

UNIVERSITÉ DE LIÈGE  
Faculté des Sciences appliquées  
Laboratoire de Génie chimique

Matériaux carbonés poreux de texture contrôlée  
synthétisés par procédé sol-gel  
et leur utilisation en catalyse hétérogène

Nathalie Job  
Ingénieur civil chimiste

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de  
Docteur en Sciences appliquées

2005



# Remerciements

---

Cette thèse de doctorat s'inscrit dans le contexte général des travaux de recherche effectués au Laboratoire de Génie chimique de l'Université de Liège visant à maîtriser le procédé sol-gel pour la synthèse de matériaux poreux de morphologie contrôlée et de catalyseurs métalliques supportés. Cette thèse a été en partie réalisée dans le cadre d'une Convention Région Wallonne (n°9914157) concernant la synthèse de matériaux carbonés poreux en vue d'une utilisation en catalyse et dans des systèmes électrochimiques.

Je tiens à remercier très vivement le Professeur Jean-Paul Pirard, promoteur de ce travail, pour la confiance qu'il m'a témoignée en me proposant de réaliser une thèse de doctorat dans son laboratoire. Je le remercie de m'avoir proposé un sujet aussi porteur que la synthèse de carbonés à morphologie contrôlée par procédé sol-gel, sujet qui offre des perspectives industrielles intéressantes. Enfin, je lui exprime ma reconnaissance pour la rigueur scientifique à laquelle il m'a formée, ainsi que pour le temps qu'il a consacré à la définition des objectifs, à la planification des expériences, à l'analyse critique des résultats et à la supervision de la rédaction de ce mémoire et des articles parus dans les journaux scientifiques.

Je voudrais également remercier Monsieur José Marien, Chargé de cours et co-promoteur de ce travail, pour m'avoir permis d'obtenir un poste d'assistante à la Faculté des Sciences appliquées. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée dans le cadre des travaux pratiques relatifs à son cours de Chimie générale, mais également pour avoir fait en sorte que ces charges pédagogiques et administratives soient restées compatibles avec la réalisation d'une thèse de doctorat. Enfin, je lui exprime ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté aux travaux scientifiques effectués lors de cette thèse ainsi que pour son aide lors de la rédaction des articles s'y rapportant.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur André Lecloux, Chargé de cours, et à Monsieur Jean-Paul Schoebrechts, Docteur en Sciences et Senior Scientist au Laboratoire central Solvay, pour leur participation à des réunions scientifiques internes au laboratoire et pour leurs remarques pertinentes émises à cette occasion.

Je voudrais aussi remercier le Professeur Albert Demonceau pour son aide à la compréhension du mécanisme de polymérisation des gels résorcinol-formaldéhyde, ainsi que pour avoir accepté de faire partie du jury.

Les Professeurs Guy L'Homme, Albert Germain, Michel Crine, Pierre Marchot, ainsi que le Professeur Gérard Pajonk, de l'Université Claude Bernard de Lyon 1, le Professeur Gino Baron, de la Vrije Universiteit Brussel et le Professeur Bao-Lian Su, des Facultés

Universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur, m'ont fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Ma reconnaissance va particulièrement au Dr René Pirard pour sa collaboration dans le cadre de la Convention Région Wallonne et pour ses conseils et suggestions tant sur le plan pratique que sur le plan théorique, ainsi que pour ses critiques constructives tout au long de ce travail.

Le second chapitre de cette thèse, qui concerne la comparaison des différentes méthodes de séchage des gels organiques, résulte d'une collaboration entre le Laboratoire de Génie chimique de l'Université de Liège et le Centre de Recherche sur la Matière Divisée - CNRS d'Orléans. Je remercie le Dr Alexandre Théry et le Professeur François Béguin pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans l'étude des aérogels de carbone. Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans le concours de Monsieur Laurent Kocon, du Commissariat à l'Énergie Atomique Le Ripault (Monts, France), qui s'est chargé du séchage supercritique des gels. J'adresse également mes remerciements au Dr Jean-Noël Rouzaud, du Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure de Paris pour sa relecture attentive du manuscrit correspondant publié dans *Carbon*.

Les chapitres 3 et 4 de cette thèse, relatifs à l'optimisation de la synthèse et du séchage convectif des gels organiques, ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire du Professeur Michel Crine, et plus particulièrement avec le Dr Angélique Léonard. Les travaux présentés sont le résultat d'un programme de recherche effectué dans le cadre des travaux de fin d'étude de Mademoiselle Françoise Sabatier et de Monsieur Fabian Panariello, ingénieurs civils chimistes. Je tiens à les remercier vivement pour leur contribution à ce travail et pour leur enthousiasme constant.

Le chapitre 5 de cette thèse a pu être rapidement complété de mesures cinétiques d'hydrogénation du benzène sur les catalyseurs Pt/xérogels de carbone grâce au concours du Professeur José Luis Figueiredo et du Dr Fernando Pereira, membres du Laboratoire de Catalyse et Matériaux du Département de Génie Chimique de l'Université de Porto. Ma reconnaissance va également à Mademoiselle Amandine Cabiac, doctorante à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier sous la direction du Professeur Gérard Delahay pour les mesures de désorption à température programmée effectuées sur les supports carbonés.

Je voudrais encore remercier le Dr Jean-François Colomer, chercheur au Laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur, pour avoir accepté d'examiner certains échantillons au microscope électronique à transmission haute résolution.

Je suis redevable à Madame Nicole Decloux, qui a réalisé les imprégnations des échantillons pour le microscope électronique à transmission et à Madame Martine Dejenefte pour le temps qu'elle a consacré à m'initier au maniement du microscope.

Ma reconnaissance va également à Madame Jacqueline Vander Auwera, Chargé de cours, et à Monsieur Guy Bologne, du département de Géologie de l'Université de Liège, pour les mesures de dosage ICP-MS effectuées sur certains échantillons de catalyseurs.

Je remercie le Professeur André Rulmont pour m'avoir facilité l'accès aux équipements de mesure de diffraction des rayons X. Je voudrais également exprimer ma reconnaissance au Dr Bénédicte Vertruyen, et à Messieurs Karl Traina et Hervé Limage, du Laboratoire de Chimie Inorganique Structurale de l'Université de Liège, pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans le maniement de ces équipements et dans l'analyse des diffractogrammes.

La construction de l'installation d'hydrodéchloration n'aurait pu se faire sans l'aide de Messieurs Patrick Kreit, ingénieur industriel principal, Jean-Paul Deschamps, premier chef technicien en électronique, Marcel Ponthiere, premier chef technicien en soufflage du verre, Guy Demeurre et Michel Leroy, premiers chefs techniciens en mécanique. Je tiens également à remercier Monsieur Fabrice Ferauche, qui a mis au point l'installation, pour le temps qu'il a consacré à m'en expliquer le fonctionnement.

Il me plaît de souligner la chance extraordinaire que j'ai, depuis la fin de mes études, de travailler au sein d'une équipe de recherche où règne un esprit remarquable et une ambiance chaleureuse. Je remercie Monsieur Alain Brasseur pour sa maîtrise à résoudre les problèmes informatiques, Monsieur Benoît Heinrichs et Madame Christelle Alié pour leurs nombreuses suggestions pertinentes, Monsieur Francis Noville pour le soin qu'il apporte au bon fonctionnement de tous les équipements. Je remercie également l'ensemble de mes collègues du Laboratoire de Génie chimique qui m'ont apporté à l'occasion une aide et qui m'ont toujours bien soutenue, Mademoiselle Sigrid Douven, Mesdames Sylvia Blacher, Stéphanie Lambert, Natalia Tcherkassova, Sophie le Maire de Romsée, Christiane Marnette et Maria-Rosa Bucci, Messieurs Christophe Bossuot, Cédric Gommès, Michaël Lamy, et François Pondant.

Je me dois également de remercier les organismes publics et privés qui financent le Laboratoire de Génie chimique et grâce auxquels j'ai pu disposer des équipements et des moyens nécessaires à la réalisation de ma thèse de doctorat : le Ministère de la Région Wallonne, Direction générale des Technologies, de la Recherche et de l'Énergie, le Ministère de la Communauté Française, le Fonds National de la Recherche Scientifique (FNRS) et le Fonds de Bay.

Enfin, je remercie Olivier, mon fiancé, ainsi que mes parents et mes beaux-parents pour le soutien pratique et moral qu'ils m'ont toujours apporté au cours de ce travail.



# Résumé

---

Un procédé de synthèse de matériaux carbonés poreux de texture contrôlée a été mis au point. La méthode consiste en la préparation d'un gel aqueux résorcinol-formaldéhyde suivie du séchage et de la pyrolyse du gel. L'étude approfondie des conditions de synthèse a permis de remplacer le séchage supercritique ou la lyophilisation, les deux techniques utilisées pour le séchage de ces matériaux, par le séchage convectif sous air, procédé plus simple, moins coûteux, et envisageable à l'échelle industrielle. En effet, bien qu'un séchage par simple évaporation du solvant, sans prétraitement du gel, conduise souvent à la contraction du matériau en raison des tensions capillaires, il est tout à fait possible de conserver un volume poreux élevé dans certains cas. La taille des pores obtenus après séchage et après pyrolyse est complètement déterminée par les variables de synthèse du gel, principalement le pH de la solution, mais aussi le taux de dilution lorsque le gel ne subit pas de retrait au séchage. De plus, des monolithes sont aisément préparés. De manière générale, la taille des pores peut être fixée dans une gamme s'étendant de 2 nm à une dizaine de  $\mu\text{m}$  en choisissant correctement la valeur des variables de synthèse. Afin d'optimiser le procédé, il est possible de coupler le séchage avec la pyrolyse, et de réduire la durée de ces deux étapes entre quatre et huit heures pour des monolithes de plusieurs  $\text{cm}^3$ .

Dans le cadre d'applications en catalyse hétérogène, ces matériaux carbonés offrent plusieurs avantages vis-à-vis des charbons actifs généralement utilisés en tant que supports. Outre le fait que la texture poreuse et la teneur en impuretés soient entièrement contrôlables, ces matériaux présentent une très bonne résistance mécanique, peuvent être préparés sous diverses formes par moulage, et sont très hydrophiles, ce qui facilite l'imprégnation lorsque l'eau est utilisée comme solvant. De plus, leur faible teneur en groupements oxygénés après réduction permet de conserver une bonne dispersion du métal, notamment du platine. Enfin, les résultats des tests catalytiques effectués sur des catalyseurs bimétalliques Pd-Ag supportés sur des xérogels de carbone de texture poreuse différente ont montré qu'il est possible d'éliminer les limitations diffusionnelles fréquemment rencontrées dans les charbons actifs, qui sont essentiellement microporeux, en choisissant un matériau dont la taille des pores est adaptée à la réaction chimique.

Enfin, l'insertion du métal dans le matériau directement lors de l'étape de synthèse du gel a été tentée de manière à simplifier le procédé de synthèse de catalyseurs supportés. Malheureusement, il s'avère difficile d'obtenir des petites particules de métal bien dispersées sur le support, le métal étant souvent réduit localement par le formaldéhyde malgré la présence d'un complexant. En utilisant un complexant du métal capable de s'insérer dans le réseau polymérique, il est possible de maintenir le métal sous la forme de nanoparticules (~5 nm) emprisonnées dans les nodules de carbone, mais le métal n'est pas accessible. Par conséquent, la seule méthode de synthèse de catalyseurs supportés sur xérogels de carbone reste, à l'heure actuelle, l'imprégnation d'un support préexistant.





# Table des matières

---

## Remerciements

## Résumé

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Contrôle de la texture poreuse des xérogels de carbone</b>	<b>7</b>
RÉSUMÉ	7
1.1 INTRODUCTION	8
1.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE	9
1.2.1 Synthèse des gels et des matériaux carbonés	9
1.2.2 Caractérisation des échantillons	11
1.3 RÉSULTATS	13
1.3.1 Analyse de la texture poreuse	14
1.3.2 Spectroscopie infrarouge	21
1.3.3 Microscopie électronique à balayage	22
1.3.4 Microscopie électronique à transmission	22
1.3.5 Résistivité électrique	23
1.4 DISCUSSION	24
1.5 CONCLUSIONS	30
RÉFÉRENCES	30
Annexe 1	32
Annexe 2	34
<b>Chapitre 2 : Étude des méthodes de séchage :     Séchage supercritique, lyophilisation et évaporation</b>	<b>37</b>
RÉSUMÉ	37
2.1 INTRODUCTION	38
2.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE	39
2.2.1 Synthèse des gels, séchage et pyrolyse	39
2.2.2 Caractérisation des échantillons	41

2.3	RÉSULTATS	42
2.3.1	Gélification et séchage	42
2.3.2	Analyse de la texture des gels secs et des matériaux carbonés	43
2.3.3	Analyse du retrait des matériaux après le séchage et après la pyrolyse	49
2.3.4	Microscopie électronique à balayage	51
2.3.5	Microscopie électronique à transmission	52
2.4	DISCUSSION	53
2.5	CONCLUSIONS	65
	REMERCIEMENTS	67
	RÉFÉRENCES	67
	<b>Chapitre 3 : Séchage convectif des gels organiques</b>	<b>69</b>
	RÉSUMÉ	69
3.1	INTRODUCTION	70
3.2	PARTIE EXPÉRIMENTALE	70
3.2.1	Synthèse des gels	70
3.2.2	Séchage des monolithes	71
3.2.3	Microtomographie à rayons X	74
3.2.4	Caractérisation de la texture des échantillons	75
3.2.5	Nomenclature	76
3.3	RÉSULTATS	76
3.3.1	Séchage des échantillons : influence de la température de séchage et de la vitesse superficielle de l'air	76
3.3.2	Analyse de la texture des gels secs	82
3.4	DISCUSSION	85
3.5	CONCLUSIONS	89
	REMERCIEMENTS	90
	RÉFÉRENCES	90
	<b>Chapitre 4 : Optimisation de la synthèse des xérogels organiques produits par séchage convectif</b>	<b>93</b>
	RÉSUMÉ	93
4.1	INTRODUCTION	94
4.2	PARTIE EXPÉRIMENTALE	95
4.2.1	Synthèse et séchage des gels	95
4.2.2	Caractérisation des échantillons	96
4.2.3	Nomenclature des échantillons	97

