

# Des nanoparticules métalliques supportées pour la dépollution de l'air

Joël Barrault, Sabine Valange, Jean-Michel Tatibouët, Stéphanie Thollon, Nathalie Herlin-Boime, Sophie Giraud, Jean-Christophe Ruiz, Bruno Fournel, Badreddine Bergaya, Jean-Pierre Joulin, Nadine Delbianco, Zelimir Gabelica et Marco Daturi

**Résumé** Les principaux objectifs du consortium NACACOMO (« Matériaux Nanocomposites, Catalyseurs pour la Conversion de Molécules organiques. Applications à l'environnement et à la chimie fine ») consistaient en la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation de matériaux solides et en l'évaluation des propriétés catalytiques de ces nouveaux composés conçus spécifiquement pour des applications sélectionnées, dont l'oxydation en phase gaz de composés organiques volatils. Cet article relate la mise au point de ces matériaux qui a résulté du perfectionnement de méthodes usuelles, mais aussi de nouvelles techniques de préparation ou de dépôt de phases actives sur des supports préformés. Il s'agissait de mettre à profit les technologies de préparation de solides maîtrisées par l'ensemble des partenaires du projet (dépôt MOCVD, pyrolyse laser, synthèse en phase CO<sub>2</sub> supercritique), afin de concevoir des catalyseurs plus homogènes, mieux dispersés, voire directement mis en forme, propriétés particulièrement importantes en catalyse hétérogène. L'élaboration de nanopoudres simples ou mixtes à base d'oxydes divisés (TiO<sub>2</sub>) ou de métaux supportés (Pt, Pd) de grande surface spécifique a été réalisée, ainsi que le dépôt de ces poudres sur des mousses céramiques (TiO<sub>2</sub>, zircone-alumine). D'autres systèmes catalytiques ont également été étudiés, tels que des nanoparticules métalliques (Pt, Pd, Rh, Ir) ou d'oxydes dispersés sur des mousses ou monolithes de type « nid d'abeille » de composition appropriée, ainsi que de nouveaux systèmes mono- ou bimétalliques à base d'argent.

**Mots-clés** Nanoparticules dispersées, DLI-MOCVD, pyrolyse laser, CO<sub>2</sub> supercritique, oxydation de composés organiques volatils.

**Abstract** **Synthesis of supported metallic nanoparticles and their use in air depollution**

The main objectives of the "NACACOMO" Consortium ("Nanomaterials: Catalysts for the Conversion of organic Molecules. Uses in fine chemicals and environment protection") consisted in generating novel catalysts composed of nanoparticles of metals (Pt, Pd, Ag...) and/or oxides (TiO<sub>2</sub>...) stabilized and well distributed over the surface of a support (foams, ceramics), by monitoring both the particle size and the "coating" process itself, using new technologies: CVD, plasma-spray, laser pyrolysis, supercritical preparation, which were compared to conventional soft chemistry recipes. The most accurate characterization of particle morphology, local structure, texture, spatial arrangement but also of their reactivity, were achieved by privileging the utilization of various *in situ* methods. Details on formation mechanisms of a solid nanoparticle at the atomic level (nucleation, growth and particle (re)distribution over the support...) could be obtained in selected cases, with opportunities for scaling up and shaping. The (chemical) nature of the so-obtained nanomaterials was monitored for selected catalytic applications involving the development of environmental friendly processes, such as oxidation of VOC, with a priority for aromatics and chlorinated compounds.

**Keywords** Dispersed nanoparticles, DLI-MOCVD, laser pyrolysis, supercritical CO<sub>2</sub>, volatile organic compounds oxidation.

En catalyse hétérogène, la conception et l'élaboration des catalyseurs solides sont déterminantes pour obtenir des matériaux mieux définis tant du point de vue de leur structure que de leur texture à la surface, ou au sein desquelles les phases actives sont parfaitement dispersées. En outre, la mise en forme de ces matériaux doit également être abordée dès que possible, afin de pouvoir envisager la transposition des résultats et des réactions à l'échelle industrielle. Nous décrivons ici des procédés de préparation peu usuels en catalyse, comme la pyrolyse laser, le dépôt de complexes organométalliques en phase vapeur (DLI-MOCVD\*) ou la synthèse en phase CO<sub>2</sub> supercritique.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'un programme de recherche intitulé NACACOMO, « Matériaux Nanocomposites, Catalyseurs pour la Conversion de Molécules organi-

ques. Applications à l'environnement et à la chimie fine », soutenu par le Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie. Le projet consistait d'une part en la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation de matériaux solides (catalyseurs), et d'autre part en l'évaluation des performances catalytiques de ces nouveaux composés conçus spécifiquement pour des applications dans les domaines de la chimie fine et sélective à haut rendement, du traitement de l'eau et du traitement de l'air (catalyse hétérogène d'oxydation).

Conformément aux objectifs, ces nouvelles voies d'accès ont conduit à des solides mieux définis à l'échelle nanométrique, tels que :

- des nanopoudres simples ou mixtes constituées d'oxydes divisés (TiO<sub>2</sub>) ou de métaux supportés (Pt, Pd) de grande surface spécifique,

## Lexique

Les termes suivis d'un astérisque\* dans le texte sont définis ci-dessous.

**CO<sub>2</sub> SC** : CO<sub>2</sub> supercritique.

**COV** : composé organique volatil.

**cps<sub>i</sub>** : nombre de cellules par unité de surface exprimée en pouce carré (« cell per square inch »).

**DRX** : diffraction des rayons X.

**DLIMOCVD** : dépôt chimique en phase vapeur couplé à un système d'injection liquide directe de précurseurs organométalliques (« direct liquid injection metal-organic chemical vapor deposition »).

**ICP-AES** : spectrométrie d'émission atomique (AES) à plasma induit par couplage inductif (ICP).

**IRTF** : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**MEB-FEG** : microscope électronique à balayage équipée d'un canon à émission de champ (FEG).

**MET** : microscopie électronique à transmission.

**ppi** : nombre de pores par pouce (« pore per inch »).

- le dépôt de ces poudres sur des mousses céramiques (TiO<sub>2</sub>, zircone-alumine),

- des nanoparticules métalliques (Pt, Pd, Rh, Ir) ou d'oxydes dispersés sur des mousses ou monolithes de type « nid d'abeille » de composition appropriée, ainsi que de nouveaux systèmes mono- ou bimétalliques à base d'argent.

Les propriétés catalytiques de ces matériaux ont ensuite été testées dans des réactions d'abatement de composés organiques volatils (COV) oxygénés ou chlorés (incluant des hydrocarbures aromatiques), choisis comme composés représentatifs des polluants de l'air. Il existe en effet des secteurs d'activité pouvant conduire à des émissions localisées (sources fixes) de polluants, qu'il est nécessaire d'éliminer à l'aide de procédés très performants impliquant la catalyse.

## Nanomatériaux préparés par DLI-MOCVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organométalliques couplé à un système d'injection liquide (DLI-MOCVD\*) s'est révélé être une technologie de premier choix puisqu'il permet de réaliser des couches minces nanostructurées dont la taille et la distribution des nanoparticules métalliques peuvent être contrôlées.

La synthèse de ces catalyseurs a été réalisée à pression atmosphérique ou sous vide, à une température de dépôt inférieure à 400 °C, au sein de structures complexes similaires aux supports utilisés dans le domaine du traitement des effluents gazeux (mousses, nids d'abeille céramiques) et sur support de silicium. Leurs propriétés ont été caractérisées par des méthodes physico-chimiques classiques et par spectroscopie infrarouge de molécules sondes adsorbées (IRTF\*).

### Technologie DLI-MOCVD : présentation, principe et solides préparés

Les catalyseurs nanostructurés ont été synthétisés en utilisant un dispositif d'injection et d'évaporation de précurseurs (liquides purs ou solutions), couplé à une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur (figure 1).

