir d'interactions inélastiques, conservent leur énergie cinétique et contribuent à former les pics photoélectriques. Ces derniers contribuent à construire « l'empreinte » de l'environnement chimique de l'élément dont les photoélectrons proviennent. Chaque pic photoélectrique est

identifié par : le nombre quantique principal du photoélectron ($n = 1, 2, 3 \dots$), son moment angulaire orbitaire ($l = 0 \text{ à } n-1$) et son moment angulaire total ($j = |l \pm s|$).

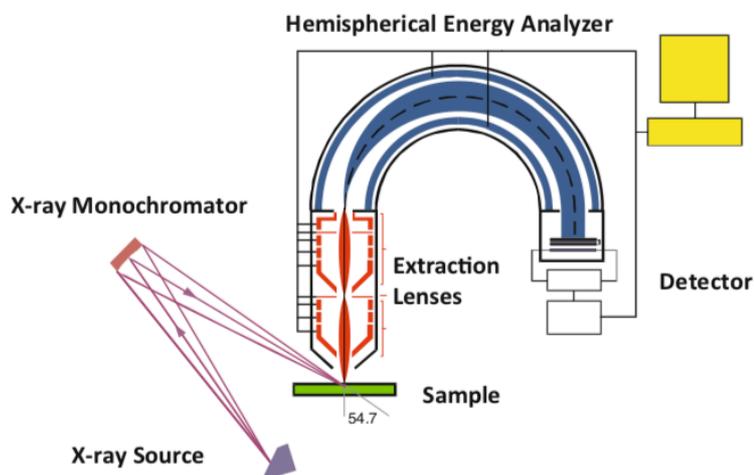


Figure 60 – schéma d'un spectromètre de photoélectrons-X.⁷⁷

L'utilisation seule des énergies de liaison peut s'avérer insuffisant pour déterminer l'état chimique de certains éléments. L'utilisation du paramètre Auger peut, quant à lui, outrepasser cette difficulté. Le paramètre Auger ainsi que le paramètre Auger modifié sont exprimés par les équations 15 et 16. L'émission d'un électron Auger résulte du mécanisme de relaxation par lequel un atome, qui a émis un photoélectron, comble la vacance électronique générée via : émission d'un électron Auger appartenant à une orbitale supérieure et repopulation de la vacance électronique par un électron appartenant à cette même orbitale (Figure 61). L'électron Auger éjecté est identifié par : la couche qui porte la vacance électronique, le niveau d'énergie d'où provient l'électron qui comble la valence et le niveau d'où provient l'électron Auger. L'énergie cinétique de l'électron Auger est fonction de la valence électronique de l'atome analysé : au plus la richesse électronique augmente, au plus l'énergie cinétique de l'électron Auger augmente.

$$\alpha = E_k(\text{Auger}) - E_k \quad (15)$$

$$\alpha' = E_B + E_k(\text{Auger}) \quad (16)$$

avec α le paramètre Auger, E_k l'énergie cinétique de l'électron Auger, E_k l'énergie cinétique du photo-électron, α' le paramètre Auger modifié et E_B l'énergie de liaison.

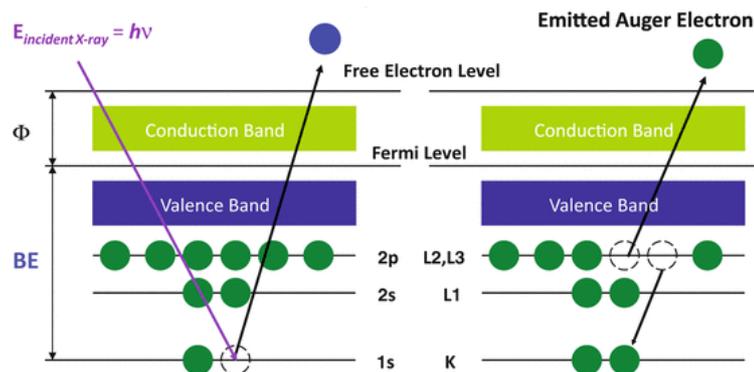


Figure 61 - à gauche, émission d'un photoélectron ; à droite, émission d'un électron Auger.⁷⁷