4.3 RÉSULTATS	98
4.3.1 Cinétique de séchage : effet de la durée du vieillissement	98
4.3.2 Analyse de la texture poreuse des matériaux	101
4.4 DISCUSSION	106
4.5 CONCLUSIONS	110
REMERCIEMENTS	111
RÉFÉRENCES	111
<b>Chapitre 5 : Catalyseurs Pt/C préparés par imprégnation de xérogels de carbone</b>	<b>113</b>
RÉSUMÉ	113
5.1 INTRODUCTION	114
5.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE	115
5.2.1 Synthèse des supports et des catalyseurs Pt/xérogel de carbone	115
5.2.2 Caractérisation des supports et des catalyseurs Pt/C	117
5.2.3 Tests catalytiques : hydrogénation du benzène	119
5.3 RÉSULTATS	120
5.3.1 Caractérisation des supports et des catalyseurs	120
5.3.2 Tests catalytiques : hydrogénation du benzène	126
5.4 DISCUSSION	129
5.5 CONCLUSIONS	134
REMERCIEMENTS	135
RÉFÉRENCES	135
<b>Chapitre 6 : Synthèse de catalyseurs bimétalliques Pd-Ag/C par imprégnation de xérogels de carbone</b>	<b>137</b>
RÉSUMÉ	138
6.1 INTRODUCTION	138
6.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE	139
6.2.1 Synthèse de catalyseurs Pd-Ag supportés sur xérogel de carbone	139
6.2.2 Caractérisation des échantillons	141
6.2.3 Tests catalytiques	142
6.3 RÉSULTATS	144
6.3.1 Caractérisation des catalyseurs	144
6.3.2 Tests catalytiques	148
6.4 DISCUSSION	152

6.5 CONCLUSIONS	155
REMERCIEMENTS	155
RÉFÉRENCES	156
<b>Chapitre 7 : Étude des transferts de matière dans les xérogels de carbone</b>	<b>159</b>
RÉSUMÉ	159
7.1 INTRODUCTION	160
7.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE	161
7.2.1 Synthèse des gels	161
7.2.2 Nomenclature des échantillons	163
7.2.3 Caractérisation des échantillons	163
7.2.4 Tests catalytiques : hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane	164
7.3 RÉSULTATS	165
7.3.1 Caractérisation des échantillons	165
7.3.2 Tests catalytiques : hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane	171
7.4 DISCUSSION	175
7.5 CONCLUSIONS	186
LISTE DES SYMBOLES	187
REMERCIEMENTS	188
RÉFÉRENCES	188
<b>Chapitre 8 : Synthèse de xérogels de carbone contenant un métal de transition par solubilisation de sels</b>	<b>191</b>
RÉSUMÉ	191
8.1 INTRODUCTION	192
8.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE	193
8.2.1 Synthèse de matériaux carbonés poreux contenant des métaux : effet du pH	193
8.2.2 Influence de l'ajout d'un complexant et d'un sel de métal sur la texture du carbone	196
8.2.3 Caractérisation des échantillons	196
8.3 RÉSULTATS	197
8.3.1 Analyse de la texture poreuse des échantillons	197
8.3.2 Microscopie électronique à transmission pour les échantillons synthétisés avec l'HEDTA ou le DTPA	202
8.3.3 Échantillons préparés en présence de propyléthylènediamine	203

8.4 DISCUSSION	204
8.5 CONCLUSIONS	208
RÉFÉRENCES	209
<b>Chapitre 9 : Synthèse par cogélification de xérogels de carbone chargés en métaux de transition</b>	<b>211</b>
RÉSUMÉ	211
9.1 INTRODUCTION	212
9.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE	213
9.2.1 Synthèse par cogélification de matériaux carbonés poreux contenant des métaux	213
9.2.2 Nomenclature des échantillons	216
9.2.3 Caractérisation des échantillons	216
9.3 RÉSULTATS	217
9.3.1 Solubilisation des métaux et gélification	217
9.3.2 Analyse des échantillons macroscopiquement homogènes	218
9.3.3 Tests catalytiques et chimisorption du CO pour les échantillons chargés en platine et en palladium	224
9.4 DISCUSSION	226
9.5 CONCLUSIONS	233
RÉFÉRENCES	234
<b>Conclusions générales</b>	<b>237</b>



# Introduction générale

---

## LES MATÉRIAUX CARBONÉS POREUX

Les matériaux carbonés poreux sont connus et utilisés par l'homme depuis des siècles [1]. La purification de l'eau par adsorption des polluants par le charbon remonte à l'Ancienne Égypte. Les propriétés adsorbantes des charbons et des matériaux carbonés issus de la pyrolyse de substances organiques d'origine végétale ou animale ont été utilisées dans divers domaines, notamment en médecine ou dans le raffinage de produits alimentaires. C'est avec la première guerre mondiale, et la mise au point des masques à gaz, que naissent les procédés industriels de fabrication de carbones poreux. Les premiers carbones possédant des propriétés d'adsorption contrôlées ont été préparés en traitant des copeaux de bois pyrolysés avec du chlorure de zinc de manière à développer la texture poreuse. Depuis, les carbones poreux ont trouvé de nombreuses voies d'application, notamment dans la purification des gaz et des liquides en pétrochimie. L'industrie du carbone a mis au point une large gamme de matériaux destinés à des applications spécifiques en phase liquide ou gazeuse. Le traitement permettant l'augmentation de la porosité des carbones, l'activation, peut être effectué par divers moyens, avec de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone par exemple. Les matériaux très poreux ainsi obtenus ont été nommés 'charbons activés' (ou 'charbons actifs') en référence à l'augmentation de leurs propriétés d'adsorption. Durant ces trente dernières années, l'intérêt pour les diverses formes de carbone poreux et leurs applications s'est accrue, notamment en réponse à la demande croissante de technologies liées à la protection de l'environnement. La production annuelle de charbon actif est estimée à environ 800 000 tonnes [2], dont 80% sont utilisés dans des applications en phase liquide et le reste, sous forme de carbone extrudé principalement, en phase gazeuse.

Parmi les applications possibles, les charbons actifs sont utilisés en catalyse hétérogène comme supports de la phase active [3]. Leurs avantages sont nombreux. Ils sont résistants aux milieux acides et basiques, ce qui n'est pas le cas d'autres supports comme les alumines ou les silices. Leur structure poreuse reste stable à haute température. Ils peuvent être préparés sous diverses formes (poudres, pellets, etc.). Il est possible de les rendre plus ou moins hydrophiles par des traitements spécifiques. Le catalyseur proprement dit, généralement un métal de transition, peut être aisément récupéré par combustion du carbone. Enfin, le coût de ces matériaux est peu élevé. C'est pourquoi de nombreux procédés catalytiques ont été développés en utilisant des charbons actifs de texture et de propriétés de surface très diverses.

En tant que supports de catalyseurs, les charbons actifs présentent néanmoins plusieurs inconvénients. Leurs propriétés sont fortement dépendantes de la nature et de l'origine des matières premières sélectionnées. Les charbons actifs sont en effet produits par traitement thermique de matières organiques naturelles telles que le bois, le charbon, ou des matériaux

issus de l'industrie agro-alimentaire; le traitement est destiné à éliminer les éléments autres que le carbone. La texture poreuse et les propriétés de surface obtenues dépendent donc en grande partie de la texture et de la composition du matériau d'origine. De plus, la composition finale du charbon actif, et surtout sa teneur en cendres, peut être très variable suivant le précurseur choisi. Enfin, les propriétés d'un matériau donné peuvent varier dans le temps, la structure des végétaux étant notamment liée à des facteurs incontrôlables tels que les conditions météorologiques ou la composition du sol. Ainsi, rien ne garantit la constance de la texture, des propriétés de surface, de la résistance mécanique ou de la composition des charbons actifs, bien que les traitements thermiques ou chimiques qui leurs sont appliqués, ainsi qu'une sélection rigoureuse du matériau de départ, permettent une maîtrise relative de ces paramètres essentiels. C'est pourquoi le développement des matériaux carbonés s'est tourné, depuis quelques années, vers la synthèse chimique de matériaux précurseurs du carbone. Le but est de pouvoir fabriquer des carbonés de propriétés totalement contrôlées, et donc reproductibles, tant du point de vue de la texture que de la composition.

## LES GELS PHÉNOL-FORMALDÉHYDE

La réaction entre les phénols et les aldéhydes est mentionnée pour la première fois par Von Baeyer en 1872, mais il faut attendre les années 1905 à 1909 pour que Baekeland développe le procédé de fabrication de résines thermodurcissables phénol-formaldéhyde [4], plus connues sous le nom de 'bakélite'. Ce matériau, qui marque le point de départ de l'industrie des plastiques modernes, a été utilisé pour la fabrication en série d'objets très divers par moulage, depuis les boîtiers de téléviseurs jusqu'aux pièces destinées à l'isolation électrique.

Au début des années 90, Pekala a l'idée de synthétiser des résines phénol-formaldéhyde dans un solvant de manière à préparer des matériaux poreux [5-7]. Le procédé consiste en la réaction en milieu aqueux d'un phénol, le résorcinol en général, avec le formaldéhyde en présence d'un catalyseur basique, le carbonate de sodium; le matériau obtenu est constitué d'un réseau tridimensionnel solide emprisonnant un liquide, c'est-à-dire un gel. La synthèse est alors suivie, après échanges de solvants, d'un séchage sous conditions supercritiques de manière à empêcher la contraction du matériau poreux qui se produit lors d'un séchage par évaporation sous l'effet des tensions de surface opérant à l'interface gaz-liquide. Les matériaux obtenus, appelés 'aérogels organiques', sont parfois utilisés tels quels, par exemple en tant que résines échangeuses d'ions [8] ou colonnes de chromatographes, mais ce sont les matériaux carbonés issus de la pyrolyse des aérogels qui ont fait l'objet du plus grand nombre de recherches publiées dans ce domaine. Les applications potentielles sont nombreuses : matériaux adsorbants [9], électrodes poreuses destinées à l'électrochimie [10-12], électrodes de batteries lithium-ion [13-14] ou de supercapacités [12], isolants thermiques, etc. La synthèse de gels organiques permet l'obtention de matériaux carbonés très purs et de texture contrôlée et reproductible.

Une des applications potentielles des carbonés poreux obtenus par séchage et pyrolyse de matériaux synthétiques est évidemment l'utilisation de ces carbonés comme supports de catalyseurs [15]. En effet, la surface spécifique et le volume poreux obtenus après séchage supercritique et pyrolyse de gels résorcinol-formaldéhyde sont généralement très élevés : les surfaces spécifiques relevées dans la littérature sont de l'ordre de 500 à 1000 m<sup>2</sup>/g, et les volumes poreux peuvent dépasser 5 cm<sup>3</sup>/g. Ces matériaux sont donc très séduisants comme



supports alternatifs aux charbons actifs classiques, préparés par pyrolyse de matériaux organiques naturels. Comme leur découverte est encore relativement récente, et leur fabrication plutôt difficile, il n'existe encore que très peu d'études consacrées aux aérogels de carbone en tant que supports de catalyseurs [15-19]. Mais les propriétés obtenues, notamment au niveau de la texture poreuse, devraient constituer un atout en regard des charbons actifs actuellement utilisés dans l'industrie chimique.

Cependant, même si les performances obtenues dans divers domaines avec des matériaux synthétiques sont supérieures à celles des charbons actifs, une utilisation industrielle ne peut être envisagée que si le coût du matériau reste raisonnable. Or, le procédé de synthèse d'aérogels organiques développé par Pekala est très complexe, et donc à la fois difficile à mettre en oeuvre à une échelle industrielle et coûteux. Il comprend la synthèse du gel (mélange des réactifs et chauffage de la solution obtenue), une période de vieillissement (généralement, 7 jours à 85°C), un lavage à l'acide afin de compléter la réaction de polymérisation, deux échanges de solvants successifs (eau-acétone, puis acétone-CO<sub>2</sub>) et enfin un séchage sous haute pression dans un autoclave, éventuellement suivi d'une pyrolyse à 1050°C sous gaz inerte. Si l'on veut pouvoir développer des applications utilisant ce type de matériau, il faut impérativement simplifier le procédé de fabrication des aérogels de carbone.

Le but de ce travail est double. Le premier objectif est d'aboutir à un procédé de synthèse de matériaux carbonés très poreux, de texture contrôlée, suffisamment simple pour être applicable à grande échelle. Idéalement, le procédé devrait pouvoir être conçu en un minimum d'étapes effectuées en continu. Le second objectif, est de préparer des catalyseurs métalliques supportés sur ces matériaux carbonés afin d'évaluer leurs performances par rapport à des catalyseurs supportés sur charbon actif classique. En particulier, les catalyseurs obtenus devront être caractérisés du point de vue de la dispersion du métal et des propriétés de transport de matière à l'intérieur de la texture poreuse. En effet, la surface métallique accessible et la vitesse de diffusion des réactifs et des produits dans le support sont deux paramètres déterminants de l'activité catalytique.

## **STRUCTURE DE LA THÈSE**

Ce travail est présenté comme une suite de publications scientifiques répondant chacune à plusieurs questions spécifiques. Les chapitres 1 à 4 portent sur la synthèse, le séchage et la pyrolyse des gels organiques de manière à obtenir des matériaux carbonés poreux, et sur l'optimisation de la méthode en vue de la mise au point d'un procédé de fabrication réalisable à l'échelle industrielle. Les chapitres 5 à 9 concernent l'introduction de métaux à l'intérieur de la structure poreuse du matériau, utilisé comme support, et les applications en catalyse hétérogène.