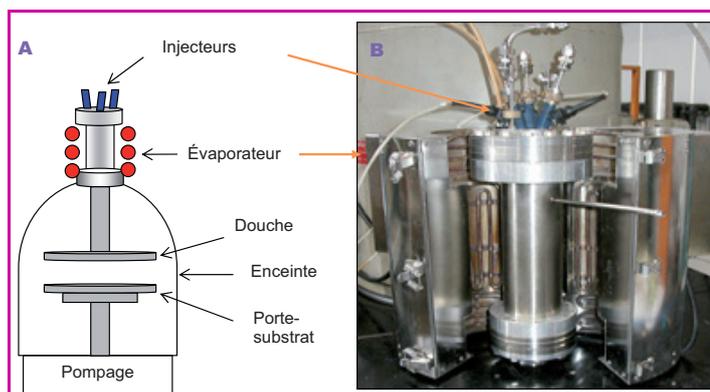


Figure 1 - A) Représentation schématique du dispositif expérimental DLI-MOCVD ; B) dispositif de vaporisation JIPELEC V4.

Des nanoparticules métalliques à base de métaux nobles ont été directement déposées sur substrats céramiques poreux (mousses Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, 20 à 40 ppi\* ou nid d'abeille 400 cps<sub>i</sub>\*), à partir des précurseurs organométalliques décrits dans le *tableau I*. Les dépôts ont été réalisés dans les conditions suivantes (*tableau II*) : vide primaire (400-1 000 Pa), température de dépôt inférieure ou égale à 350 °C, présence d'un gaz réactionnel composé en majorité d'un gaz réactif oxydant (par exemple O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>...) ou réducteur (H<sub>2</sub>) et de diazote (N<sub>2</sub>), débit total compris dans la gamme 100-400 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, temps de dépôt compris entre 10 et 40 min, durée d'ouverture de l'injecteur et fréquence d'injection qui ont pris des valeurs entre 1 et 4 ce qui conduit à des débits de solution compris entre 0,5 à 2 g.min<sup>-1</sup>.

### Caractérisations physico-chimiques des dépôts réalisés par DLI-MOCVD

Quelques-unes des caractéristiques morphologiques (taille des particules et distance inter-particulaire) issues des observations MEB-FEG\*, ainsi qu'une évaluation de la teneur en élément actif (taux de chargement) déposé sur le support (mousse ou nid d'abeille), déterminée par ICP-AES\*, sont présentées dans le *tableau III*.

De façon générale, l'observation par MEB-FEG et par MET\* des principaux systèmes catalytiques mis en œuvre par la voie CVD a montré que :

- dans le cas de la synthèse de rhodium et d'iridium, les conditions opératoires mises en œuvre n'ont pas permis de mettre en évidence la formation de nanoparticules (temps de réaction trop longs et/ou débits liquides trop élevés) : les dépôts se présentent sous la forme de films continus dont la taille des cristallites reste néanmoins faible (inférieure à 40 nm) ;

Tableau I - Précurseurs organométalliques utilisés dans le cadre de l'étude.

Précurseur	Formule chimique	Alias	Fournisseur	Solubilité (mol.L <sup>-1</sup> )
Acétylacétonate de platine(II)	Pt(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Pt(acac)	STREM Chemicals	Acétylacétonone 0,03
Diméthyl(cyclooctadiène) platine(0)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> )	Pt(cod)	STREM Chemicals	Xylène 0,025
Acétylacétonate de palladium(II)	Pd(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Pd(acac)	STREM Chemicals	Acétylacétonone 0,01
Acétylacétonate de rhodium(II)	Rh(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Rh(acac)	STREM Chemicals	Toluène 0,02
Acétylacétonate d'iridium(II)	Ir(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Ir(acac)	STREM Chemicals	Acétylacétonone 0,02
Pivalate d'argent(I)	Ag(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> )	Ag(piv)	EPICHEM	Mésitylène 0,15

Tableau II - Principales conditions opératoires pour les dépôts monométalliques.

Dépôt	T <sub>évaporateur</sub> (°C)	T <sub>substrat</sub> (°C)	Pression (Pa)
<b>Platine</b> <i>Pt(acac)</i>	220	275-350	400-1 000
<b>Palladium</b>	220	275-300	600
<b>Rhodium</b>	220	300-350	400
<b>Iridium</b>	220	350	400
<b>Argent</b>	170	280-330	400-1 000

Tableau III - Principales caractéristiques morphologiques et dosages en éléments métalliques des dépôts.

Dépôt	Taille des particules (nm)	Distance interparticulaire (nm)	Taux de chargement (%)
<b>Platine</b>	5-50	5-20	0,02-0,8
<b>Palladium</b>	1-20	20-40	0,05-0,5
<b>Rhodium</b>	<i>film ?</i>	--	0,09-0,3
<b>Iridium</b>	<i>film ?</i>	--	0,07-0,15
<b>Argent</b>	10-200	10-50	0,015-0,3

- pour les systèmes monométalliques à base d'argent, de palladium ou encore de platine, une dispersion relativement homogène de nanoparticules a été obtenue sur des supports préformés tels que des mousses (zircone-alumine, oxyde de titane) ou des monolithes de type « nid d'abeille » (cordiérite).

À titre d'exemple, la *figure 2* présente les clichés de MEB-FEG du dépôt d'argent. Les conditions de ce dépôt permettent de modifier la taille des particules d'argent [1] :

- pour un dépôt d'argent réalisé sous H<sub>2</sub> et 20 % de O<sub>2</sub>, le diamètre moyen des particules est compris entre 5 et 30 nm ;
- pour un dépôt d'argent réalisé sous 80 % de O<sub>2</sub>, la taille des grains est légèrement plus importante : entre 8 et 50 nm.

Par ailleurs, les radiogrammes de diffraction de rayons X indiquent la présence d'argent sous forme métallique.

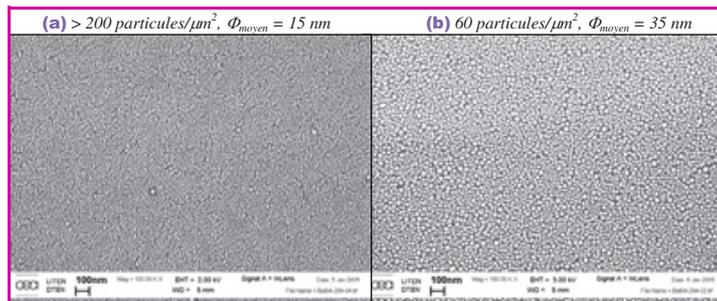
### Tests catalytiques en élimination de COV

#### Oxydation catalytique en présence de catalyseurs métalliques à base de platine

Le *tableau IV* regroupe les résultats les plus représentatifs de catalyseurs à base de platine supportés sur mousse de zircone-alumine 20ppi, dans l'oxydation du méthanol (MeOH). Il apparaît que les dépôts de platine sont extrêmement actifs à basse température (conversion totale du méthanol entre 60 et 80 °C) et ce, pour une teneur en métal très faible (< 0,04 %). La conversion du méthanol en CO<sub>2</sub> est également très importante, par exemple de 97 % pour le der-

Tableau IV - Résultats catalytiques relatifs à la conversion du méthanol sur catalyseurs à base de platine (précurseur : Pt(acac)) déposé sur supports de zircone-alumine 20 ppi (la dilution du gaz réactif est effectuée dans l'azote).

Catalyseur (Pt)	Teneur en Pt (10 <sup>-3</sup> %)	Gaz réactif	T <sub>substrat</sub> (°C)	Durée essai (min)	Conversion du MeOH	Conversion en CO <sub>2</sub>
<b>PtCVD1</b>	11	5 % H <sub>2</sub>	290	30	100 % à 80 °C	86 % à 80 °C
<b>PtCVD2</b>	4	80 % O <sub>2</sub>	340	10	91 % à 140 °C	49 % à 140 °C
<b>PtCVD3</b>	8	80 % O <sub>2</sub>	340	45	100 % à 110 °C	66 % à 100 °C
<b>PtCVD4</b>	10	80 % O <sub>2</sub>	350	60	100 % à 60 °C	97 % à 60 °C

Figure 2 - Clichés MEB-FEG des nanoparticules d'argent : (a) 50 % O<sub>2</sub>, (b) 75 % O<sub>2</sub>.

nier des catalyseurs présentés. Pour les autres préparations, l'oxydation est incomplète et conduit également à la formation de monoxyde de carbone.