Dans le cadre de la détermination de l'état chimique d'un élément, le graphe Wagner peut s'avérer être un outil très utile. En effet, il permet de représenter, dans une forme compacte, l'énergie de liaison des photoélectrons (axe x), l'énergie cinétique des électrons Auger (axe y_{gauche}) et les paramètres Auger modifiés (axe y_{droite}) pour un élément donné, présent dans différents composés. De par sa définition, le paramètre Auger modifié est représenté par des droites de pente +1 (équation 16). Un exemple de graphe Wagner est présenté à la Figure 62. A chaque élément peut également être associé une droite de pente +3 car il est possible de montrer que, en bonne approximation, la relation entre l'énergie cinétique des électrons Auger et l'énergie de liaison des photoélectrons suit l'équation 17.

$$E_k = A - 3E_b \text{ où } A = [\text{const} + 2(V_M + kq)] \quad (17)$$

avec E_k l'énergie cinétique de l'électron Auger, E_b l'énergie de liaison du photo-électron, A est le paramètre Wagner, V_M le potentiel local de Madelung, q la charge de la valence de l'état initial et const et k sont des constantes qui dépendent de l'atome étudié.

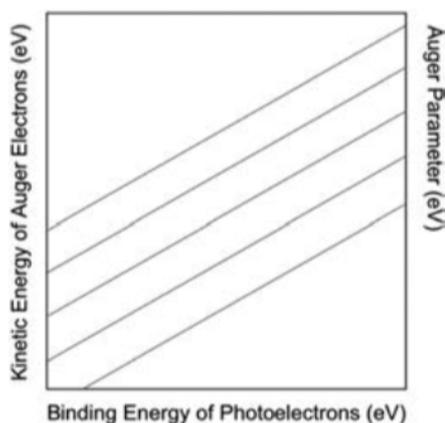


Figure 62 - exemple d'un graphe Wagner.⁵⁴

Un aspect supplémentaire pouvant être extrait du graphe Wagner, est la différence pouvant être faite entre des composés qui sont plus ou moins influencés par les effets d'états finaux ou initiaux. Un effet d'état initial est représenté par un déplacement d'énergie orbitale d'un atome n'ayant pas été soumis à des rayons X. Un effet d'état final est représenté, quant à lui, par une différence de polarisation du nuage électronique après ionisation par des rayons X. Ces effets sont très dépendants de la nature des ligands liés à l'élément d'intérêt. Dans le graphe Wagner, des composés suivant une droite de pente 1 ont des états finaux similaires tandis que ceux suivant une droite de pente 3 ont des états initiaux similaires. Dans certains cas, cette tendance peut aider à discerner l'état chimique de différents éléments.⁷⁸

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Tolmac, D.; Prulovic, S.; Lambic, M.; Radovanović, L. Z.; Tolmac, J. Global Trends on Production and Utilization of Biodiesel. *Energy Sources, Part B Econ. Plan. Policy* **2014**, *9* (2), 130–139.
- (2) Beschkov, V. Biogas, Biodiesel and Bioethanol as Multifunctional Renewable Fuels and Raw Materials. *Front. Bioenergy Biofuels* **2017**, 185–205.
- (3) Beschkov, V. Biogas, Biodiesel and Bioethanol as Multifunctional Renewable Fuels and Raw Materials. *Front. Bioenergy Biofuels* **2017**, 185–205.
- (4) Bhuiya, M. M. K.; Rasul, M. G.; Khan, M. M. K.; Ashwath, N.; Azad, A. K. Prospects of 2nd Generation Biodiesel as a Sustainable Fuel - Part: 1 Selection of Feedstocks, Oil Extraction Techniques and Conversion Technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *55*, 1109–1128.
- (5) Mota, C. J. A.; Peres Pinto, B.; de Lima, A. L. *Glycerol*; 2017.
- (6) Bhuiya, M. M. K.; Rasul, M. G.; Khan, M. M. K.; Ashwath, N.; Azad, A. K. Prospects of 2nd Generation Biodiesel as a Sustainable Fuel - Part: 1 Selection of Feedstocks, Oil Extraction Techniques and Conversion Technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *55*, 1109–1128.
- (7) Mota, C. J. A.; Peres Pinto, B.; de Lima, A. L. *Glycerol*; 2017.
- (8) Johnson, T. Duane; Taconi, A. K. The Glycerin Glut : Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production. *Environ. Prog.* **2007**, *26* (4), 338–348.
- (9) Nanda, M. R.; Zhang, Y.; Yuan, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H. S.; Charles, C. Catalytic Conversion of Glycerol for Sustainable Production of Solketal as a Fuel Additive : A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *56* (1), 1022–1031.
- (10) Cornejo, A.; Barrio, I.; Campoy, M.; Lázaro, J.; Navarrete, B. Oxygenated Fuel Additives from Glycerol Valorization. Main Production Pathways and Effects on Fuel Properties and Engine Performance: A Critical Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *79* (March), 1400–1413.
- (11) Sheldon, R. A. Metrics of Green Chemistry and Sustainability: Past, Present, and Future. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (1), 32–48.
- (12) Dunn, P. J. The Importance of Green Chemistry in Process Research and Development. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (4), 1452–1461.
- (13) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 301–312.
- (14) Constable, D. J. C.; Curzons, A. D.; Cunningham, V. L. Metrics to “green” Chemistry - Which Are the Best? *Green Chem.* **2002**, *4* (6), 521–527.
- (15) Anastas, P. T.; Bartlett, L. B.; Kirchoff, M. M.; Williamson, T. C. The Role of Catalysis in the Design, Development, and Implementation of Green Chemistry. *Catal. Today* **2000**, *55* (1–2), 11–22.
- (16) Helmut, B. *Gadi Rothenberg. Catalysis*; 2008; Vol. 22.
- (17) Ross, J. *Heterogeneous Catalysis*; 2012.
- (18) Thomas, J. M.; W.J., T. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*; 2015.
- (19) Evans, P. E. E.; Application, F.; Data, P. Process for Preparing Acetaldehyde