Le chapitre 1 aborde principalement la synthèse de xérogels de carbone, c'est-à-dire de matériaux carbonés obtenus par séchage par évaporation et pyrolyse de gels organiques aqueux. Le but principal est de définir les conditions de synthèse conduisant à un matériau qui reste très poreux après un simple séchage par évaporation du solvant et pyrolyse du matériau sec obtenu. Le contrôle de la texture poreuse, crucial pour les applications en catalyse, est étudié en fonction des variables de synthèse du gel.

Les chapitres 2 et 3 concernent plus particulièrement l'étape de séchage du gel. Cette partie du procédé développé à l'origine par Pekala est en effet le point qui pose le plus de problèmes, puisque le séchage supercritique y est utilisé. Cette méthode de séchage, difficile à mettre en oeuvre à une échelle industrielle et excessivement coûteuse, doit en effet impérativement être remplacée par une méthode plus simple. Le sujet du chapitre 2 est la comparaison des trois techniques de séchage des gels organiques (le séchage supercritique, la lyophilisation et l'évaporation du solvant), effectuée de manière à déterminer quand le séchage par évaporation peut être utilisé, et quand un procédé plus compliqué est absolument requis. Le chapitre 3 aborde l'évaporation du solvant par séchage convectif.

Le chapitre 4 s'attache à l'optimisation de l'étape de synthèse des gels du point de vue de la durée de la synthèse. En effet, le procédé décrit par Pekala comprend, parmi de nombreuses étapes successives, une étape de vieillissement du gel d'une durée de 7 jours suivie d'un lavage à l'acide afin de compléter la réaction de polymérisation. Le but de l'étude présentée au chapitre 4 est de raccourcir au maximum l'étape de synthèse du gel, sans entraver le contrôle de la texture, de manière à augmenter la productivité du procédé appliqué à une échelle industrielle.

Les chapitres 5 et 6 se tournent vers la préparation de catalyseurs métalliques supportés sur xérogel de carbone de texture contrôlée par imprégnation de supports préexistants et leur caractérisation. Les catalyseurs monométalliques Pt/C font l'objet du chapitre 5 : leurs performances en hydrogénation du benzène sont comparées à celles obtenues pour des catalyseurs Pt/charbon actif. Le chapitre 6 inclut la synthèse de catalyseurs bimétalliques Pd-Ag/C par co-imprégnation, et leur utilisation pour la réaction d'hydrodéchloration sélective du 1,2-dichloroéthane en éthylène.

Le chapitre 7 concerne l'étude des transferts de matière à l'intérieur de la structure poreuse des xérogels de carbone lors d'une réaction chimique. En effet, la possibilité de contrôler la texture poreuse des matériaux carbonés issus du séchage par évaporation et de la pyrolyse de gels organiques constitue un des avantages les plus remarquables des xérogels de carbone par rapport aux charbons actifs généralement employés. Le but de ce chapitre est de démontrer que l'utilisation de xérogels de carbone en tant que supports de catalyseurs rend possible l'élimination des limitations diffusionnelles internes, responsables de la diminution des performances du catalyseur, lors d'une réaction donnée. La réaction-test choisie est l'hydrodéchloration sélective du 1,2-dichloroéthane en éthylène, effectuée sur des catalyseurs bimétalliques Pd-Ag dispersés sur des xérogels de carbone de texture différente.

Enfin, les chapitres 8 et 9 sont consacrés à l'étude de l'insertion du métal dans la structure poreuse directement lors de la synthèse du gel. En effet, un sel de métal peut être dissous dans la solution de précurseurs de manière à obtenir, après séchage, pyrolyse et réduction, un catalyseur métallique dispersé sur carbone. Dans le chapitre 8, les sels de métaux sont simplement dissous dans la solution aqueuse résorcinol-formaldéhyde, éventuellement via l'ajout d'un complexant de l'ion métallique. Au chapitre 9, le procédé utilisé est la cogélification, qui consiste à utiliser un complexant du métal capable également de réagir avec le résorcinol et le formaldéhyde pour se greffer au polymère en formation. Le but est d'ancrer le métal à l'intérieur du polymère de manière à éviter le frittage des particules métalliques lors du traitement de pyrolyse.

Certaines parties du travail présenté sont les traductions, parfois augmentées de résultats complémentaires, d'articles déjà publiés. Ainsi, les chapitres 1, 2 et 8 ont été publiés dans *Carbon* [20-22], le chapitre 4 dans le *Journal of Non-Crystalline Solids* [23], le chapitre 5 dans le *Journal of Catalysis* [24], et le chapitre 6 dans *Catalysis Today* [25]. Le chapitre 3 a été accepté pour publication par *Carbon* [26], et le chapitre 7 par *AIChE Journal* [27]. Un brevet concernant le procédé de synthèse des xérogels de carbone de texture contrôlée a également été déposé [28].

## RÉFÉRENCES

- [1] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, M. Thwaites. Activated carbons – Production and applications. *In: J.W. Patrick (Ed.), Porosity in carbons*, Wiley, UK, 1995, p. 227.
- [2] Economics of activated carbon (Report on metals and minerals S.). Roskill information services Ltd (Ed.), ISBN: 0862148634, 2003.
- [3] F. Rodríguez-Reinoso. Carbon as a catalyst support. *In: J.W. Patrick (Ed.), Porosity in carbons*, Wiley, UK, 1995, p. 253.
- [4] L. Baekeland. Insoluble condensation products of phenol and formaldehyde. Patent GB190801921, 1908.
- [5] R.W. Pekala, F.M. Kong. A synthetic route to organic aerogels - Mechanism, structures and properties. *Rev. Phys. Appl.* 24 (C4) (1989) 33.
- [6] R.W. Pekala. Low density resorcinol-formaldehyde aerogels. US Patent 4997804, 1991.
- [7] R.W. Pekala, C.T. Alviso, J.D. LeMay. Organic aerogels: a new type of ultrastructured polymer. *In: L.L. Hench, J.K. West (Eds.), Chemical processing of advanced materials*, Wiley, New York, 1992, p. 671.
- [8] M.V. Ernest Jr., J.P. Bibler, R.D. Whitley, N.-H. L. Wang. Development of a carousel ion-exchange process for removal of cesium-137 from alkaline nuclear waste. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2775.
- [9] Y. Yamamoto, T. Sugimoto, T. Suzuki, S.R. Mukai, H. Tamon. Preparation and characterization of carbon cryogel microspheres. *Carbon* 40 (2002) 1345.
- [10] M. Glora, M. Wiener, R. Petričević, H. Pröbstle, J. Fricke. Integration of carbon aerogels in PEM fuel cells. *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 283.
- [11] R. Petričević, M. Glora, J. Fricke. Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells. *Carbon* 39 (2001) 857.
- [12] J.C. Farmer, D.V. Fix, G.V. Mack, R.W. Pekala, J.F. Poco. Capacitive deionization of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  solutions with carbon aerogel electrodes. *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 1007.
- [13] E. Frackowiak, F. Béguin. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39 (2001) 937.
- [14] B. Huang, Y. Huang, Z. Wang, L. Chen, R. Xue, F. Wang. Characteristics of pyrolyzed phenol-formaldehyde resin as an anode for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 58 (1996) 231.
- [15] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar. Carbon aerogels for catalysis applications: an overview. *Carbon* 43 (2005) 455.
- [16] G.M. Pajonk, A. Venkateswara Rao, N. Pinto, F. Ehrburger-Dolle, M. Bellido Gil. Monolithic carbon aerogels for fuel cell electrodes. *In: B. Delmon et al. (Eds.), Preparation of Catalysts VII, Stud. Surf. Sci. Catal.* 118, Elsevier, Amsterdam, 1998, p. 167.
- [17] F.J. Maldonado-Hódar, M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla. Synthesis and textural characterization of organic aerogels, transition metal-containing aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon* 37 (1999) 1199.

- 
- [18] F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, A.F. Pérez-Cadenas. Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels. *Appl. Catal. B* 54 (2004) 217.
- [19] M.N. Padilla-Serrano, F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla. Influence of Pt particle size on catalytic combustion of xylenes on carbon aerogel-supported Pt. *Appl. Catal. B* 61 (2005) 253.
- [20] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon* 42 (2004) 619.
- [21] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, F. Béguin, J.-P. Pirard. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon* 43 (2005) 2481.
- [22] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard. Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by solubilization of metal salts in resorcinol-formaldehyde aqueous solution. *Carbon* 42 (2004) 3217.
- [23] N. Job, F. Panariello, J. Marien, M. Crine, J.-P. Pirard, A. Léonard. Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels. *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 24.
- [24] N. Job, B. Heinrichs, F. Ferauche, F. Noville, J. Marien, J.-P. Pirard. Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on Pd-Ag catalysts supported on tailored texture carbon xerogels. *Catal. Today* 102-103 (2005) 234.
- [25] N. Job, M. F. R. Pereira, S. Lambert, A. Cabiac, G. Delahay, J.-F. Colomer, J. Marien, J. L. Figueiredo, J.-P. Pirard. Highly dispersed platinum catalysts prepared by impregnation of texture-tailored carbon xerogels. *J. Catal.* 240 (2006) 160.
- [26] N. Job, F. Sabatier, J.-P. Pirard, M. Crine, A. Léonard. Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions. *Carbon* (2006). *Sous presse*.
- [27] N. Job, B. Heinrichs, S. Lambert, J.-F. Colomer, B. Vertruyen, J. Marien, J.-P. Pirard. Carbon xerogels as catalyst supports: study of mass transfer. *AIChE J.* (2006). *Sous presse*.
- [28] J.-P. Pirard, R. Pirard, N. Job. Porous carbon material. Patent WO 03/026048 A1, 2003.

## Chapitre 1

# Contrôle de la texture poreuse des xérogels de carbone

---

Les gels résorcinol-formaldéhyde ont fait l'objet de nombreuses études depuis leur découverte il y a une quinzaine d'années par R.W. Pekala. Après synthèse du gel par polycondensation du résorcinol avec le formaldéhyde dans un solvant, l'eau en général, on obtient un polymère tridimensionnel imbibé de liquide qu'il convient d'éliminer par séchage. Des matériaux carbonés poreux, de texture très variable selon les conditions de synthèse, sont ensuite obtenus par pyrolyse du gel sec. Selon les données disponibles dans la littérature, un séchage par évaporation du solvant conduit inévitablement à des tensions de surface menant à une contraction du réseau polymérique et à la disparition de la porosité. C'est pourquoi, afin de préserver la texture poreuse du matériau, la méthode utilisée dans la plupart des études antérieures est le procédé supercritique, c'est-à-dire l'élimination du solvant à une pression et à une température supérieures au point critique de celui-ci. Dans le cas de l'eau, la pression et la température requises sont trop élevées ( $T_c = 374^\circ\text{C}$ ;  $P_c = 21.77 \text{ MPa}$ ), et un échange de solvant préalable est nécessaire : l'eau est remplacée par de l'acétone ou de l'éthanol, puis par du  $\text{CO}_2$ , dont l'extraction supercritique peut être réalisée à une pression et une température moins élevées ( $T_c = 31^\circ\text{C}$ ;  $P_c = 7.4 \text{ MPa}$ ). Outre le fait que le séchage supercritique conduit à un procédé discontinu, cette méthode est longue, coûteuse, inapplicable à l'échelle industrielle, et doit impérativement être remplacée par une technique plus simple. Curieusement, le séchage par évaporation n'a été que très peu étudié et n'a été appliqué que pour des conditions de synthèse des gels extrêmement restreintes. Ce type de séchage a donc peut-être été rejeté trop rapidement, et une étude plus approfondie des conditions de synthèse pourrait apporter une solution au retrait, destructeur de la texture poreuse. Ce chapitre va permettre de répondre aux questions suivantes :

*Est-il possible d'obtenir des matériaux carbonés très poreux par simple séchage par évaporation du solvant et pyrolyse de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde ? Si oui, sous quelle(s) condition(s) ? Peut-on en maîtriser facilement la texture ? Quelle(s) variable(s) de synthèse en particulier donne(nt) accès à la maîtrise de la texture poreuse ?*

Cette étude a été publiée dans *Carbon* 42 (2004) 619.

## RÉSUMÉ

En dépit des idées reçues, le séchage par évaporation ne détruit pas toujours complètement la texture poreuse des gels formo-phénoliques. Cette partie du travail montre que des

matériaux carbonés très poreux peuvent être synthétisés par séchage par évaporation du solvant et pyrolyse de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde lorsque les variables opératoires de synthèse sont correctement choisies. De plus, cette méthode permet de produire aisément des monolithes de forme et de taille variables. La texture poreuse de ces matériaux a été étudiée avant et après pyrolyse afin de déterminer quelles variables de synthèse ont une influence sur la texture finale des matériaux carbonés. Les résultats montrent qu'il est possible d'ajuster la morphologie des xérogels en faisant varier le pH initial de la solution de précurseurs. En particulier, des matériaux micro-macroporeux, micro-mésoporeux, exclusivement microporeux ou totalement non poreux peuvent être obtenus en fixant le pH de départ dans un intervalle très étroit. La surface spécifique des matériaux carbonés est indépendante du pH initial de la solution tandis que le volume poreux total varie entre 0.4 et 1.4 cm<sup>3</sup>/g lorsque le pH de départ décroît de 6.25 à 5.45, le taux de dilution étant fixé à 5.7. Ces matériaux peuvent être utilisés comme supports de catalyseurs, comme adsorbants ou pour des applications électrochimiques, le contrôle de la texture poreuse représentant un avantage décisif par rapport aux matériaux carbonés poreux classiques.