D'autre part, des tests catalytiques sur quelques catalyseurs à base de platine ont été effectués avec un COV\* chloré, tel que le chlorobenzène. La *figure 3* présente le résultat obtenu avec le catalyseur codé PtCVD4, qui s'est révélé être le plus performant en oxydation totale du méthanol. Il apparaît que le dépôt de platine sur une mousse alumine-zircone présente d'excellentes performances en oxydation du chlorobenzène, largement supérieures à celles obtenues à partir du dépôt de platine par imprégnation sur le même support, et ce pour une teneur en platine bien inférieure. De plus, il est important de noter que seul le catalyseur à base de platine synthétisé par CVD n'engendre pas la formation de polychlorés (produits non souhaités, précurseurs de composés nettement plus toxiques, comme les dioxines).

#### Oxydation catalytique en présence de catalyseurs métalliques à base d'argent

Les résultats obtenus en oxydation totale du méthanol en présence de catalyseurs à base d'argent [1] sont regroupés dans le *tableau V*. Il apparaît que certains catalyseurs ne conduisent pas à une élimination totale du méthanol, même à température élevée (300 °C), alors que d'autres, élaborés en milieu oxydant ou réducteur dilué (les mieux dispersés), se révèlent très prometteurs, puisqu'actifs à basse température (120 °C) et relativement sélectifs en CO<sub>2</sub> (80 %). Ces paramètres opératoires semblent en effet favoriser la formation de petites particules d'argent en surface de la mousse céramique, résultat tout à fait remarquable pour la technologie DLI-MOCVD plus adaptée au dépôt continu de phase active sur support préformé.

#### Caractérisation des propriétés de surface par spectroscopie infrarouge

Les tests réactionnels effectués sur les catalyseurs préparés par MOCVD ont montré des résultats très prometteurs pour les échantillons à l'argent déposé sur plaque de silicium. Pour caractériser ces solides, diverses molécules sondes ont été utilisées, parmi lesquelles le monoxyde d'azote a permis de mettre en évidence certaines propriétés de réactivité. En effet, il a été montré que ce système constitué de nanoparticules métalliques, de taille contrôlée et bien dispersées, catalysait l'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote, et cela à température ambiante. Les espèces adsorbées de type nitrosonium, nitrite et

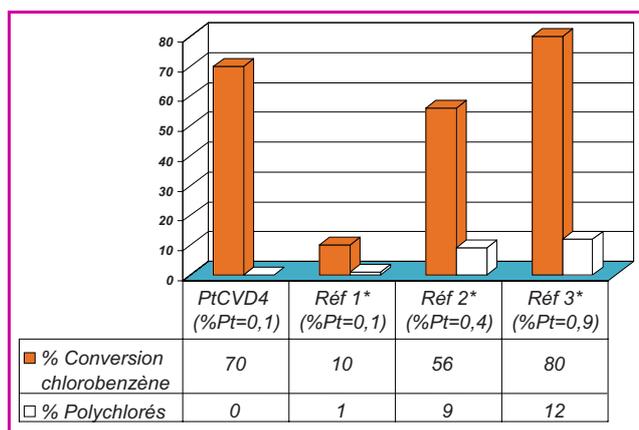


Figure 3 - Résultats catalytiques en conversion du chlorobenzène à 300 °C en présence de catalyseurs de platine déposés par voie CVD et imprégnation (\*) sur supports de zircone-alumine 20 ppi.

nitrate (indiquées comme intermédiaires dans les réactions de transformation des oxydes d'azote) ont également été identifiées.

Par ailleurs, des résultats intéressants ont également été observés sur des catalyseurs au platine. Un mécanisme dissociatif de NO a été détecté à une température relativement basse sur des échantillons réduits. Ce résultat suggère un potentiel important de ces matériaux dans des applications de réduction sélective des NOx, laissant entrevoir des perspectives importantes pour des applications industrielles.

Les caractérisations des propriétés de surface des échantillons ont ainsi non seulement apporté des informations déterminantes sur la composition superficielle des solides, et donc sur les propriétés catalytiques, mais elles ont également permis de découvrir de nouvelles applications inattendues pour certains échantillons.

## Conclusions

La synthèse de nanoparticules mono- et bimétalliques à base de Ag, Pt, Pd, Ir et Rh a été réalisée par la voie CVD assistée d'un système d'injection liquide des précurseurs organométalliques. Les résultats ont montré que les performances de la phase active métallique déposée dépendent non seulement de la sélection de précurseurs adéquats, mais également de la maîtrise des relations entre les paramètres de synthèse, la structure, la morphologie et l'activité catalytique des matériaux composites finaux. La maîtrise des conditions de dépôt CVD constitue un point crucial dans le procédé d'élaboration de nanoparticules métalliques dispersées supportées, ce qui permet, dans une seconde étape, de moduler la morphologie et la concentration des agrégats métalliques au sein des supports céramiques, éléments conditionnant l'efficacité catalytique des systèmes.

## Nanomatériaux préparés par pyrolyse laser

### Principe de la méthode de synthèse par pyrolyse laser et état de l'art

La pyrolyse laser repose sur l'interaction entre un précurseur gazeux ou liquide et un laser CO<sub>2</sub>, et nécessite donc une résonance entre le spectre d'émission du laser et

le spectre d'absorption d'au moins un des réactifs. Par transfert collisionnel, l'énergie du réactif excité par la radiation laser est transmise à l'ensemble du système réactif, qui voit sa température augmenter très rapidement. Une « flamme » incandescente peut être observée dans la zone d'interaction réactifs/laser. Après dissociation des précurseurs, des nanoparticules se forment puis subissent un effet de trempage en sortie de flamme. Cette chute brutale de température arrête la croissance des particules. Les nanopoudres sont ensuite collectées sur des barrières filtrantes sur lesquelles elles se présentent sous forme de dépôt (figure 4).

Les principales caractéristiques de cette méthode sont :

- l'obtention de poudres de grande pureté et le contrôle de la composition chimique, via un choix approprié des précurseurs chimiques. En effet, lors de la pyrolyse, il n'y a aucun contact avec les parois du réacteur et seule la pureté des réactifs régit la pureté des poudres synthétisées ;
- le contrôle de la puissance laser permet de contrôler la température de réaction, donc la croissance des grains et le type de structure (amorphe/cristallin) ;
- un temps de réaction court (1-100 ms) permet d'obtenir des solides présentant une surface spécifique élevée (50 à 500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et dont la taille des grains est ajustable dans la gamme de 10 à 60 nm (distribution en taille de particules généralement étroite).

### Synthèse et caractérisation de nanopoudres métal-TiO<sub>2</sub>

Pour les études comportant une phase métallique, le choix du support s'est porté sur une phase TiO<sub>2</sub> qui présente un meilleur comportement que SiO<sub>2</sub> face aux agressions chimiques et thermiques. Pour obtenir des nanopoudres composites de type métal-TiO<sub>2</sub>, la démarche suivie a toujours consisté à mélanger un précurseur contenant l'élément métallique (acétylacétonate) au TTIP (isopropoxyde de titane, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>), et à utiliser ce mélange directement dans le générateur d'aérosol de type pyrosol [2-3].

### Composites Pd-TiO<sub>2</sub>

L'acétylacétonate de palladium a été dissous dans un mélange de xylène et d'éthylacétate, puis cette préparation a été mélangée au TTIP. La solution résultante a été chauffée

Tableau V - Résultats catalytiques relatifs à la conversion du méthanol en présence de solides à base d'argent sur mousses zircone-alumine 20 ppi.