Diethyl Acetal. *Ger. Pat.* **1996**.

- (20) Gruttadauria, M.; Giacalone, F. *Catalytic Methods in Asymmetric Synthesis*; 2011.
- (21) Xu, R. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials Synthesis and Structure / Ruren Xu ... [et Al].*; 2007.
- (22) Soler-Illia, G. J. D. A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials : From Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (11), 4093–4138.
- (23) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45* (20), 3216–3251.
- (24) Hamley, I. *Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications*, John Wiley.; England, 2005.
- (25) Pitto-Barry, A.; Barry, N. P. E. Pluronic® Block-Copolymers in Medicine: From Chemical and Biological Versatility to Rationalisation and Clinical Advances. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (10), 3291–3297.
- (26) Paschalis, A.; Holzwarthf, J.; Hatton, A. Micellization of Poly (Ethylene Oxide) - Poly (Propylene Oxide) -Poly (Ethylene Oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions : Thermodynamics of Copolymer Association. *Macromolecules* **1994**, *27* (9), 2414–2425.
- (27) Bucknall, D. G. CHEMISTRY: Polymers Get Organized. *Science (80-.)*. **2003**, *302* (5652), 1904–1905.
- (28) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; 1990.
- (29) Hench, L.; West, J. The Sol-Gel Process. *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *90* (1), 33–72.
- (30) Boissiere, C.; Grosso, D.; Chaumonnot, A.; Nicole, L.; Sanchez, C. Aerosol Route to Functional Nanostructured Inorganic and Hybrid Porous Materials. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (5), 599–623.
- (31) Nanoparticle production - How nanoparticles are made https://www.nanowerk.com/how_nanoparticles_are_made.php.
- (32) Debecker, D. P.; Le Bras, S.; Boissière, C.; Chaumonnot, A.; Sanchez, C. Aerosol Processing: A Wind of Innovation in the Field of Advanced Heterogeneous Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 4112–4155.
- (33) Lu, Y.; Fan, H.; Stump, A.; Ward, T. L.; Rieker, T.; Brinker, C. J. Aerosol-Assisted Self- Assembly of Mesostructured Spherical Nanoparticles. *Nature* **1999**, *398*, 223–226.
- (34) Kim, S. H.; Liu, B. Y. H.; Zachariah, M. R. Ultrahigh Surface Area Nanoporous Silica Particles via an Aero-Sol-Gel Process. *Langmuir* **2004**, *20* (7), 2523–2526.
- (35) Bruinsma, P. J.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Baskaran, S. Mesoporous Silica Synthesized by Solvent Evaporation: Spun Fibers and Spray-Dried Hollow Spheres. *Chem. Mater.* **1997**, *9* (11), 2507–2512.
- (36) Fieser, M.; Fieser, L. *Organic Syntheses, Collective Volume 3*; Horning, E., Ed.; 1955.