## 1.1 INTRODUCTION

Les matériaux carbonés poreux préparés par polycondensation d'un benzène hydroxylé (phénol, catéchol, résorcinol, hydroquinone ou phloroglucinol...) avec un aldéhyde (formaldéhyde, furfural, ...) dans un solvant, suivie de traitements de séchage et de pyrolyse, ont été largement étudiés ces quinze dernières années [1-16] et utilisés principalement pour des applications électrochimiques [10, 11]. D'autres applications, comme l'adsorption ou la catalyse hétérogène, sont envisagées [17, 18]. Des matériaux carbonés variés, dont la texture dépend de la nature des précurseurs, des conditions de gélification et de la méthode de séchage peuvent être obtenus. Les précurseurs les plus usités sont le résorcinol et le formaldéhyde, et le polymère est généralement synthétisé dans l'eau comme solvant, en présence d'un catalyseur basique, le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [1-11; 13-16].

Lorsque le gel est séché par simple évaporation, l'apparition d'une interface liquide-vapeur et de ménisques conduit à d'importantes tensions de surface, causant le retrait et parfois la rupture du matériau. Le carbone obtenu après pyrolyse est en général totalement non poreux dans les conditions de synthèse habituellement rencontrées dans la littérature. C'est pour cette raison que des méthodes de séchage plus complexes, qui suppriment en théorie l'interface liquide-vapeur ou qui réduisent les tensions capillaires, ont été développées. De nombreuses études ont été conduites sur des matériaux obtenus par séchage supercritique [1-7; 10-13]. La méthode consiste à éliminer le solvant à une pression et une température supérieures au point critique de manière à éviter l'apparition au sein des pores d'interfaces courbées gaz-liquide responsables du retrait du matériau. Une autre méthode consiste à remplacer l'eau par un solvant de tension superficielle moins élevée [8-9; 13] afin de minimiser la compaction lors de l'évaporation. La lyophilisation a également été envisagée [14-16]. Dans des conditions de synthèse appropriées, généralement définies par le rapport molaire Résorcinol/Catalyseur (*R/C*), les matériaux obtenus après séchage et pyrolyse possèdent une grande surface spécifique et un volume poreux élevé, quel que soit le procédé de séchage utilisé.

Néanmoins, toutes ces méthodes ont de nombreux désavantages et demeurent difficiles à appliquer au niveau industriel. Le séchage supercritique nécessite une pression élevée, ce qui n'est pas aisément acceptable d'un point de vue économique ainsi que pour des raisons de

sécurité. L'eau étant difficile à éliminer par voie supercritique, des échanges de solvants sont nécessaires; cette étape est longue, coûteuse, et des solvants toxiques sont souvent utilisés, ce qui n'est pas non plus idéal pour des applications à grande échelle. La lyophilisation est plus facile à réaliser, mais la congélation induit des tensions et des fissures suite à la variation de volume du solvant. Bien sûr, la monolithicité n'est pas toujours indispensable, mais cette caractéristique est absolument nécessaire pour la fabrication de pièces pour des applications électriques ou électrochimiques (électrodes pour supercapacités, batteries, piles à combustible, etc.). De plus, la présence, dans certains cas, de mégalo-pores (pores de taille supérieure à 10  $\mu\text{m}$ ), qui sont en fait les traces résiduelles du phénomène de croissance des cristaux de glace durant le procédé de congélation, rend le matériau extrêmement fragile et perméable. Les recherches actuelles tendent donc soit à développer de nouvelles méthodes de séchage, soit à simplifier les procédés existants.

La réponse pourrait résider dans l'étude de la synthèse des gels. Cette section du travail montre qu'il est possible de synthétiser des matériaux conservant une porosité élevée par simple séchage par évaporation sous vide de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde lorsque les conditions de synthèse sont appropriées, et que la variable-clé permettant le contrôle de la texture poreuse est le pH initial de la solution de résorcinol-formaldéhyde. Le rôle du carbonate de sodium, ajouté usuellement comme catalyseur de polymérisation, est simplement d'ajuster le pH, et cette dernière variable opératoire peut être fixée par d'autres moyens. Des travaux antérieurs montrent que la texture du polymère obtenu après séchage supercritique est principalement contrôlée par le rapport molaire Résorcinol/Carbonate de sodium  $R/C$  [1-7]. Dans le présent travail, l'effet de la vraie variable de synthèse, c'est-à-dire le pH de la solution de précurseurs, sur la texture poreuse a été étudié. La texture du matériau a été caractérisée avant et après pyrolyse afin de dégager l'impact de ce second traitement sur la texture des matériaux.

## 1.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 1.2.1 Synthèse des gels et des matériaux carbonés

Les gels organiques aqueux ont été synthétisés par polycondensation du résorcinol avec le formaldéhyde solubilisés dans l'eau. Après gélification, les échantillons ont été séchés et pyrolysés afin d'obtenir des matériaux carbonés. Dans les travaux précédents, le carbonate de sodium a été utilisé comme 'catalyseur basique' pour la réaction de polycondensation. À notre avis, le carbonate de sodium n'est pas un catalyseur à proprement parler, et son rôle principal est simplement d'augmenter le pH de la solution aqueuse de résorcinol-formaldéhyde. Les cations  $\text{Na}^+$  n'auraient pas de rôle direct dans la réaction de polymérisation tandis que les anions  $\text{CO}_3^{2-}$  alcalinisent la solution via l'équilibre  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ . La modification de pH pourrait être réalisée par l'addition de n'importe quelle base qui ne réagit pas directement avec le résorcinol ou le formaldéhyde (ce qui exclut l'ammoniac, par exemple, qui réagit avec le formaldéhyde pour former de l'hexaméthylènetétramine [19]).

Les variables de synthèse sont le rapport molaire Résorcinol/Formaldéhyde ( $R/F$ ), le pH de la solution aqueuse de précurseurs et le taux de dilution, c'est-à-dire le rapport molaire  $D = \text{Solvants totaux}/\text{Réactifs}$ . Le vocable 'Solvants totaux' inclut l'eau désionisée ajoutée, l'eau contenue dans la solution de formaldéhyde, et le méthanol contenu dans cette même solution, introduit en tant que stabilisant pour empêcher les molécules de formaldéhyde de

polymériser entre elles pendant la durée du stockage. 'Réactifs' se réfère au résorcinol et au formaldéhyde. Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre calibré par des solutions tampon de pH différents et ajusté à la valeur choisie par addition d'hydroxyde de sodium. Les deux autres variables de synthèse ont été maintenues constantes :  $R/F$  a été fixé à 0.5, ce qui est considéré comme le rapport stoechiométrique dans les études précédentes [1-17], et  $D$  a été maintenu égal à 5.7. Cette valeur de  $D$  a été choisie selon une étude antérieure effectuée au Laboratoire de Génie chimique [14] concernant le séchage par lyophilisation de ce type de gel.

9.91 g de résorcinol (Vel, 99%) ont d'abord été dissous dans 18.8 ml d'eau désionisée dans des flacons de 100 ml. Après dissolution, le pH est généralement proche de 2 et a d'abord été augmenté à une valeur voisine de celle à atteindre par addition d'une solution concentrée de NaOH. Des solutions de concentration 5 mol/l et 2 mol/l ont été successivement utilisées afin d'approcher la valeur de pH choisie. 13.5 ml de solution de formaldéhyde (Aldrich, 37% en poids dans l'eau, stabilisée par 10-15% de méthanol) ont été ajoutés au mélange, et le pH a ensuite été ajusté par addition d'une solution diluée de NaOH (0.5 mol/l). L'utilisation de trois solutions alcalines de différentes concentrations a permis de minimiser la quantité d'eau ajoutée lors de l'ajustement de pH. Le taux de dilution  $D$  ne tient pas compte de ces volumes d'eau supplémentaires, considérés comme négligeables (< 0.2 ml). Les valeurs de pH initial varient entre 2.00 et 8.00. La gélification a été effectuée à 85°C dans une étuve. L'évolution du pH de ces échantillons n'a pas été mesurée en cours de gélification. Néanmoins, des mesures effectuées sur des échantillons équivalents pendant une gélification lente à température ambiante ont montré que le pH diminue pendant la réaction : la valeur du pH décroît de 2 à 3 unités avant la prise du gel. Pour comparaison, quelques échantillons ont été synthétisés à pH = 5.50 avec d'autres bases (LiOH, Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, Sr(OH)<sub>2</sub> et Ca(OH)<sub>2</sub>).

À ce stade, les échantillons de gel peuvent être mis en forme par moulage : il est possible de fabriquer des plaques minces, des cylindres ou d'autres types de pièces. Après 72 h à 85°C, les gels aqueux obtenus ont été séchés par évaporation sous vide sans aucun prétraitement. Les flacons ouverts ont été maintenus à 60°C tandis que la pression était progressivement abaissée de 10<sup>5</sup> Pa à 10<sup>3</sup> Pa. Cette étape a été arbitrairement étalée sur cinq jours, et peut très probablement être raccourcie. Les échantillons ont ensuite été chauffés à 150°C (10<sup>3</sup> Pa) pendant trois jours.

Après séchage, les gels ont été pyrolysés à 800°C sous courant d'azote dans un four tubulaire. Les conditions de pyrolyse ont été déterminées par analyse thermogravimétrique. Quelques milligrammes de gel sec placés dans une microbalance ont été chauffés sous azote depuis la température ambiante jusqu'à 1400°C avec une rampe de température constante (10°C/min). La perte de masse en fonction de la température (Fig. 1.1a) montre que la masse de l'échantillon n'évolue plus au-delà de 800°C, et la dérivée du graphe en fonction de la température indique que les pertes de masse les plus rapides ont lieu à 100, 350 et 600°C (Fig. 1.1b), quel que soit l'échantillon considéré. La température finale de pyrolyse a donc été choisie égale à 800°C. Le programme de pyrolyse sous azote inclut les étapes séquentielles suivantes : (i) rampe de 1.7°C/min jusqu'à 150°C et palier de 15 min; (ii) rampe de 5°C/min jusqu'à 400°C et palier de 60 min; (iii) rampe de 5°C/min jusqu'à 800°C et palier de 120 min; et (iv) refroidissement jusqu'à température ambiante.



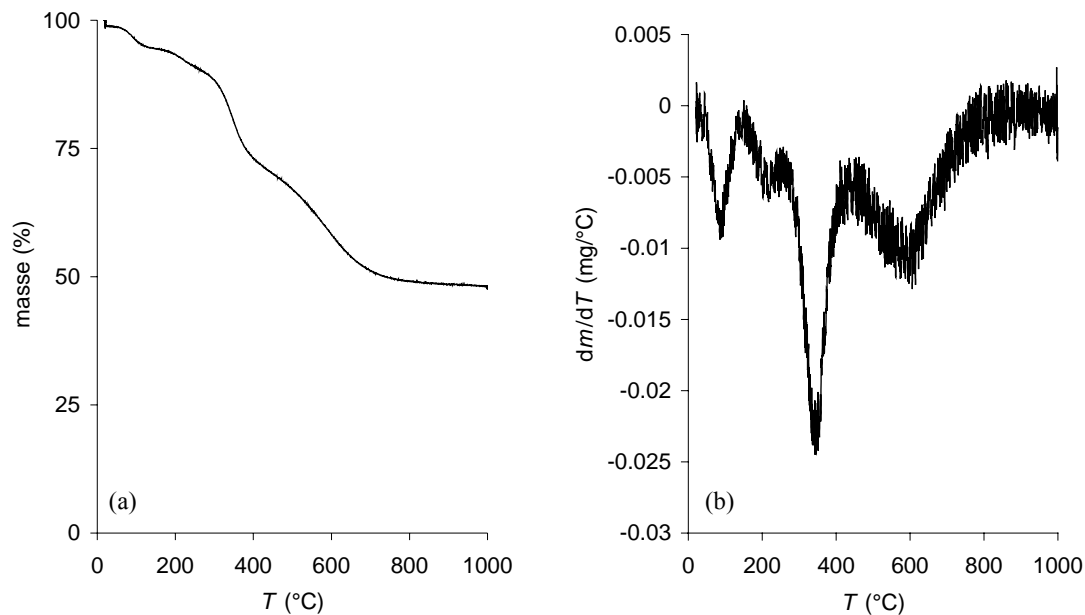


Fig. 1.1. Analyse thermogravimétrique sous azote d'un gel résorcinol-formaldéhyde sec : (a) masse vs. température de pyrolyse et (b) dérivée. Vitesse de chauffe : 10°C/min. Comme aucune perte de masse n'est observée au-delà de 1000°C, les données obtenues entre 1000°C et 1400°C ne sont pas représentées.

Afin d'étudier l'évolution de la texture et des propriétés du matériau durant la pyrolyse, certains échantillons ont été pyrolysés à différentes températures entre 400 et 800°C. Comme la troisième rampe de température est alors plus courte, la durée totale du traitement de pyrolyse a été maintenue constante en prolongeant le palier à la température finale.

### 1.2.2 Caractérisation des échantillons

La texture poreuse des échantillons a été caractérisée par l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, déterminées à 77 K à l'aide d'un Sorptomatic Carlo Erba 1900. L'analyse des isothermes a été effectuée selon la méthode proposée par Lecloux [20] et a permis d'obtenir la surface spécifique BET,  $S_{\text{BET}}$ , le volume des micropores calculé par l'équation de Dubinin-Radushkevich,  $V_{\text{DUB}}$ , et le volume poreux déterminé à partir de la quantité d'azote adsorbé à saturation,  $V_p$ . La porosimétrie au mercure, effectuée entre 0.01 et 0.1 MPa à l'aide d'un porosimètre manuel, et entre 0.1 et 200 MPa avec un Carlo Erba Porosimeter 2000, a permis de déterminer le volume poreux correspondant aux pores de taille supérieure à 7.5 nm.