Catalyseur (Ag)	Teneur (10 <sup>-3</sup> %)	Gaz réactif	T <sub>substrat</sub> (°C)	Durée essai (min)	Conversion du MeOH	Conversion en CO <sub>2</sub>
AgCVD1	260	80 % O <sub>2</sub>	330	30	64 % à 300 °C	18 % à 300 °C
AgCVD2	110	80 % O <sub>2</sub>	300	60	100 % à 200 °C	70 % à 200 °C
AgCVD3	170	10 % H <sub>2</sub>	330	60	100 % à 120 °C	80 % à 120 °C
AgCVD4	275	20 % O <sub>2</sub>	330	60	100 % à 130 °C	76 % à 130 °C

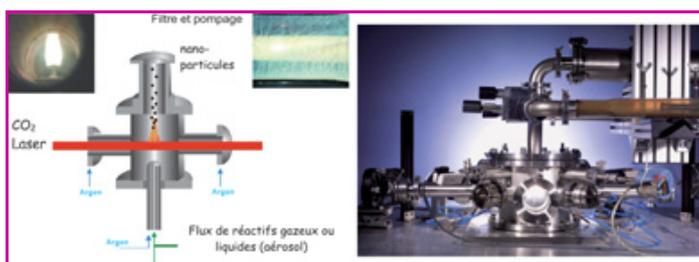


Figure 4 - Schéma de principe de la pyrolyse laser et photo du montage expérimental.

Tableau VI - Concentration en métal dans la solution et dans les poudres.

\*M/(M+TiO<sub>2</sub>) exprimé en pourcentage massique.

Échantillon	Concentration* du métal dans la solution	Concentration* du métal dans la poudre	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
TiPdO2	1	1,8	98
TiPdO3	1,5	1,3	104
TiPdO5	0,5	0,4	66

à 45 °C pour favoriser la solubilisation, avant d'être introduite dans le pyrosol.

Le *tableau VI* montre qu'en utilisant le pyrosol, la teneur en métal contenue dans la poudre est du même ordre de grandeur que celle présente dans la solution. Par ailleurs, la surface spécifique des poudres composites est appréciable, de l'ordre de 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. L'évaluation des propriétés catalytiques de la nanopoudre codée TiPdO3 en oxydation du chlorobenzène indique que ce composé est particulièrement actif, tout en produisant très peu de composés polychlorés (*tableau VII*). La très bonne activité développée par le composite Pd-TiO<sub>2</sub> élaboré par pyrolyse laser pourrait s'expliquer par une interaction et/ou dispersion favorable du palladium sur le support de TiO<sub>2</sub> et constitue ainsi une originalité par rapport aux travaux publiés. Concernant la réaction d'élimination du méthanol, les échantillons TiPdO3 et TiPdO5 conduisent tous deux à une conversion totale du méthanol à 120 °C, avec une production en CO<sub>2</sub> supérieure à 95 %.

Tableau VII - Conversion du chlorobenzène, sélectivité en CO<sub>2</sub> et conversion en produits polychlorés (PhCl<sub>2+</sub>) après 6 h de réaction à 350 °C.

Échantillon	Sélectivité en CO <sub>2</sub> (%)	Conversion du chlorobenzène (%)	Conversion en PhCl <sub>2+</sub> (%)
Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (éch. de référence)	76	81	3,8
Pd/TiO <sub>2</sub>	88	100	3,5

### Composites Pt-TiO<sub>2</sub>

Les synthèses des composites platine-TiO<sub>2</sub> ont été effectuées en plusieurs séries en utilisant une procédure et des conditions expérimentales proches de celles décrites précédemment. Le *tableau VIII* indique également que la concentration métallique au sein de la poudre est en bon accord avec celle de la solution et ce, même pour des concentrations en platine élevées. La surface spécifique des composites varie de 90 à plus de 120 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Cette évolution correspond à un net changement de taille concernant à la fois les supports et les nanoparticules de Pt, comme cela a été observé par microscopie électronique. La taille des particules du composite codé TiPtOC17 est de l'ordre de 7 nm et les mesures de chimisorption de H<sub>2</sub>, en bon accord avec les observations MET, mettent en évidence des

particules de platine de l'ordre de 1 à 2 nm. La dernière colonne du *tableau VIII* présente les résultats obtenus en conversion du méthanol, plus particulièrement la température de réaction pour obtenir une conversion du méthanol en gaz carbonique de 50 %. On constate que la modification des conditions de préparation, qui influence directement la surface du support et la dispersion du platine, a un effet déterminant sur l'activité du catalyseur [4]. De plus, si l'on compare ces résultats à ceux des composites Pt-TiO<sub>2</sub> obtenus par imprégnation (teneur en Pt 0,5 %), on constate que la dernière série de poudres synthétisées directement par pyrolyse laser a une activité plus importante que celle d'un catalyseur de même teneur en platine déposé sur un oxyde de titane, lui-même obtenu par pyrolyse laser.

Enfin, ces matériaux se sont également révélés actifs et sélectifs dans la conversion du chlorobenzène.

### Mise en forme des catalyseurs : dépôt de nanopoudres (M-TiO<sub>2</sub>) préparées par pyrolyse laser sur supports céramiques

#### Principe

Le dépôt des nanopoudres à base de platine et de palladium synthétisées par pyrolyse laser a ensuite été réalisé sur des supports préformés (mousses céramiques fournies par la société CTI-SA). Pour cela, des suspensions généralement aqueuses, de concentration appropriée de nanopoudres obtenues par pyrolyse laser, ont été préparées. La stabilité des suspensions a été déterminée par mesure du potentiel zêta. Plus précisément, les valeurs de mobilité électrophorétique permettent de déterminer les zones de plus grande stabilité. Il est ainsi possible de déterminer le pH du point iso-électrique (pH<sub>ie</sub>) pour lequel la charge nette de la particule est nulle. À ce pH, les particules flocculent très rapidement, ce qui rend possible leur récupération aisée par sédimentation [5].

Après traitement aux ultrasons, les suspensions stables obtenues sont utilisées pour le dépôt par immersion d'un monolithe. Le dépôt est ensuite séché à l'air libre, puis activé à une température comprise entre 250 à 550 °C, afin d'améliorer l'adhérence et la cohésion du dépôt.

#### Préparation, dépôt et caractéristiques des composites mis en forme

Les dépôts ont été effectués dans des suspensions optimisées de poudres de composites Pd-TiO<sub>2</sub> (réf. TiPdO3) et Pt-TiO<sub>2</sub> (réf. TiPtOC19) préparées par pyrolyse laser, sur mousse d'alumine-zircone (20 ppi) et sur cordiérite de type « nids d'abeille » (200 cps), tous deux recouverts d'un « washcoat » (dépôt en couche) d'alumine de grande surface spécifique.

Les suspensions sont préparées dans l'eau, avec un taux de charge en poudre de 100 g par litre d'eau. Le dispersant (Dolapix CA) ainsi que le liant (Optapix G1387) sont ajoutés dans les proportions respectives de 4 et 18 % en masse par rapport à la masse de nanopoudre introduite dans la suspension. L'homogénéité de la suspension est obtenue par un passage au mélangeur « turbulat » avec des billes en

Tableau VIII - Principales conditions de synthèse et caractéristiques des composites Pt-TiO<sub>2</sub> : effet de la focalisation du laser.

Échantillon	Puissance laser incidente (W)	Puissance laser absorbée (W)	% Pt sol. (Pt/Pt-TiO <sub>2</sub> )	% Pt poudre (Pt/Pt-TiO <sub>2</sub> )	S <sub>BET</sub> 400 °C/3 h air (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	T à 50 % de conv. de MeOH (°C)
TiPtOC1	650 (non foc.)	130	0,5	0,5	92	80
TiPtOC17	650	60-70	0,5	0,18	122	45

zirconium pendant au moins une heure. Les dépôts ont été réalisés par immersion des monolithes dans les suspensions préparées. La figure 5 montre l'accroissement linéaire de la masse de dépôt en fonction du nombre d'imprégnations, quel que soit le volume du support (figure 5a) ou le type de support céramique, mousse ou nid d'abeille (figure 5b).

La poudre de composite Pt-TiO<sub>2</sub> a également été déposée sur des mousses et structures nids d'abeille. Dans ce dernier cas, trois immersions dans la suspension permettent de déposer une quantité équivalente à celle préconisée en général pour ce type de catalyseur, à savoir une quantité telle que la teneur en métal soit comprise entre 0,7 et 1,4 g par litre de monolithe.