- (37) Menezes, F. D. L.; Guimaraes, M. D. O.; da Silva, M. J. Highly Selective SnCl₂ - Catalyzed Solketal Synthesis at Room Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (47), 16709–16713.
- (38) Vicente, G.; Melero, J. A.; Morales, G.; Paniagua, M.; Martín, E. Acetalisation of Bio-Glycerol with Acetone to Produce Solketal over Sulfonic Mesostructured Silicas. *Green Chem.* **2010**, *12* (5), 899.
- (39) Ferreira, P.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Castanheiro, J. E. Valorisation of Glycerol by Condensation with Acetone over Silica-Included Heteropolyacids. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *98* (1–2), 94–99.
- (40) Manjunathan, P.; Maradur, S. P.; Halgeri, A. B.; Shanbhag, G. V. Room Temperature Synthesis of Solketal from Acetalization of Glycerol with Acetone: Effect of Crystallite Size and the Role of Acidity of Beta Zeolite. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *396*, 47–54.
- (41) Li, L.; Korányi, T. I.; Sels, B. F.; Pescarmona, P. P. Highly-Efficient Conversion of Glycerol to Solketal over Heterogeneous Lewis Acid Catalysts. *Green Chem.* **2012**, *14* (6), 1611.
- (42) Collard, X.; Li, L.; Lueangchaichaweng, W.; Bertrand, A.; Aprile, C.; Pescarmona, P. P. Ga-MCM-41 Nanoparticles: Synthesis and Application of Versatile Heterogeneous Catalysts. *Catal. Today* **2014**, *235*, 184–192.
- (43) Godard, N.; Vivian, A.; Fusaro, L.; Cannavici, L.; Aprile, C.; Debecker, D. P. High-Yield Synthesis of Ethyl Lactate with Mesoporous Tin Silicate Catalysts Prepared by an Aerosol-Assisted Sol–Gel Process. *ChemCatChem* **2017**, *9* (12), 2211–2218.
- (44) Kelkar, S.; Saffron, C. M.; Li, Z.; Kim, S.; Pinnavaia, T. J.; Miller, D. J.; Kriegel, R. Aromatics from Biomass Pyrolysis Vapour Using a Bifunctional Mesoporous Catalyst. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 803–812.
- (45) Uslamin, E. A.; Luna-murillo, B.; Kosinov, N.; Pieter, C. A.; Pidko, E. A.; Weckhuysen, B. M.; Hensen, E. J. M. Gallium-Promoted HZSM-5 Zeolites as Efficient Catalysts for the Aromatization of Biomass-Derived Furans. *Chem. Eng. Sci.* **2018**.
- (46) Kim, W.; So, J.; Choi, S. W.; Liu, Y.; Dixit, R. S.; Sievers, C.; Sholl, D. S.; Nair, S.; Jones, C. W. Hierarchical Ga-MFI Catalysts for Propane Dehydrogenation. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (17), 7213–7222.
- (47) Nanda, M. R.; Yuan, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H. S.; Poirier, M.-A.; Xu, C. C. Thermodynamic and Kinetic Studies of a Catalytic Process to Convert Glycerol into Solketal as an Oxygenated Fuel Additive. *Fuel* **2014**, *117*, 470–477.
- (48) Cataldo, M.; Nieddu, E.; Gavagnin, R.; Pinna, F.; Strukul, G. Hydroxy Complexes of Palladium (II) and Platinum (II) as Catalysts for the Acetalization of Aldehydes and Ketones. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *142*, 305–316.
- (49) Godard, N.; Collard, X.; Vivian, A.; Bivona, L. A.; Fiorilli, S.; Fusaro, L.; Aprile, C. Rapid Room Temperature Synthesis of Tin-Based Mesoporous Solids: Influence of the Particle Size on the Production of Ethyl Lactate. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *556* (February), 73–80.
- (50) Collard, X.; Louette, P.; Fiorilli, S.; Aprile, C. High Surface Area Zincosilicates as Efficient Catalysts for the Synthesis of Ethyl Lactate: An in-Depth Structural

- Investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (40), 26756–26765.
- (51) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069.
- (52) Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D.; Huang, X.; Zhao, G.; Wang, G.; et al. Investigation of the Morphology of the Mesoporous SBA-16 and SBA-15 Materials. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (1–2), 6024–6036.
- (53) Impérator-Clerc, M.; Davidson, P.; Davidson, A. Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (48), 11925–11933.
- (54) Bourque, J. L.; Biesinger, M. C.; Baines, K. M. Chemical State Determination of Molecular Gallium Compounds Using XPS. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (18), 7678–7696.
- (55) Moretti, G.; Palma, A.; Paparazzo, E.; Satta, M. Auger Parameter and Wagner Plot Studies of Small Copper Clusters. *Surf. Sci.* **2016**, *646*, 298–305.
- (56) Massiot, D.; Farnan, I.; Gautier, N.; Trumeau, D.; Trokiner, A.; Coutures, J. P. ⁷¹Ga and ⁶⁹Ga Nuclear Magnetic Resonance Study of β -Ga₂O₃: Resolution of Four- and Six-Fold Coordinated Ga Sites in Static Conditions. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1995**, *4* (4), 241–248.
- (57) Vivian, A.; Fusaro, L.; Debecker, D. P.; Aprile, C. Mesoporous Methyl-Functionalized Sn-Silicates Generated by the Aerosol Process for the Sustainable Production of Ethyl Lactate. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (11), 14095–14103.
- (58) Timken, H. K. C.; Oldfield, E. Solid-State Gallium-69 and Gallium-71 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Studies of Gallium Analogue Zeolites and Related Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (25), 7669–7673.
- (59) Chatterjee, M.; Iwasaki, T.; Onodera, Y.; Nagase, T.; Hayashi, H.; Ebina, T. Characterization of Ordered Mesoporous Gallium MCM-41 Synthesized at Room Temperature. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (6), 1654–1659.
- (60) Cheng, C.-F.; Klinowski, J. Synthesis and Characterization of the Mesoporous Galloaluminosilicate Molecular Sieve MCM-41. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92* (2), 289.
- (61) Vivian, A.; Fusaro, L.; Debecker, D. P.; Aprile, C. Mesoporous Methyl-Functionalized Sn-Silicates Generated by the Aerosol Process for the Sustainable Production of Ethyl Lactate. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (11), 14095–14103.
- (62) Rodrigues, R.; Mandelli, D.; Gonçalves, N. S.; Pescarmona, P. P.; Carvalho, W. A. Acetalization of Acetone with Glycerol Catalyzed by Niobium-Aluminum Mixed Oxides Synthesized by a Sol-gel Process. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *422*, 122–130.
- (63) Rossa, V.; Pessanha, Y. da S. P.; Díaz, G. C.; Câmara, L. D. T.; Pergher, S. B. C.; Aranda, D. A. G. Reaction Kinetic Study of Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (2), 479–488.
- (64) Hou, X.; Jones, B. T. Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectrometry. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R. A., Ed.; 2000; pp 9468–9485.

- (65) Caruso, F.; Mantellato, S.; Palacios, M.; Flatt, R. J. ICP-OES Method for the Characterization of Cement Pore Solutions and Their Modification by Polycarboxylate-Based Superplasticizers. *Cem. Concr. Res.* **2017**, *91*, 52–60.
- (66) Streletskiy, A.; Kolyagin, Y. Nuclear Magnetic Resonance <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article2047>.
- (67) Soderberg, T. The origin of the NMR signal [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry/Book%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_\(Soderberg\)/Chapter_05%3A_Structure_Determination_II/5.1%3A_The_origin_of_the_NMR_signal](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry/Book%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_(Soderberg)/Chapter_05%3A_Structure_Determination_II/5.1%3A_The_origin_of_the_NMR_signal).
- (68) Keeler, J. *Understanding NMR Spectroscopy*; 2002.
- (69) Silverstein, R.; Webster, F.; Kiemle, D. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, seventh ed.; Willey, J. & S., Ed.; 2005.
- (70) Laws, D. D.; Bitter, H.-M. L.; Jerschow, A. Solid-State NMR Spectroscopic Methods in Chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41* (17), 3096–3129.
- (71) Practicle Technology Labs. Mesopore Measurement <https://www.particletechlabs.com/analytical-testing/gas-adsorption-porosimetry-analyses/mesopore-measurement>.
- (72) Cullity, B.; Stock, S. *Elements of X-Ray Diffraction*, Pearson Ed.; 2014.
- (73) Kot, M. In-Operando Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study on the Resistive Switching Physics of HfO₂-Based RRAM, Brandenburg University of Technology Corbus, 2014.
- (74) Zhou, W. Transmission Electron Microscopy. In *Metal Oxide Catalysis*; 2009; pp 443–485.
- (75) Electron Microscopy <http://web.utk.edu/~prack/MSE 300/SEM.pdf>.
- (76) Krumeich, F. Image Modes in TEM <http://www.microscopy.ethz.ch/methods.htm>.
- (77) Haasch, R. T. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Auger Electron Spectroscopy (AES). In *Practical Materials Characterization*; Springer New York: New York, NY, 2014; pp 93–132.
- (78) Moretti, G.; Filippone, F.; Satta, M. Use of Auger Parameter and Wagner Plot in the Characterization of Cu-ZSM-5 Catalysts. *Surf. Interface Anal.* **2001**, *31* (4), 249–254.