Ces deux techniques ont leurs limites propres. Le volume poreux mesuré par adsorption-désorption d'azote,  $V_p$ , n'est pas suffisamment précis pour les échantillons contenant des macropores (pores de taille supérieure à 50 nm, correspondant à des pressions relatives  $p/p_0 > 0.98$  suivant l'équation de Kelvin) tandis que la porosimétrie au mercure est limitée aux pores de diamètre supérieur à 7.5 nm. Dans le cas des échantillons macroporeux, le volume poreux total,  $V_v$ , a donc été calculé en combinant l'adsorption d'azote et la porosimétrie au mercure [21] :

$$V_v = V_{\text{DUB}} + V_{\text{cum}<7.5\text{nm}} + V_{\text{Hg}} \quad (1.1)$$

où  $V_{\text{DUB}}$  prend en compte les pores de taille inférieure à 2 nm,  $V_{\text{Hg}}$  est le volume spécifique mesuré par porosimétrie au mercure (pores de taille supérieure à 7.5 nm), et  $V_{\text{cum}<7.5\text{nm}}$  est le volume cumulé des pores de largeur comprise entre 2 et 7.5 nm déterminé par la théorie de Broekhoff-de Boer [20]. Pour les échantillons ne contenant que des micropores et des mésopores, et dont l'isotherme d'adsorption d'azote présente un plateau à la saturation, l'adsorption d'azote est suffisante pour déterminer le volume poreux total :  $V_v$  et  $V_p$  sont égaux.

Dans le cas de matériaux ne contenant pas de macropores, le diamètre maximal des pores,  $d_{p,\text{max}}$ , c'est-à-dire la limite de diamètre en dessous de laquelle les pores représentent 95% du volume poreux total, a été déduit des courbes de distribution de la taille des pores calculées par la méthode de Broekhoff-de Boer en supposant une géométrie de type cylindre ouvert. La détermination de la distribution de la taille des pores des matériaux macroporeux doit se faire par l'analyse des courbes de porosimétrie au mercure. Généralement, la théorie de Washburn [22], basée sur l'intrusion du mercure à l'intérieur de la texture poreuse du matériau, est utilisée. L'équation proposée lie directement la taille des pores à la pression selon :

$$L = \frac{1500}{P} \quad (1.2)$$

où  $L$  est la taille des pores (nm) et  $P$  la pression de mercure (MPa). Dans le cas des gels résorcinol-formaldéhyde, cette loi n'est pas toujours applicable en ce sens qu'au lieu de subir l'intrusion du mercure dans sa texture poreuse, le matériau peut s'écraser lorsqu'il est soumis à une pression de mercure croissante, principalement dans le cas des matériaux non pyrolysés. Dans ce cas, la théorie développée par Pirard *et al.* [23, 24], qui suppose un écrasement de type dit 'effondrement' n'est pas valable non plus : en effet, l'effondrement suppose que, pour une pression de mercure fixée, tous les pores de taille supérieure à une limite donnée sont complètement détruits, les pores de taille inférieure restant inchangés. Il semble cependant que les gels formo-phénoliques secs subissent un écrasement 'en éponge' : tous les pores sont écrasés simultanément et, à l'heure actuelle, la relation entre la taille des pores et la pression n'a pas encore été établie. Il n'est donc pas possible de déterminer avec précision la distribution de la taille des pores pour ce type de matériau. Néanmoins, le volume poreux mesuré  $V_{\text{Hg}}$  correspond bien au volume cumulé des pores de taille supérieure à 7.5 nm, et les courbes de porosimétrie au mercure peuvent être comparées entre elles de manière qualitative. Pour les échantillons subissant l'intrusion, la théorie de Washburn a été appliquée.

La masse spécifique globale des échantillons,  $\rho_{\text{bulk}}$ , tous pores inclus, a été obtenue par pycnométrie au mercure. La masse spécifique apparente,  $\rho_s$ , n'incluant que les pores fermés, a été mesurée par pycnométrie à l'hélium avec un pycnomètre (Micromeritics Accupyc 1330).  $\rho_s$  est égale à la masse spécifique vraie du matériau,  $\rho_t$ , lorsque tous les pores sont accessibles.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a également fourni des données concernant la texture des échantillons : des fragments de matériaux ont été observés à l'aide

d'un microscope Jeol JSM 840-A, soit directement (échantillons pyrolysés), soit après métallisation sous vide (matériaux secs). Certains échantillons ont été étudiés par microscopie électronique à transmission afin de déterminer la taille et la forme des structures carbonées (microscope Jeol 200 CX, 200 kV) après imprégnation au PMMA et coupe. La spectrométrie à infrarouge (spectromètre Perkin-Elmer 16PC FT-IR) a permis de déterminer la température minimale de pyrolyse requise à l'obtention de carbone suffisamment pur. À cette fin, les échantillons ont été broyés et mélangés à du bromure de potassium, puis pastillés. La résistivité électrique des échantillons de carbone,  $\rho_e$ , a été mesurée par la méthode classique à quatre contacts.

### 1.3 RÉSULTATS

La Fig. 1.2 montre l'évolution du temps de gélification en fonction du pH initial de la solution. Outre les échantillons présentés dans cette étude, un point extrême a été ajouté (pH = 1.45). Le temps de gélification observé passe par un maximum lorsque le pH augmente de 1.45 à 8.00. L'apparence des gels varie avec le pH : d'orange opaque à pH < 4.00, ils deviennent beige clair (4.00 < pH < 5.50), marron opaque (5.50 < pH < 6.50) puis rouge foncé translucide (pH > 6.50). À bas pH (pH < 5.00), les matériaux sont monolithiques et manipulables, mais s'effritent aisément. À mesure que le pH croît, les matériaux deviennent de plus en plus résistants, et même difficiles à briser lorsque le pH dépasse 6.00. On observe également que, dans les matériaux produits à très bas pH (pH < 4.00), le matériau semble s'être tassé en libérant une petite quantité de solvant à la surface; bien que solide, le matériau obtenu ressemble plus à un précipité qu'à un gel.

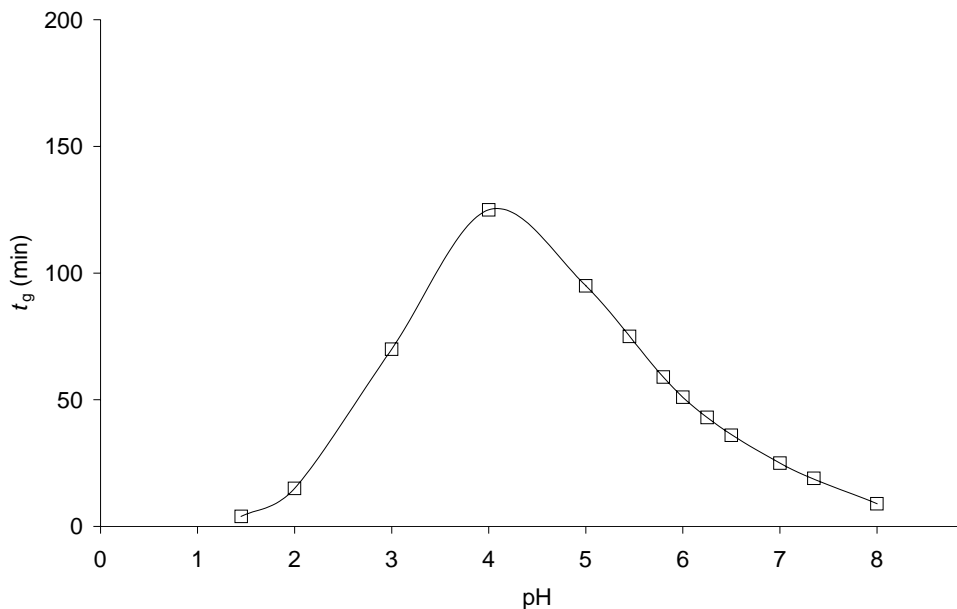


Fig. 1.2. Temps de gélification,  $t_g$ , en fonction du pH de départ de la solution pour des gels présentant un taux de dilution  $D = 5.7$ , et dont la gélification a eu lieu à 85°C.

### 1.3.1 Analyse de la texture poreuse

La Fig. 1.3a montre les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des polymères résorcinol-formaldéhyde après séchage. La Fig. 1.3b présente les isothermes relatives à la même série d'échantillons après pyrolyse à 800°C sous courant d'azote. Ces deux figures sont chacune séparées en deux graphiques distincts afin que la superposition des courbes ne les rende pas illisibles. Seuls les échantillons synthétisés à un pH inférieur à 6.00 ont été analysés par porosimétrie au mercure; les autres matériaux présentent des volumes  $V_{Hg}$  très faibles, et les pores sont suffisamment petits pour que toute l'information soit accessible par l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote. Les courbes de porosimétrie au mercure sont rassemblées aux Figs. 1.4a (gels après séchage) et 1.4b (gels après séchage et pyrolyse). Le Tableau 1.1 reprend les résultats quantitatifs de l'adsorption-désorption d'azote et de la porosimétrie au mercure avant et après pyrolyse. Les masses spécifiques globale et apparente  $\gamma$  sont également reportées.

Après séchage, les gels sont généralement monolithiques, malgré un retrait qui peut être important dans le cas des échantillons synthétisés à pH élevé. Aucun retrait n'est observé pour un pH inférieur ou égal à 5.00. Il atteint 20% en volume à pH = 5.45 et augmente jusqu'à 60% à pH = 7.35. Les échantillons peuvent se briser lorsque le séchage est trop rapide dans le cas des échantillons préparés à des pH supérieurs à 6.00. D'autre part, il a été observé que les gels de faible épaisseur, comme des plaques destinées à des applications électrochimiques en tant qu'électrodes, peuvent facilement se déformer lors du séchage, qui doit dans ce cas être ralenti.

À mesure que le pH augmente de 2.00 à 7.35, la texture des gels secs évolue d'exclusivement macroporeuse (pH = 2.00 à 4.00 : isotherme de type II), à micro-macroporeuse (pH = 5.00 à 5.45 : combinaison d'une isotherme de type I avec une isotherme de type II), puis à micro-mésoporeuse (pH = 5.80 à 6.50 : combinaison d'une isotherme de type I avec une isotherme de type IV), pour tendre vers un matériau exclusivement microporeux (pH = 7.35 : isotherme de type I). Pour des pH encore plus élevés (pH  $\geq$  8.00), le matériau est totalement non poreux. Pour un pH inférieur à 5.00, la surface du matériau est très faible ( $< 40 \text{ m}^2/\text{g}$ ). À mesure que le pH augmente de 5.00 à 7.35, la surface spécifique augmente de 165 à 470  $\text{m}^2/\text{g}$ , et passe par un maximum (510  $\text{m}^2/\text{g}$ ) lorsque le pH est égal à 6.50. Le volume microporeux suit la même évolution :  $V_{DUB}$  est inférieur à 0.01  $\text{cm}^3/\text{g}$  pour des pH inférieurs à 5.00, puis augmente de 0.07 à 0.22  $\text{cm}^3/\text{g}$  à mesure que le pH augmente de 5.00 à 7.35. Le maximum est atteint à pH = 6.50 (0.24  $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Le volume adsorbé à saturation est équivalent au volume poreux total  $V_v$  pour tous les échantillons préparés avec un pH inférieur à 5.80 : ces échantillons ne contiennent pas de macropores et présentent un plateau net à saturation. Tous les autres sont macroporeux, et la porosimétrie au mercure a permis de déterminer le volume poreux total. Les courbes présentées à la Fig. 1.4a montrent que les échantillons synthétisés à pH = 2.00 et pH = 4.00 subissent uniquement de l'intrusion. La taille des pores a pu être calculée par la loi de Washburn (Tableau 1.1). À pH = 5.00, l'échantillon subit d'abord un écrasement, jusqu'à  $P = 6 \text{ MPa}$ , puis de l'intrusion. Le phénomène d'écrasement étant assez limité (moins de 10% du volume total), la loi de Washburn a également été appliquée pour déterminer la distribution de la taille des pores. Pour des pH plus élevés, on n'observe que de l'écrasement, et il n'est plus possible d'établir la distribution de la taille des pores via la porosimétrie au mercure.