Les éprouvettes ont ensuite été traitées thermiquement sous air à 460 °C pendant trois heures. L'aspect des mousses avant et après l'enduction des nanopoudres de Pd-TiO<sub>2</sub> est présenté figure 6. Il apparaît que le dépôt de la nanopoudre présente une bonne adhérence.

La microstructure des mousses est présentée figure 7. La figure 8 confirme que le dépôt de Pd-TiO<sub>2</sub> recouvre toute la surface de la mousse et que les grains conservent leur taille nanométrique après le traitement thermique.

#### Caractérisation des propriétés catalytiques de Pd-TiO<sub>2</sub> déposé sur une mousse de zirconium-alumine, lors de la conversion du méthanol

La figure 9 montre que l'activité catalytique en conversion du méthanol d'un catalyseur en poudre Pd-TiO<sub>2</sub> (réf. : TiPdO<sub>3</sub>) est semblable à celle de catalyseurs de type monolithe comportant la même quantité de Pd-TiO<sub>2</sub> (même précurseur). Les performances catalytiques des nanopoudres ne sont donc pas modifiées après leur immobilisation sur des supports céramiques [6]. Deux essais ont été effectués afin de vérifier la reproductibilité de l'étape d'enduction.

Cette partie de l'étude a permis de montrer que des nanopoudres métal-TiO<sub>2</sub> d'une grande homogénéité pouvaient être obtenues par pyrolyse laser, conduisant à des propriétés catalytiques originales dans l'oxydation de divers COV. De plus, ces phases actives peuvent être facilement déposées sur divers monolithes de composition appropriée sans modification de leurs caractéristiques physico-chimiques et de leurs propriétés catalytiques, ce qui est particulièrement important pour envisager une application réelle.

## Nanomatériaux préparés en milieu supercritique

### État de l'art : synthèse minérale en milieu CO<sub>2</sub> supercritique

Le CO<sub>2</sub> supercritique (SC) est un milieu adapté pour l'élaboration de nanomatériaux possédant des caractéristiques

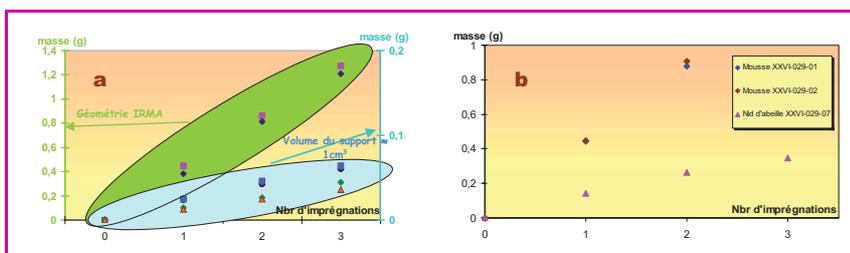


Figure 5 - Évolution de la masse de dépôt en fonction du nombre d'imprégnations dans les suspensions a) composite Pd-TiO<sub>2</sub> et b) composite Pt-TiO<sub>2</sub>.



Figure 6 - Aspect des mousses avant et après le dépôt de nanopoudres de Pd-TiO<sub>2</sub>.

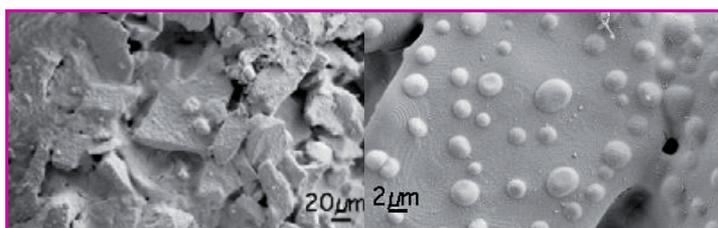


Figure 7 - Microstructure du support céramique en alumine-zirconium sur lequel est déposé un « wash coat » d'alumine de grande surface spécifique.

originales. Par ajustement des conditions opératoires, il permet de contrôler la morphologie des poudres obtenues et d'abaisser la température de formation des phases cristallines. Ce milieu favorise donc la synthèse de matériaux de surface élevée et une grande dispersion des centres actifs.

Récemment, la synthèse de dioxyde de titane a été réalisée par procédé sol-gel en milieu CO<sub>2</sub> SC\*. Lors de cette étude, un hydroxyde de titane sous forme amorphe avec une surface spécifique comprise entre 400 et 490 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a été obtenu sous une pression de 30 MPa.

L'élaboration de matériaux par cette méthode apparaît ainsi comme une alternative à de nombreuses méthodes traditionnelles (broyage de poudres, atomisation, méthode



Figure 8 - Microstructure des dépôts de Pd-TiO<sub>2</sub> (TiPdO<sub>3</sub>) à différents grossissements.

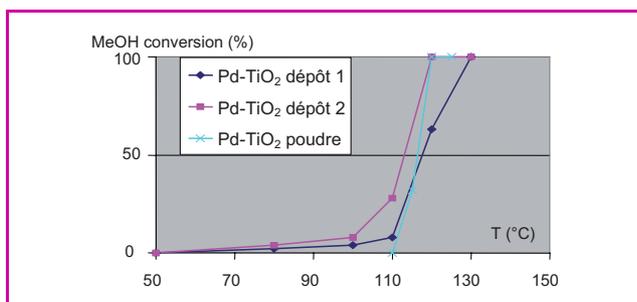


Figure 9 - Activité catalytique de dépôts de Pd-TiO<sub>2</sub> sur mousse et de la nanopoudre correspondante.

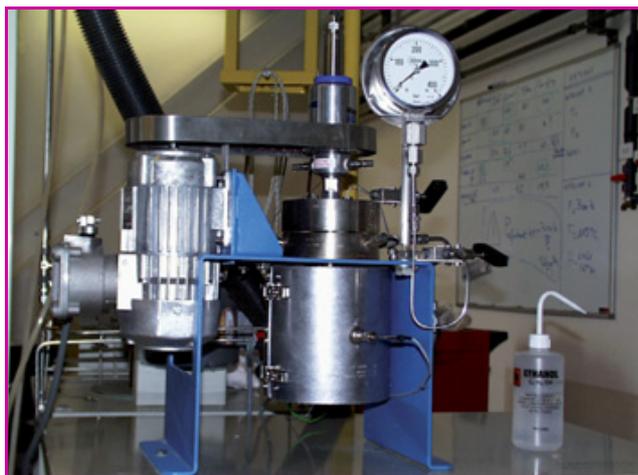


Figure 10 - L'autoclave agité.

sol-gel, etc.). D'autre part, l'imprégnation en milieu supercritique est un procédé d'élaboration de couches minces. La détente du mélange précurseurs/fluide supercritique provoque la précipitation du composé sur le substrat macroporeux. Des films de silice ou d'oxydes mixtes d'yttrium, baryum et cuivre ont été réalisés. Cette technologie permet, grâce aux propriétés de transport du fluide supercritique, d'imprégner des pièces macroporeuses de géométries complexes (mousses céramiques, monolithes de type nid d'abeille...).

### Synthèse en milieu CO<sub>2</sub> supercritique : présentation et dispositif

La photographie d'un réacteur agité de laboratoire est présentée sur la figure 10 et une représentation schématique de l'appareillage utilisé est donnée figure 11. Il s'agit d'un réacteur en acier inoxydable, agité mécaniquement, d'un

volume interne de 1 litre et dont les conditions maximales de travail sont de 600 °C et 40 MPa. Ce réacteur fonctionne en « mode batch »<sup>(1)</sup>, impliquant l'introduction des précurseurs organométalliques dans le réacteur avant leur modification par hydrolyse. Aucun soutirage n'est effectué pendant la réaction. L'autoclave est équipé de deux lignes d'alimentation distinctes. La première permet l'introduction depuis un stockage externe du CO<sub>2</sub>, qui est d'abord liquéfié avant d'être pompé, puis préchauffé. La seconde ligne permet l'apport d'eau par l'intermédiaire d'une pompe chromatographique (Waters Pump 515), autorisant un débit d'injection compris entre 0,01 et 10 mL.min<sup>-1</sup> sous une pression maximale de 40 MPa. La pression dans l'autoclave est maintenue par une vanne à pointeau haute pression. Le temps de contact est fixé à 5 min. La détente du milieu réactionnel est réalisée par échappement vers l'évent, soit après passage du flux au travers d'un étage de séparation à effet cyclone.

### Synthèse de l'oxyde de titane en phase supercritique et dépôt de palladium

La synthèse est réalisée par réaction entre un précurseur organométallique, le tétraisopropoxyde de titane, et l'eau dans le CO<sub>2</sub> supercritique. La réaction à basse température (50 à 200 °C) conduit à la formation d'hydroxyde de titane, alors qu'une plus haute température (250 °C) permet d'obtenir directement le TiO<sub>2</sub> sous une forme cristallisée. Les réactions ainsi mises en jeu sont l'hydrolyse et la condensation du tétraisopropoxyde de titane en présence d'eau. Le produit de la réaction, l'hydroxy-oxyde de titane, est un composé solide qui précipite dès sa formation. L'alcool formé après l'hydrolyse ainsi que l'excès de précurseur sont séparés du milieu réactionnel lors de la détente du CO<sub>2</sub>.

**Remarque :** la formation de TiO<sub>2</sub> peut être obtenue soit par un post-traitement thermique, soit par chauffage in situ lors de la réaction.

La taille des pores des phases TiO<sub>2</sub> élaborées en phase CO<sub>2</sub> SC augmente de manière significative avec la température. Cette évolution des diamètres des pores peut être justifiée par l'augmentation du coefficient de diffusion des solutés dans le solvant. En effet, la décroissance de la masse volumique avec la température augmente l'agitation moléculaire et diminue la viscosité. Jusqu'à une température de 200 °C, le matériau est amorphe. Il développe une surface spécifique de l'ordre de 410 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (méthode BET<sup>(2)</sup>) et un volume poreux de 0,25 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. L'essai réalisé à 250 °C conduit à l'obtention d'oxyde de titane sous forme anatase. Ce matériau cristallisé développe une surface spécifique de 112 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et un volume poreux inchangé à 0,24 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

L'observation par microscope électronique à balayage révèle des poudres d'hydroxyde de titane formées d'agglomérats de l'ordre du micron, composés d'une sous-structure de grains nanométriques.

Le produit obtenu à 50 °C et 30 MPa est composé de particules sphériques relativement homogènes et agglomérées dont la taille des cristallites est comprise entre 15 et 30 nm. Les particules sont regroupées en agrégats de plusieurs centaines de nanomètres. La taille des particules obtenues à des températures plus élevées (150 et 250 °C) n'est pas modifiée de manière importante. En revanche, une forte diminution de la surface spécifique est observée en raison de la densification du solide correspondant à l'apparition de cristallites d'anatase (250 °C). Ceci peut être justifié par la très grande réactivité du matériau liée à la faible taille des particules élémentaires. On assiste alors à un compactage causé

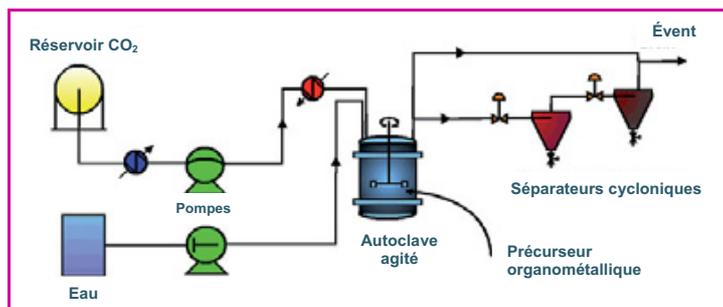


Figure 11 - Schéma de principe du banc d'essai de synthèse en phase supercritique.

Tableau IX - Résultats des tests catalytiques des composites Pd/TiO<sub>2</sub> dans la réaction de conversion du méthanol.

T (°C)	0,5 % TiO <sub>2</sub> /Pd Degussa		0,5 % TiO <sub>2</sub> /Pd SC (250 °C-300 bar)		0,5 % Ti(OH) <sub>4</sub> /Pd SC (200 °C-300 bar)	
	MeOH (%)	CO <sub>2</sub> (%)	MeOH (%)	CO <sub>2</sub> (%)	MeOH (%)	CO <sub>2</sub> (%)
50	0	0	0	1	0	0
60	6	3	24	2	3	0
70	100	93	100	100	100	90

par la cristallisation du solide en phase anatase.

L'imprégnation de palladium a été effectuée par la méthode conventionnelle et les supports suivants ont été utilisés : TiO<sub>2</sub> Degussa P25: 50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 0,27 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> ; TiO<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> obtenu en milieu SC (200 °C, 300 bar) : 409 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 0,23 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> ; TiO<sub>2</sub> obtenu en milieu SC (250 °C, 300 bar) : 112 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 0,23 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

### Propriétés catalytiques des composites Pd/TiO<sub>2</sub> dans la conversion du méthanol

La conversion du méthanol a été choisie pour évaluer les performances catalytiques des composites Pd/TiO<sub>2</sub> ; les résultats sont rassemblés dans le *tableau IX*. Une conversion totale du méthanol est obtenue pour les trois catalyseurs à 70 °C. Les performances catalytiques de ces matériaux sont donc significatives et ce, pour une température relativement basse. Le TiO<sub>2</sub> phase anatase élaboré en milieu SC est néanmoins le plus performant, puisque le méthanol est complètement transformé en gaz carbonique.

En outre, des catalyseurs contenant une teneur plus faible en métal (0,1 %) ont été également préparés à partir de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 : 50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 0,27 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> ; et de TiO<sub>2</sub> obtenu en milieu SC (250 °C, 300 bar) : 112 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 0,23 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Les résultats sont consignés dans le *tableau X*. La conversion totale du méthanol apparaît à 70 °C pour le TiO<sub>2</sub> anatase élaboré en milieu SC, alors qu'elle nécessite 80 °C pour le catalyseur commercial. Les performances catalytiques du TiO<sub>2</sub> SC sont donc également très intéressantes à un pourcentage de palladium très faible (0,1 %).

Les résultats catalytiques (conversion du méthanol) montrent donc que l'élaboration d'hydroxyde ou d'oxyde de titane en milieu CO<sub>2</sub> SC, suivie d'une étape d'incorporation des métaux nobles par mécano-synthèse, conduit à des performances catalytiques comparables, voire supérieures à celles obtenues avec des supports connus, et ceci pour des concentrations en métaux nobles très faibles (0,1 %).

### Synthèse d'oxyde de titane en phase supercritique et dépôt in situ de Pd et Pt

La synthèse des nanoparticules catalytiques Pd(Pt)-TiO<sub>2</sub> a été réalisée en « batch » à une pression de 30 MPa, sous une température variant entre 100 et 300 °C. Il s'agit d'une élaboration de catalyseurs biphasiques supportés par hydrolyse puis condensation d'un alcoxyde de titane (tétraisopropoxyde

de titane, Ti(OiPr)<sub>4</sub>) et d'une solution d'un précurseur de palladium (nitrate) ou de platine (acétylacétonate), en milieu CO<sub>2</sub> SC. Les principales caractéristiques des poudres obtenues sont présentées dans le *tableau XI*.

Lors d'études précédentes sur la synthèse d'hydroxy-oxyde de titane [7-8], il a été observé que la taille des pores augmentait de manière significative avec la température. Cette évolution des diamètres des pores a été justifiée par l'augmentation du coefficient de diffusion des solutés dans le solvant. Dans la présente étude, il apparaît que la taille des pores et le volume poreux restent stables à une température d'élaboration qui se situe entre 50 et 200 °C. Cette stabilité peut être justifiée par le dépôt de palladium ou de platine à la surface des particules d'hydroxy-oxyde ou d'oxyde de titane lors de la diminution de la masse volumique du CO<sub>2</sub> avec la température. D'autre part, nous obtenons un matériau cristallin de structure anatase dès 200 °C, avec une surface spécifique de l'ordre de 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, identique à la surface obtenue dans le cas de l'hydroxy-oxyde de titane (en phase amorphe) seul pour des concentrations en métaux nobles relativement faibles (Pd-TiO<sub>2</sub> 0,5 % en masse de Pd).