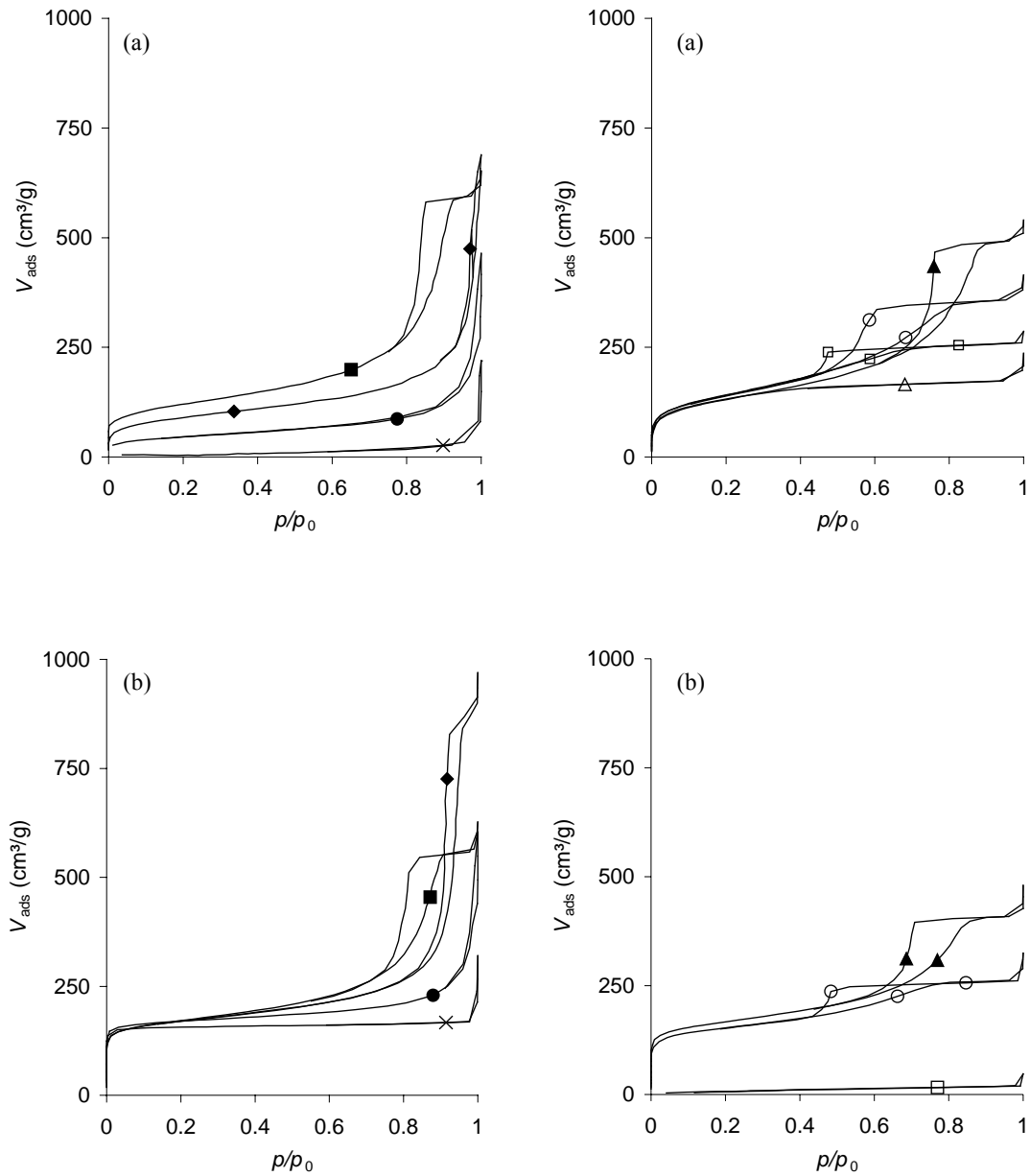


Fig. 1.3. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (a) après séchage et (b) après pyrolyse : (x) pH = 2.00, superposé à pH = 4.00; (●) pH = 5.00; (◆) pH = 5.45; (■) pH = 5.80; (▲) pH = 6.00; (○) pH = 6.25; (□) pH = 6.50; (△) pH = 7.35. L'isotherme à pH = 7.35 après pyrolyse est omise (superposée à pH = 6.50). Les isothermes à pH = 8.00 ne sont pas représentées (matériau non poreux après séchage et après pyrolyse).

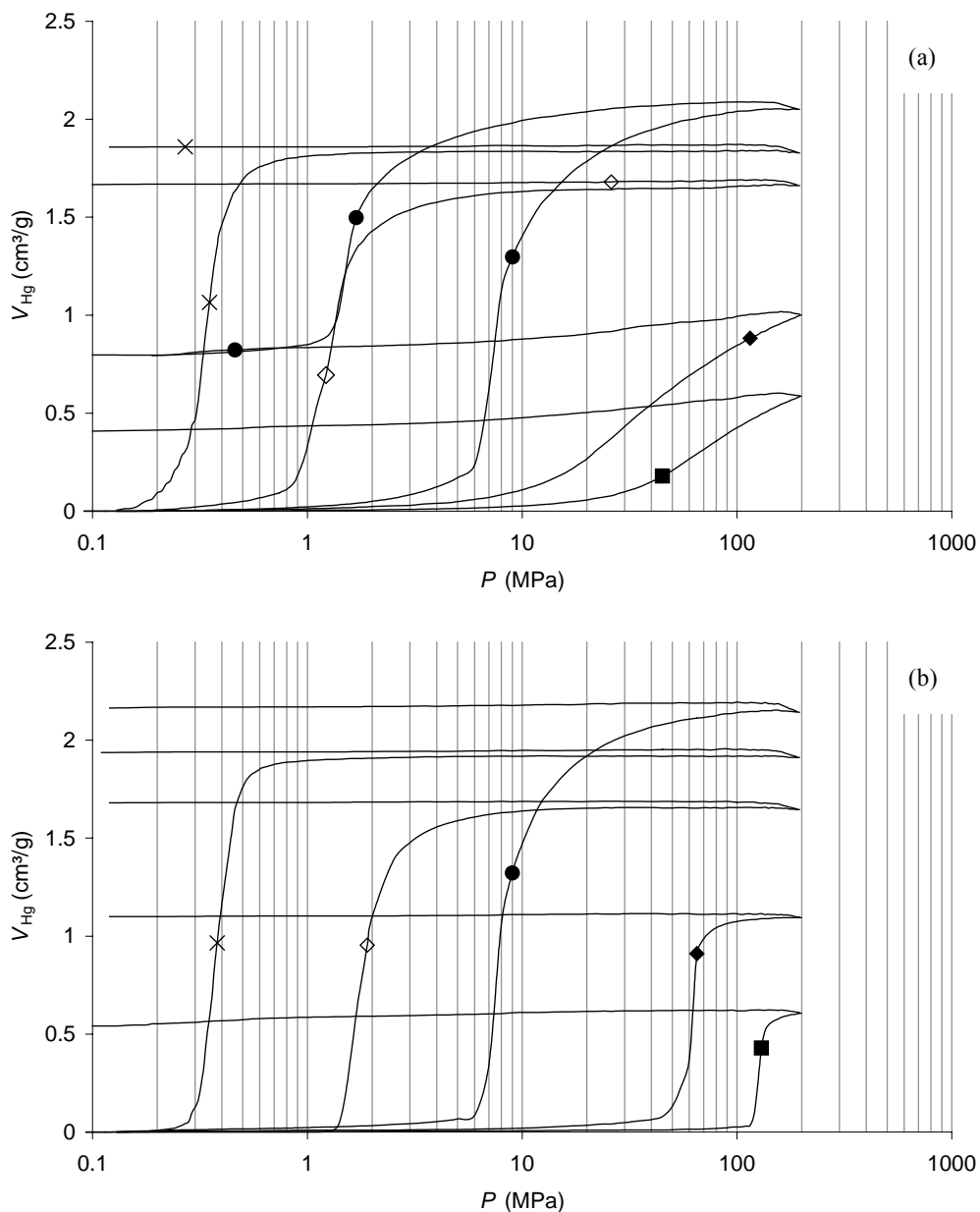


Fig. 1.4. Courbes de porosimétrie au mercure (a) après séchage et (b) après pyrolyse : (x) pH = 2.00; (◇) pH = 4.00; (●) pH = 5.00; (◆) pH = 5.45; (■) pH = 5.80.

Le volume poreux total,  $V_v$ , fluctue entre 1.9 et 2.2 cm<sup>3</sup>/g pour les pH variant de 2.00 à 5.00. Néanmoins, le phénomène d'intrusion a lieu à des pressions de plus en plus élevées, ce qui reflète une diminution de la taille des pores (de 6000 à 250 nm). Ensuite, à mesure que le pH augmente, le volume poreux diminue régulièrement, jusqu'à l'obtention d'un matériau totalement non poreux à pH = 8.00. L'hystérésis de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote devient de plus en plus petite et se déplace vers des pressions relatives,  $p/p_0$ , plus faibles. La taille maximale des pores diminue de 60 nm environ à 4 nm à mesure que le pH augmente de 5.45 à 7.35. En parallèle, la masse spécifique globale,  $\rho_{bulk}$ , augmente avec le

pH (de 0.35 g/cm<sup>3</sup> à pH = 5.00 jusqu'à 1.25 g/cm<sup>3</sup> à pH = 8.00). L'échantillon est non poreux à pH = 8.00, mais la mesure de la masse spécifique apparente,  $\rho_s$ , montre qu'il existe sans doute une porosité fermée dans le matériau. En effet,  $\rho_s$  n'est que de 1.27 g/cm<sup>3</sup> au lieu de 1.52 g/cm<sup>3</sup> en moyenne pour tous les autres échantillons, ce qui indique la présence de vides inaccessibles si l'on admet que le polymère a la même masse spécifique vraie,  $\rho_t$ , tous pores exclus, dans tous les matériaux secs. Comme aucune porosité n'est accessible à pH = 8.00,  $\rho_s = \rho_{\text{bulk}}$ . Notons également que  $\rho_{\text{bulk}}$  est légèrement plus élevée à pH = 4.00 qu'à pH = 2.00; ceci provient du fait que le polymère en croissance décante avant de gélifier, et que la décantation provoque un tassement du matériau. On ne peut probablement plus parler de gel, mais de précipité, bien que le matériau final soit un solide monolithique. Ce tassement, observé aux bas pH, est légèrement plus marqué à pH = 4.00. Si le même phénomène de précipitation se produit bien à pH = 2.00 et à pH = 4.00, la prise du 'gel' est néanmoins plus rapide à pH = 2.00, ce qui réduit la période de décantation du précipité et conduit à une masse spécifique globale un peu plus faible. La masse spécifique globale théorique du matériau sec a été évaluée égale à 0.35 g/cm<sup>3</sup> par mesure sur des échantillons ne présentant ni retrait, ni synérèse. Cette masse spécifique globale théorique est atteinte à pH = 5.00.

Tableau 1.1. Texture des échantillons et résistivité électrique

pH	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{DUB}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{Hg}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_v$ (cm <sup>3</sup> /g)	$d_{p,\text{max}}$ (nm)	$\rho_{\text{bulk}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\varepsilon$ (-)	$\rho_e$ ( $\Omega\cdot\text{m}$ )
$\pm 0.05$	$\pm 5$	$\pm 0.01$	$\pm 0.05$	$\pm 0.05$	$\pm 0.1$	$\pm 1$	$\pm 0.02$	$\pm 0.02$	$\pm 0.01$	$\pm 5\%$
Après séchage										
2.00	< 40	< 0.01	< 0.10	1.85	1.9	6000 <sup>c</sup>	0.39	1.54	0.75	- <sup>f</sup>
4.00	< 40	< 0.01	< 0.10	1.65	1.7	2000 <sup>c</sup>	0.42	1.52	0.72	- <sup>f</sup>
5.00	165	0.07	0.70	2.05	2.2	250 <sup>d</sup>	0.35	1.55	0.77	- <sup>f</sup>
5.45	330	0.15	1.05	1.00	1.3	60 <sup>d</sup>	0.49	1.50	0.67	- <sup>f</sup>
5.80	435	0.19	0.95	0.60	1.0	32	0.63	1.54	0.59	- <sup>f</sup>
6.00	475	0.22	0.80	0.40	0.80 <sup>b</sup>	18	0.75	1.52	0.51	- <sup>f</sup>
6.25	505	0.23	0.60	- <sup>a</sup>	0.60 <sup>b</sup>	14	0.85	1.51	0.44	- <sup>f</sup>
6.50	510	0.24	0.40	- <sup>a</sup>	0.40 <sup>b</sup>	10	1.01	1.53	0.34	- <sup>f</sup>
7.35	470	0.22	0.25	- <sup>a</sup>	0.25 <sup>b</sup>	4	1.19	1.53	0.22	- <sup>f</sup>
8.00	< 40	< 0.01	< 0.10	- <sup>a</sup>	< 0.1	- <sup>a</sup>	1.25	1.27	0.17 <sup>e</sup>	- <sup>f</sup>
Après pyrolyse										
2.00	615	0.25	0.50	1.90	2.2	5000 <sup>c</sup>	0.38	2.21	0.83	- <sup>g</sup>
4.00	625	0.24	0.60	1.65	1.9	1000 <sup>c</sup>	0.42	2.18	0.81	- <sup>g</sup>
5.00	650	0.26	0.90	2.15	2.3	220 <sup>d</sup>	0.38	2.17	0.83	- <sup>g</sup>
5.45	625	0.27	1.40	1.10	1.40 <sup>b</sup>	50	0.53	2.23	0.76	$38 \times 10^{-4}$
5.80	635	0.27	0.90	0.60	0.90 <sup>b</sup>	26	0.68	2.20	0.69	$22 \times 10^{-4}$
6.00	610	0.27	0.65	0.15	0.65 <sup>b</sup>	14	0.98	2.20	0.55	$10 \times 10^{-4}$
6.25	565	0.24	0.40	- <sup>a</sup>	0.40 <sup>b</sup>	10	1.10	2.17	0.49	$7 \times 10^{-4}$
6.50	< 40	< 0.01	< 0.10	- <sup>a</sup>	< 0.1	- <sup>a</sup>	1.44	1.67	0.34 <sup>e</sup>	$4 \times 10^{-4}$
7.35	< 40	< 0.01	< 0.10	- <sup>a</sup>	< 0.1	- <sup>a</sup>	1.39	1.45	0.40 <sup>e</sup>	- <sup>h</sup>
8.00	< 40	< 0.01	< 0.10	- <sup>a</sup>	< 0.1	- <sup>a</sup>	1.52	1.58	0.39 <sup>e</sup>	- <sup>h</sup>

Notes : -<sup>a</sup> non mesurable; -<sup>b</sup>  $\pm 0.05$  (échantillon micro-mésoporeux présentant un plateau à la saturation et pour lequel  $V_v = V_p$ ); -<sup>c</sup>  $\pm 200$ ; -<sup>d</sup>  $\pm 5$ ; -<sup>e</sup> porosité occluse; -<sup>f</sup> sans objet; -<sup>g</sup> non mesuré car l'échantillon s'effrite; -<sup>h</sup> non mesuré.

La fraction de vide des matériaux,  $\varepsilon$ , peut être calculée à partir des masses spécifiques globale et apparente en supposant que tous les pores sont accessibles, c'est-à-dire  $\rho_s = \rho_t$ . En effet :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_t} = 1 - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_s} \quad (1.3)$$

La fraction de vide des matériaux secs diminue de 0.75 à 0.22 à mesure que le pH augmente de 2.00 à 7.35 (Tableau 1.1). Pour l'échantillon préparé à pH = 8.00, qui contient probablement une porosité fermée, et pour lequel  $\rho_s$  n'est pas équivalent à  $\rho_t$ ,  $\rho_t$  a été considéré égal à 1.52 g/cm<sup>3</sup>. La fraction de vide calculée (0.17) correspondrait alors à des pores inaccessibles à l'hélium.

Ces résultats montrent que la texture du gel sec peut être ajustée dans une très large gamme via le contrôle du pH initial de la solution de précurseurs.

Après pyrolyse à 800°C, les matériaux sont noirs, mats à bas pH ou brillants à pH élevé. Ils restent généralement monolithiques (sauf à pH = 7.35 et 8.00), mais la pyrolyse induit également un retrait. Le chapitre 3 montrera que ce retrait est isotrope. Le retrait total (de 50% à 80% par rapport au gel humide de départ à mesure que le pH augmente de 2.00 à 8.00), qui devra être pris en compte en cas de fabrication de pièces monolithiques, dépend des variables de synthèse et peut être évalué a priori. Les matériaux pyrolysés possèdent une très bonne tenue mécanique pour des pH supérieurs à 5.00. Les échantillons épais synthétisés à pH élevé (6.00 et plus) sont même difficiles à briser sans outil. En dessous de pH = 5.00, ils s'effritent aisément comme, par exemple, du fusain frotté contre une feuille de papier. Le bilan de matière montre qu'une partie du carbone est éliminé à la pyrolyse, mais la quantité perdue (entre 17 et 20%) est très proche dans tous les échantillons, quelle que soit la texture finale.

Lorsque le pH n'est pas trop élevé (pH < 6.50), l'effet de la pyrolyse est d'augmenter le volume des micropores : la quantité d'azote adsorbé aux basses pressions relatives augmente (Fig. 1.3b).  $V_{\text{DUB}}$  augmente jusqu'à 0.25-0.27 cm<sup>3</sup>/g, et  $S_{\text{BET}}$  augmente jusqu'à 565-650 m<sup>2</sup>/g quel que soit le pH. Le volume poreux total  $V_v$  reste quasiment identique à celui mesuré après séchage pour les échantillons macroporeux, et diminue légèrement dans le cas des matériaux mésoporeux. À nouveau, à mesure que le pH augmente de 2.00 à 6.25, les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux pyrolysés évoluent de micro-macroporeux (combinaison d'une isotherme de type I avec une isotherme de type II) vers un matériau micro-mésoporeux (combinaison d'une isotherme de type I avec une isotherme de type IV) avec une hystérésis de plus en plus petite. Entre pH = 6.25 (solide micro-mésoporeux) et pH = 6.50 (solide non poreux), il devrait être possible d'obtenir un carbone exclusivement microporeux; la transition est néanmoins brutale. À nouveau, le volume poreux total,  $V_v$ , diminue à mesure que le pH augmente (de 2.2 à pH = 2.00 jusqu'à 0.40 à pH = 6.25). La taille des pores diminue dans tous les cas. Cela se traduit par un déplacement de l'hystérésis des isothermes d'adsorption-désorption d'azote vers des pressions relatives plus faibles (Fig. 1.3b) dans le cas des matériaux micro-mésoporeux. Les courbes de porosimétrie au mercure ne présentent que de l'intrusion, et pour les échantillons macroporeux (pH < 5.45), la pression minimale d'intrusion s'est déplacée vers des valeurs plus élevées par rapport aux matériaux non pyrolysés, ce qui indique à nouveau que la taille maximale des pores a diminué. Les valeurs de  $d_{p,\text{max}}$  obtenues via la loi de Washburn sont reportées au Tableau 1.1.

Pour des pH plus élevés que 6.25, la texture poreuse s'effondre et le matériau obtenu est complètement non poreux.



Dans tous les cas, la masse spécifique globale du matériau,  $\rho_{\text{bulk}}$ , augmente à la pyrolyse, mais la fraction de vide,  $\varepsilon$ , augmente également après le traitement thermique. Cette contradiction apparente provient de la modification de la masse spécifique apparente,  $\rho_s$ . Pour les échantillons dont le pH est inférieur à 6.50,  $\rho_s$  augmente de 1.52 à 2.20 g/cm<sup>3</sup> durant la pyrolyse, et par conséquent la masse spécifique globale et la fraction de vide augmentent toutes les deux. Pour les échantillons dont le pH est supérieur ou égal à 6.50,  $\rho_s$  augmente jusqu'à 1.45-1.67 g/cm<sup>3</sup> seulement. Ceci indique à nouveau la présence d'une porosité occluse si l'on admet que la structure carbonée de tous les échantillons a la même masse spécifique vraie,  $\rho_t$ , tous pores exclus. La fraction de vide occluse calculée à partir de  $\rho_{\text{bulk}}$  et en considérant  $\rho_t = 2.20$  g/cm<sup>3</sup> atteint 34 à 40% pour les échantillons de carbone préparés à pH supérieur ou égal à 6.50.

La Fig. 1.5 montre l'évolution de la texture du matériau issu du gel produit à pH = 5.45 en fonction de la température de pyrolyse. Les modifications de texture des autres échantillons, lorsqu'ils sont soumis à la pyrolyse, sont tout à fait similaires. Les paramètres texturaux correspondants sont donnés au Tableau 1.2.

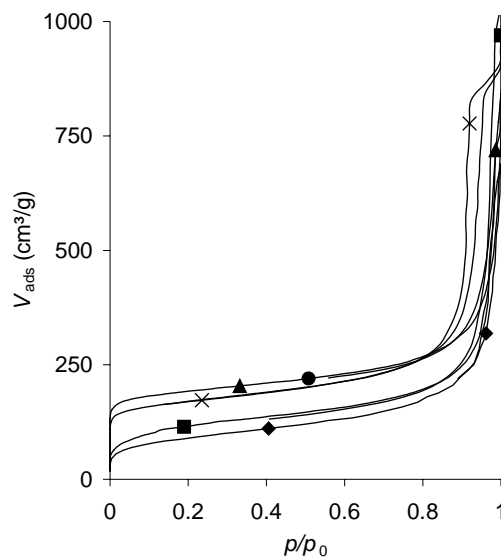


Fig. 1.5. Effet de la température de pyrolyse sur la texture de l'échantillon préparé à pH = 5.45 : (◆) matériau non pyrolysé; (■) T = 400°C; (▲) T = 600°C superposé à (●) T = 700°C; (×) T = 800°C.

Tableau 1.2. Évolution de la texture pendant la pyrolyse : pH = 5.45

Température de pyrolyse (°C)	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{DUB}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{Hg}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_v$ (cm <sup>3</sup> /g)	$\rho_{\text{bulk}}$ (g/cm <sup>3</sup> )
	± 5	± 0.01	± 0.05	± 0.05	± 0.1	± 0.02
Gel sec	330	0.15	1.05	1.00	1.3	0.49
400	420	0.19	1.50	1.25	1.6	0.52
600	705	0.30	1.45	1.20	1.6	0.51
700	715	0.30	1.45	1.05	1.4	0.54
800	625	0.27	1.40	1.10	1.4	0.53

La surface spécifique,  $S_{\text{BET}}$ , et le volume des micropores,  $V_{\text{DUB}}$ , augmentent avec la température de pyrolyse tant que celle-ci ne dépasse pas 700°C.  $S_{\text{BET}}$  diminue de 715 à 625  $\text{m}^2/\text{g}$  et 10% du volume des micropores,  $V_{\text{DUB}}$ , est perdu entre 700 et 800°C. En parallèle, l'hystérésis de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote est légèrement déplacée vers des pressions relatives plus faibles. À mesure que la température de pyrolyse augmente, le volume poreux total,  $V_v$ , augmente, passe par un maximum (1.6  $\text{cm}^3/\text{g}$  à 400 et 600°C) puis décroît pour atteindre 1.4  $\text{cm}^3/\text{g}$  à 800°C. La masse spécifique globale,  $\rho_{\text{bulk}}$ , augmente légèrement; cela ne semble pas correspondre à l'évolution du volume poreux total mais, à nouveau, il ne faut pas perdre de vue que la masse spécifique apparente,  $\rho_s$ , évolue également de 1.52 à 2.20  $\text{cm}^3/\text{g}$  entre le matériau sec et le carbone pyrolysé à 800°C. Par conséquent, la compétition entre ces deux effets ne mène qu'à une très légère modification de la masse spécifique globale.

La Fig. 1.6 montre les résultats obtenus en porosimétrie au mercure pour des échantillons synthétisés au même pH (5.50), mais avec des bases différentes. On constate que les courbes de porosimétrie des échantillons synthétisés avec LiOH et NaOH sont quasiment superposées ( $V_{\text{Hg}} = 1.15$  à 1.20  $\text{cm}^3/\text{g}$ ). La texture des deux matériaux est donc identique. Les courbes obtenues avec les échantillons dont le pH a été fixé à l'aide de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sont décalées vers le haut par rapport aux deux précédentes, et à nouveau quasi superposées entre elles ( $V_{\text{Hg}} = 1.85$  à 1.90  $\text{cm}^3/\text{g}$ ). La différence entre les deux groupes ne peut être attribuée qu'à la différence de charge du contre-ion de la base (+1 pour NaOH et LiOH; +2 pour  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

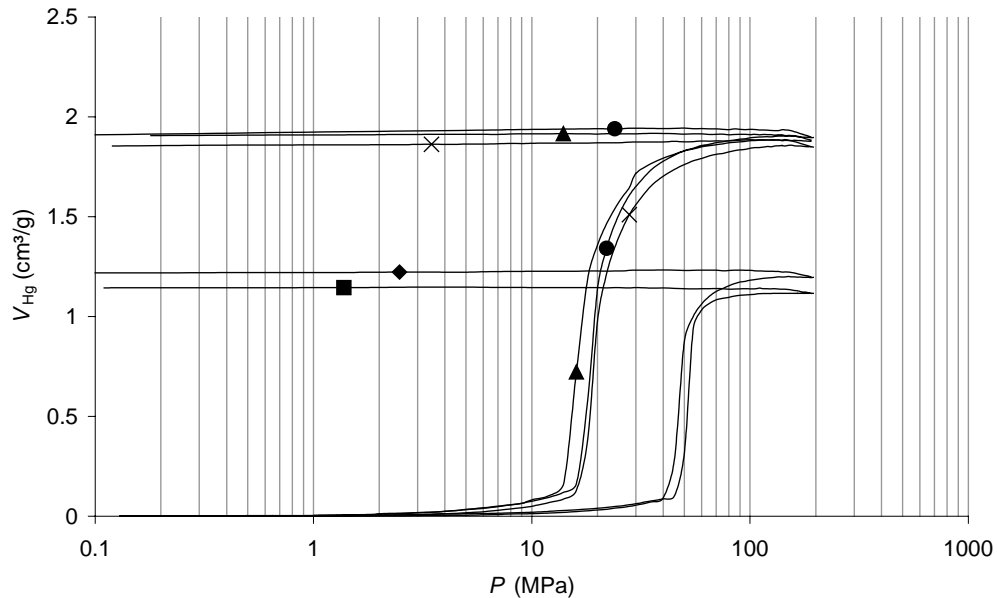


Fig. 1.6. Courbes de porosimétrie au mercure établies pour des matériaux carbonés préparés au départ de gels de pH = 5.50 ajusté à l'aide de différentes bases. (◆) LiOH; (■) NaOH; (▲)  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; (●)  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ; (×)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### 1.3.2 Spectroscopie infrarouge

La Fig. 1.7 montre l'évolution des spectres infrarouge à mesure que la température de pyrolyse augmente. Les spectres sont identiques quel que soit le pH de synthèse du matériau. Le spectre n'a été mesuré qu'une seule fois par échantillon, ce qui signifie que le signal n'a pas été accumulé par de multiples passages. Avant pyrolyse (A), la courbe de transmission présente de nombreux pics. La bande large à  $3500\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des groupements  $\text{-OH}$ . Les autres pics ne sont pas aisément attribuables à des groupements chimiques spécifiques. On peut supposer que le pic situé à  $1460\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$  correspond aux groupements  $\text{-CH}_2\text{-}$ , et que celui à  $1640\text{ cm}^{-1}$  représente les liaisons doubles entre carbones. Les groupements  $\text{C-O-C}$  devraient se trouver entre  $1000$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$ , et de nombreux pics apparaissent dans cet intervalle.

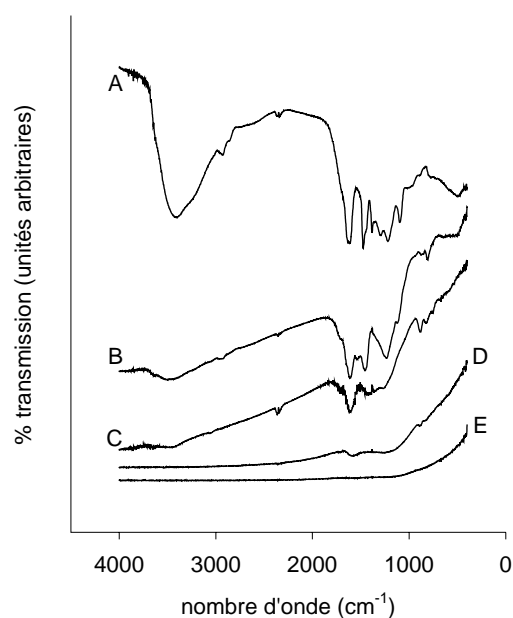


Fig. 1.7. Évolution du spectre infrarouge avec la température de pyrolyse : (A) matériau avant pyrolyse; (B)  $T = 400^\circ\text{C}$ ; (C)  $T = 600^\circ\text{C}$ ; (D)  $T = 700^\circ\text{C}$  et (E)  $T = 800^\circ\text{C}$ .