Ces résultats indiquent donc que le dépôt *in situ* de palladium ou du platine en milieu CO<sub>2</sub> SC a une influence notable sur la température de cristallisation du TiO<sub>2</sub> (abaissement de la température de cristallisation du TiO<sub>2</sub> anatase de 50 °C). D'autre part, la surface spécifique diminue

Tableau X - Résultats catalytiques en conversion du méthanol en présence des phases TiO<sub>2</sub>/Pd 0,1 %.

T (°C)	0,1 % TiO <sub>2</sub> /Pd Degussa		0,1 % TiO <sub>2</sub> /Pd SC (250 °C-300 bar)	
	MeOH (%)	CO <sub>2</sub> (%)	MeOH (%)	CO <sub>2</sub> (%)
50	0	0	0	1
60	4	0	6	2
70	10	1	100	82
80	100	78		

Tableau XI - Caractéristiques des poudres Pd(Pt)-TiO<sub>2</sub> obtenues par synthèse directe (CO<sub>2</sub> SC 30 MPa).

Métal	Temp. synthèse (°C) (densité CO <sub>2</sub> )	Teneur en métal noble (%)	Surface BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diamètre de pores (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Nature du substrat	
Pd	50 (870 kg.m <sup>-3</sup> )	0,01	470	1,9	0,31	TiO <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> amorphe	
		0,1	350	2,8	0,11	idem	
		0,5	460	3,3	0,39	idem	
	150 (520 kg.m <sup>-3</sup> )	0,01	460	1,6	0,15	TiO <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> amorphe	
		0,02	405	1,9	0,08	idem	
		0,1	219	2,9	0,05	idem	
		200 (390 kg.m <sup>-3</sup> )	0,01	296	1,6	0,23	anatase
			0,02	257	3,7	0,27	anatase
	300 (285 kg.m <sup>-3</sup> )	0,1	194	3,6	0,25	anatase	
		0,5	410	2,9	0,21	anatase	
		100 (662 kg.m <sup>-3</sup> )	0,1	60	9,4	0,19	anatase
			0,1	360	2,7	0,10	TiO <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> amorphe
Pt	300 (285 kg.m <sup>-3</sup> )	0,1	60	13,4	0,20	anatase	

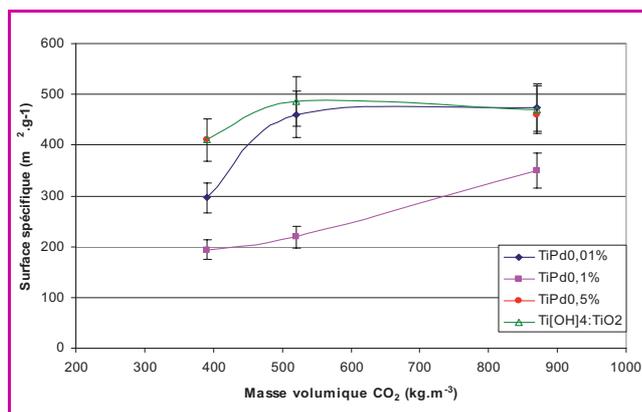


Figure 12 - Influence de la densité du CO<sub>2</sub> SC sur la surface spécifique des solides.

fortement avec l'augmentation de la température de synthèse (60 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 300 °C). L'influence de la masse volumique du CO<sub>2</sub> SC sur la surface spécifique développée par les composés peut être facilement visualisée sur la figure 12. À une pression constante de 30 MPa, la surface spécifique maximale est atteinte pour une masse volumique de CO<sub>2</sub> de 500 kg.m<sup>-3</sup>. Ce maximum n'est cependant pas atteint avec une concentration en palladium de 0,1 % en masse.

L'observation des échantillons au microscope électronique révèle la présence de poudres agglomérées (agrégats de quelques centaines de nanomètres), quelle que soit la concentration en métal noble (figure 13). La taille des particules formant ces agrégats est comprise entre 15 et 30 nm. La poudre à 0,5 % en masse de palladium semble plus homogène (les agrégats sont pontés) que les poudres avec des concentrations en métal noble plus faible (0,01 et 0,1 % en masse). Cette cristallisation dès 200 °C en phase anatase a été confirmée par les analyses DRX\*.

Par ailleurs, des dépôts de Pd-TiO<sub>2</sub> de 0,1 % en masse de palladium ont été réalisés sur une mousse céramique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Ces supports présentent une structure macroporeuse de manière à minimiser les pertes de charge consommatrices d'énergie. Une telle réalisation implique obligatoirement une imprégnation des parois de la mousse en profondeur, afin de favoriser un échange en volume et une optimisation de la surface spécifique. De plus, l'imprégnation doit être stable à haute température afin d'éviter un décollement de la couche active.

Le dépôt de la couche active catalytique Pd-TiO<sub>2</sub> (7 %) a été réalisé en « batch » pendant 15 min à 30 MPa et 300 °C. L'observation par microscopie électronique révèle un dépôt à la surface et à l'intérieur de la structure macroporeuse. Cette couche active obtenue par imprégnation en milieu CO<sub>2</sub> SC du support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> semble homogène et recouvre totalement la granulométrie du support.

Cette étude a montré que le CO<sub>2</sub> SC constitue un milieu adapté à l'élaboration de composés catalytiques Pd(Pt)-TiO<sub>2</sub>. La synthèse de ces catalyseurs a été réalisée sous pression de CO<sub>2</sub> à 30 MPa, sous une température variant entre 50 et 300 °C. Le dépôt de métaux nobles en milieu CO<sub>2</sub> SC a une influence notable sur la température de cristallisation du TiO<sub>2</sub> (abaissement de la température de cristallisation du TiO<sub>2</sub> en phase anatase de 50 °C). La surface BET obtenue (410 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) est très importante pour un composé cristallisé type TiO<sub>2</sub> en phase anatase. Les résultats catalytiques des matériaux de type Pd(Pt)-TiO<sub>2</sub> synthétisés *in situ* montrent une très bonne réactivité pour

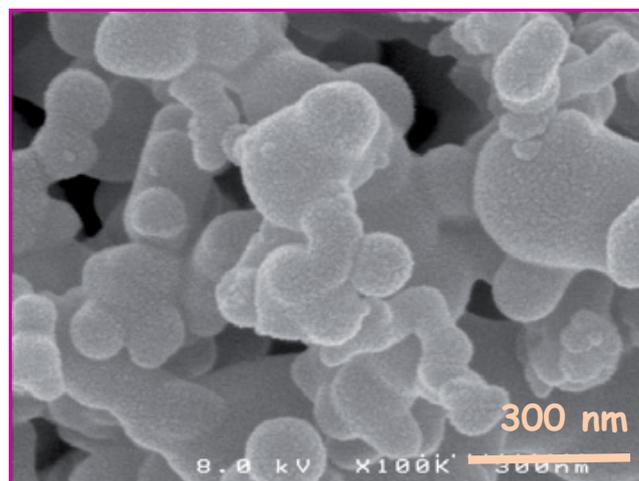


Figure 13 - Vue en microscopie électronique à balayage des poudres Pd-TiO<sub>2</sub> 0,5 % en masse de palladium, synthétisées en phase supercritique à 200 °C et 30 MPa.

une faible concentration de métaux nobles (0,1 %). En effet, la poudre Pt-TiO<sub>2</sub>, à 0,1 % en masse de platine, élaborée à 300 °C et de structure TiO<sub>2</sub> anatase est très performante, car la conversion du chlorobenzène est de 92 %, la sélectivité en CO<sub>2</sub> de 93 % et le pourcentage de polychlorés formés est très faible (1,5 %). Les caractérisations effectuées jusqu'à présent nous conduisent à penser que ces performances résultent d'une modification des propriétés électroniques du platine lorsque la phase mixte Pt-TiO<sub>2</sub> est de type anatase.

## Conclusion

### Résultats obtenus à l'échelle du laboratoire avec des catalyseurs sous forme de poudres

Des métaux nobles (Pt, Pd) déposés sur oxyde de titane peuvent conduire à des catalyseurs particulièrement performants pour l'oxydation du méthanol par rapport à des catalyseurs de référence. Il en est de même pour l'oxydation de composés chlorés. Nous avons même observé que dans ce cas, l'optimisation du support et de la teneur en métal permettait d'éviter la formation de composés polychlorés indésirables. De plus, les catalyseurs à base d'argent, lorsque la dispersion du métal est significative, présentent une activité remarquable par rapport aux solides conventionnels. En effet, pour chaque famille de catalyseurs préparée selon les nouvelles techniques mises en œuvre, une comparaison des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés catalytiques a été réalisée. Tous les solides préparés n'ont pas eu les propriétés attendues ; cependant, une première optimisation des procédés, jusqu'à présent utilisés pour d'autres applications, a permis d'augmenter leurs performances parfois au-delà de celles de systèmes connus. En outre, la reproductibilité des préparations et des expériences de catalyse a été examinée, ainsi que la stabilité des catalyseurs en cours de réaction. On a pu ainsi observer qu'à l'échelle du laboratoire, les matériaux retenus avaient les propriétés requises pour les applications envisagées.

### Mise en forme des catalyseurs

Les catalyseurs résultant de l'enduction de mousses céramiques par certaines des nanopoudres précédentes (Pt/TiO<sub>2</sub>)

conduisent aux mêmes propriétés catalytiques. Le dépôt n'a donc pas modifié les performances des nanopoudres, ce qui permet d'envisager la préparation de catalyseurs industriels. Le dépôt direct des précurseurs catalytiques par DLI-MOCVD sur des mousses céramiques préformées permet également d'obtenir des solides directement utilisables en réacteurs catalytiques. Les propriétés de ces petits monolithes sont aussi assez semblables à celles des poudres.

En conclusion, les travaux réalisés sur la préparation et la mise en forme de matériaux catalytiques s'avèrent particulièrement prometteurs dans le domaine de la dépollution de l'air ainsi que dans d'autres domaines. En effet, l'obtention de catalyseurs prêts à l'emploi, soit en une étape (MOCVD), soit en deux étapes (« washcoat » de nanopoudres sur mousses ou monolithes) est clairement démontrée et les techniques mises en œuvre sont parfaitement transposables à plus grande échelle.

## Remerciements

Les auteurs remercient vivement le Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie (MINEFI) du soutien financier apporté au Consortium NACACOMO dans le cadre des projets PERFORMANCES. En outre, ils ont particulièrement apprécié les discussions fructueuses avec Michel Mussino (chef de la division Matériaux Avancés/DGE). Ils remercient également Guillaume Loupias, pour son aide dans la préparation des échantillons par enduction,

Yvette Dextre, pour les caractérisations MEB-FEG de ces mêmes échantillons, Hicham Maskrot, pour la synthèse des matériaux par pyrolyse laser, Aurore Michaux, pour la synthèse des matériaux en milieu CO<sub>2</sub> supercritique, Fabien Can, pour les caractérisations des échantillons par spectroscopie de molécules sondes adsorbées, et Erwan Guélou, pour la réalisation des tests catalytiques d'élimination des composés organiques volatils.

## Notes et références

- (1) *Mode batch* : réacteur statique (fermé), par opposition au réacteur dynamique (ouvert et continu).
- (2) *Méthode BET*, de Brunauer, Emmet et Teller.
- [1] Thollon S., Luc F., Barrault J., Guelou E., Valange S., Daturi M., Brevet français assigné au CEA-CNRS, PCT FR2005/003264, 23/12/2005.
- [2] Pignon B., Maskrot H., Leconte Y., Reynaud C., Herlin-Boime N., Guyot Ferreol V., Pouget T., Tranchant J.F., Gervais M., Coste S., *Eur. J. of Inorg. Chem.*, **2008**, 208, p. 883.
- [3] Maskrot H., Thèse de l'Université de Tours, **2006**.
- [4] Maskrot H., Leconte Y., Herlin-Boime N., Reynaud C., Guelou E., Pinard L., Valange S., Barrault J., Gervais M., *Catalysis Today*, **2006**, 116, p. 6.
- [5] Hunter R.J., *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, Londres, **1981**.
- [6] Giraud S., Loupias G., Maskrot H., Herlin-Boime N., Valange S., Guelou E., Barrault J., Gabelica Z., *J. European Ceramic Society*, **2007**, 27, p. 931.
- [7] Papet S., Thèse de l'Université de Montpellier 2 - Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, **2000**.
- [8] Reverchon E., Gaputo G., Corraera S., Cesti P., *J. of Supercritical Fluids*, **2003**, 26(3), p. 253.



J. Barrault



S. Valange



J.-M. Tatibouët



S. Thollon



N. Herlin-Boime



S. Giraud



J.-C. Ruiz



B. Fournel

**Joël Barrault** (*auteur correspondant*) est directeur de recherche CNRS (catalyse et chimie pour le développement durable), **Sabine Valange**, maître de conférences à l'Université de Poitiers (synthèse de matériaux catalytiques à porosité hiérarchisée), et **Jean-Michel Tatibouët**, directeur de recherche CNRS (catalyse assistée par plasma, applications à l'environnement et aux nouvelles énergies), au LACCO (Laboratoire de catalyse en chimie organique), UMR CNRS 6503<sup>1</sup>.

**Stéphanie Thollon** est ingénieur, chef de projet dans le domaine des matériaux (MO-CVD) au CEA-DRT de Grenoble<sup>2</sup>.

**Nathalie Herlin-Boime** est responsable d'équipe dans le domaine des matériaux (pyrolyse laser) au CEA-IRAMIS de Saclay<sup>3</sup>.

**Sophie Giraud** est ingénieur dans le domaine des matériaux au CEA-DEN de Saclay<sup>4</sup>.

**Jean-Christophe Ruiz** est ingénieur et **Bruno Fournel**, chef de projets, au CEA de Marcoule, R & D Fluides supercritiques<sup>5</sup>.

**Badreddine Bergaya** est directeur général du CRT Plasma Laser<sup>6</sup>.

**Jean-Pierre Joulin** est président directeur général et **Nadine Delbianco**, directrice générale adjointe, de Céramiques Techniques Industrielles (CTI-SA) à Salindres<sup>7</sup>.

**Zelimir Gabelica** est professeur de chimie minérale à l'Université de Haute-Alsace à Mulhouse, Laboratoire LPI-GSEC<sup>8</sup>.

**Marco Daturi** est professeur à l'ENSICAEN, LCS, UMR CNRS 6506 (caractérisations de matériaux par spectroscopie infrarouge *in situ* et *operando*)<sup>9</sup>.



Z. Gabelica



J.-P. Joulin



M. Daturi

<sup>1</sup> LACCO, UMR CNRS 6503, ESIP, 40 av. du Recteur Pineau, 86022 Poitiers.

Courriel : joel.barrault@univ-poitiers.fr

<sup>2</sup> CEA Grenoble DRT/DTNM/LTS, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9.

<sup>3</sup> CEA, IRAMIS, Service des photons, atomes et molécules, Laboratoire Francis Perrin (CEA-CNRS URA 2453), Bât. 522, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

<sup>4</sup> CEA, DEN, SRMA, 91191 Gif-sur-Yvette.

<sup>5</sup> CEA Marcoule DTCD/SPDE/LFSM, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex.

<sup>6</sup> CRT Plasma Laser, 14 rue d'Issoudun, BP 6744, 45067 Orléans Cedex 2.

<sup>7</sup> CTI-SA, La Resclause, route de Saint-Privat, 30340 Salindres.

<sup>8</sup> LPI-GSEC, ENSCMu, 3 rue A. Werner, 68093 Mulhouse.

<sup>9</sup> CNRS-LCS, UMR 6506, ENSICAEN, 6 bd du Maréchal Juin, 14050 Caen.