À mesure que la température de pyrolyse augmente, tous les pics d'absorption disparaissent progressivement. À  $400^\circ\text{C}$ , les groupements  $\text{-OH}$  sont presque entièrement éliminés. Les autres groupements actifs dans l'infrarouge sont complètement éliminés entre  $400$  et  $800^\circ\text{C}$ . Plus aucun pic d'absorption n'est visible après pyrolyse à  $800^\circ\text{C}$ , et le matériau peut être considéré comme composé de carbone presque pur avec des traces de carbonate de sodium formé pendant la pyrolyse et détectable par la diffraction des rayons X lorsque la quantité de  $\text{NaOH}$  introduite au départ est élevée. Il faut noter qu'une accumulation de signal plus longue devrait indiquer que des groupements oxygénés de surface sont en réalité encore présents. Ils se forment rapidement par chimisorption de l'oxygène lorsque le matériau pyrolysé est remis en contact avec l'atmosphère. D'autres études ont montré qu'après pyrolyse à  $800^\circ\text{C}$ , des matériaux du même type séchés par voie supercritique contiennent environ 2 à 3% d'oxygène [25].

### 1.3.3 Microscopie électronique à balayage

La Fig. 1.8 montre les images des échantillons synthétisés à pH = 2.00, 4.00, 5.00 et 5.45, après séchage, obtenues par microscopie électronique à balayage. À pH = 2.00, le gel est constitué de particules sphériques bien définies de plusieurs  $\mu\text{m}$  de diamètre. Lorsque le pH augmente, la taille de ces particules diminue. On observe à plus fort grossissement qu'elles sont également de plus en plus interconnectées, jusqu'à former un réseau continu. Au-dessus de pH = 5.45, les particules ne sont plus observables par microscopie électronique à balayage étant donné leur taille, estimée inférieure à 50 nm. Les images obtenues pour les matériaux pyrolysés sont identiques.

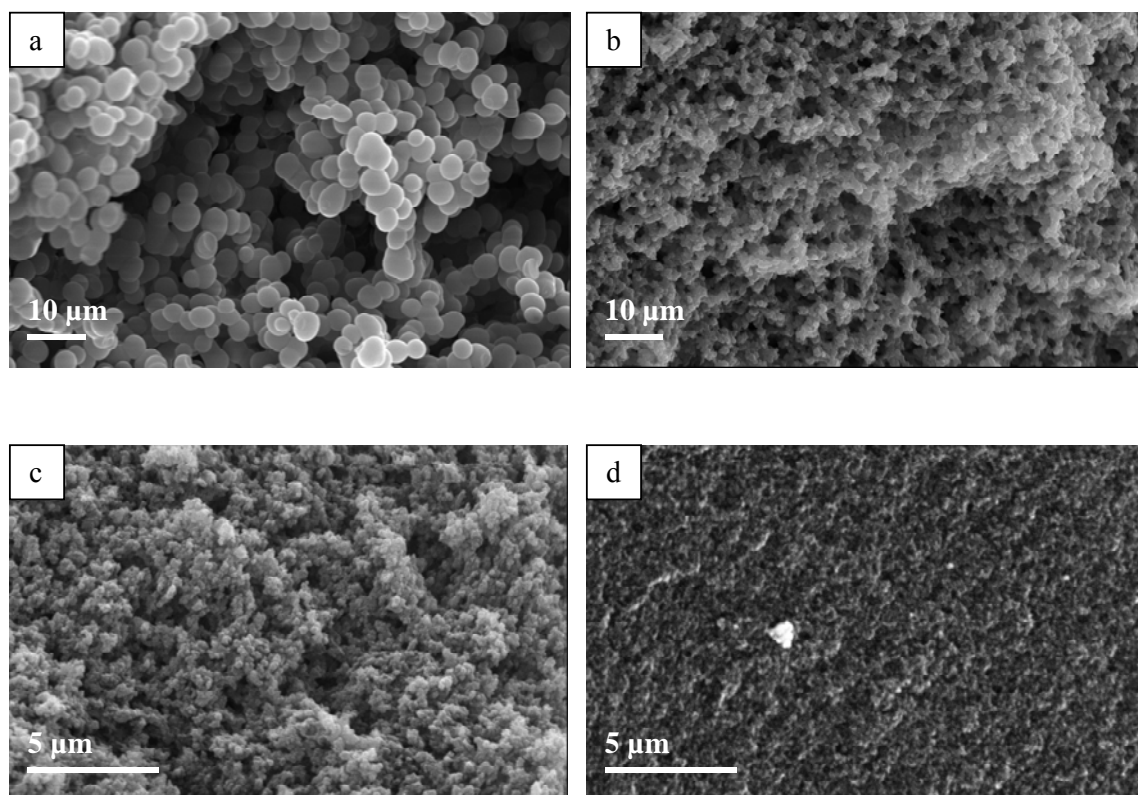


Fig. 1.8. Microscopie électronique à balayage pour les échantillons obtenus après séchage. (a) pH = 2.00; (b) pH = 4.00; (c) pH = 5.00; (d) pH = 5.45.

### 1.3.4 Microscopie électronique à transmission

Les Figs. 1.9a et 1.9b montrent l'échantillon synthétisé à pH = 5.45 respectivement avant et après pyrolyse. On constate qu'il y a peu de différences entre la texture obtenue avant et après pyrolyse, malgré une perte de masse importante (de 35 à 45%). L'échantillon étant assez dense, la texture du carbone n'est pas facile à définir, mais les images obtenues par microscopie électronique à transmission sur des échantillons préparés à pH élevé (5.45 et plus) suggèrent que le matériau, après séchage et après pyrolyse, est constitué d'un réseau de particules plus ou moins sphériques très connectées entre elles. Dans ses travaux, Pekala utilise l'expression 'collier de perles' pour décrire cette structure particulière. Néanmoins,

plus le pH initial de la solution de précurseurs est élevé, plus le réseau semble continu, à tel point qu'il devient difficile de distinguer des particules de polymère ou de carbone et d'en mesurer les dimensions.

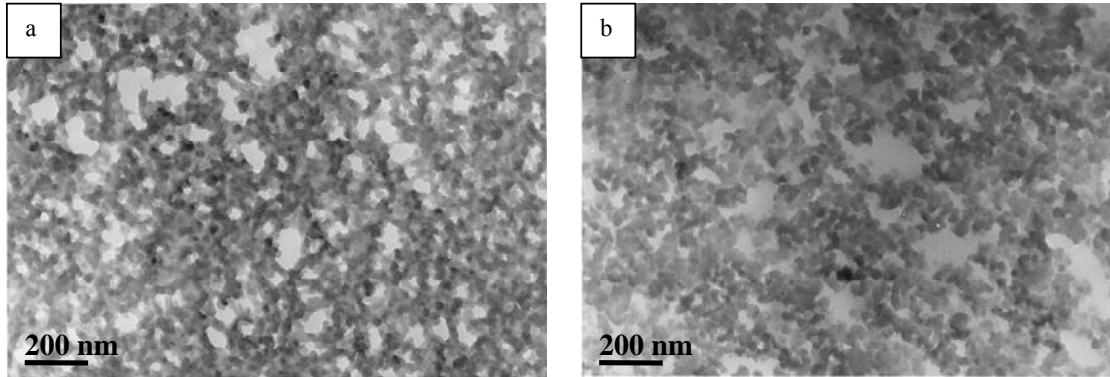


Fig. 1.9. Microscopie électronique à transmission. Échantillon synthétisé à pH = 5.45 (a) après séchage et (b) après pyrolyse.

### 1.3.5 Résistivité électrique

La résistivité électrique,  $\rho_e$ , a été mesurée sur cinq échantillons de carbone (pH = 5.45, 5.80, 6.00, 6.25 et 6.50) et reportée au Tableau 1.1. Il est clair que la résistivité des échantillons de carbone dépend de la texture de ceux-ci : la résistivité diminue avec la fraction de vide du matériau. La corrélation entre la fraction de vide et la résistivité peut être modélisée sous la forme d'une loi de type :

$$\rho_e = \rho_0(1 - \varepsilon)^m \quad (1.4)$$

où  $\rho_0 = 1.56 \times 10^{-4} \Omega.m$  et  $m = -2.245$ .  $\rho_0$  représente la résistivité du matériau carboné lorsque l'échantillon est complètement non poreux. La relation entre la fraction de plein,  $(1 - \varepsilon)$ , et la résistivité électrique est représentée à la Fig. 1.10. La valeur de  $\rho_0$ , obtenue par ajustement de la loi de puissance et reportée sur le graphique, correspond à la résistivité du carbone pyrolytique ( $10^{-4} \Omega.m$ ), qui se situe entre celle du carbone vitreux ( $10^{-5} \Omega.m$ ) et celle du noir de carbone ( $5.10^{-4} \Omega.m$ ) [26].

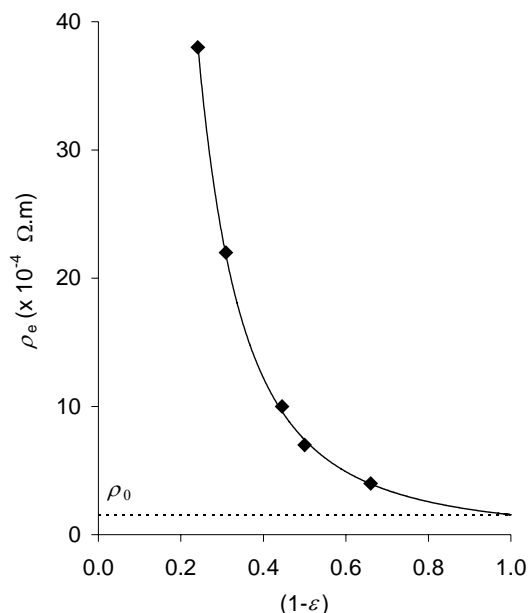


Fig. 1.10. Résistivité électrique en fonction de la fraction de plein du matériau carboné.

#### 1.4 DISCUSSION

La copolymérisation entre le résorcinol et le formaldéhyde peut avoir lieu en milieu basique ou en milieu acide selon deux mécanismes distincts. Ces deux mécanismes sont représentés à l'Annexe 1 (milieu basique) et à l'Annexe 2 (milieu acide). Pour des raisons de clarté, seuls les schémas de réaction vraisemblablement les plus favorisés ont été entièrement développés, les processus moins favorisés, par effet stérique notamment, n'étant représentés que par leurs intermédiaires majeurs. Pour les mêmes raisons, les différentes formes de résonance ne sont pas toujours indiquées.

En milieu basique (Annexe 1), on assiste à la formation d'anions résorcinolate par soustraction d'un proton par la base OH<sup>-</sup>. L'anion résorcinolate possède un cycle enrichi en électrons par effet mésomère et est donc plus nucléophile et, par conséquent, plus enclin à attaquer le formaldéhyde que le résorcinol de départ. Selon la position d'attaque, deux dérivés hydroxyméthylés, encore appelés 'dérivés méthylolés', sont obtenus (Annexe 1 : molécules D et E). Du point de vue mécanistique, on peut donc considérer que ces processus sont des condensations via un 'énolate' ressemblant fort à la réaction de condensation aldolique. Cependant, les produits aldoliques sont instables. Ils se déshydratent sous l'action de la chaleur en fournissant des intermédiaires réactionnels appelés 'quinométhanes' (Annexe 1 : molécules F, G et H). Étant donné que ceux-ci sont des composés carbonyles  $\alpha,\beta$ -insaturés, ils peuvent réaliser des additions dites 'de Michael' avec un excès d'ions résorcinolate. Les polyphénols qui en résultent peuvent être à nouveau hydroxyméthylés et tout le processus peut se répéter pour finalement conduire à un copolymère complexe résorcinol-formaldéhyde. Ce schéma de réaction est typiquement celui de la synthèse de la bakélite.

En milieu acide (Annexe 2), le formaldéhyde est aisément protoné et la concentration en  $[\text{H}_2\text{COH}]^+$  est d'autant plus élevée que le pH est bas. Or, le formaldéhyde protoné  $[\text{H}_2\text{COH}]^+$  est beaucoup plus électrophile que le formaldéhyde  $\text{H}_2\text{COH}$ , et donc beaucoup plus réactionnel vis-à-vis du résorcinol. La substitution électrophile sur le noyau aromatique du résorcinol peut ainsi avoir lieu et conduire à la formation de dérivés hydroxyméthylés. Ensuite, l'activation de l'alcool benzylique produit un carbocation benzylique stabilisé par effet mésomère. Ce carbocation est ensuite attaqué par le résorcinol pour aboutir à la formation d'un pont méthylène entre deux noyaux aromatiques (seconde substitution nucléophile sur aromatique). À cela s'ajoute une réaction supplémentaire, favorisée en milieu acide : la synthèse d'éthers benzyliques, et donc de ponts  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  entre deux cycles aromatiques.

Selon des études antérieures [2, 6, 27, 28], le mécanisme de polymérisation des gels résorcinol-formaldéhyde, effectuée généralement à des pH compris entre 5 et 7, comprendrait deux étapes : (i) la formation d'anions résorcinolate par soustraction d'un proton par la base  $\text{OH}^-$  suivie de l'addition du formaldéhyde; (ii) la condensation des dérivés hydroxyméthylés donnant lieu à la croissance des chaînes polymériques, catalysée par  $\text{H}^+$ . Cette proposition mécanistique ne paraît pas satisfaisante. D'une part, il semble difficile de concevoir, à des pH compris entre 5 et 7, un processus efficace dont la première étape serait catalysée par les bases, en faibles proportions dans ces conditions, et dont la seconde serait catalysée par les acides, qui sont prépondérants dans cette gamme de pH. D'autre part, vu les valeurs de pKa du résorcinol ( $\text{pKa}_1 = 9.81$ ,  $\text{pKa}_2 = 11.27$ ), la quantité d'anions résorcinol est très faible dans l'intervalle de pH étudié. Selon les courbes de répartition des espèces, elle ne dépasse pas 0.2% de la quantité de résorcinol à  $\text{pH} = 7.00$  à  $25^\circ\text{C}$ , et il est donc nécessaire de chauffer la solution pour que le temps de gel ne soit pas prohibitivement long. Même à une température plus élevée, on voit donc mal comment la polymérisation pourrait être amorcée à des pH inférieurs à 7.00 : même si la réaction de condensation est favorisée à bas pH, l'étape lente de la réaction demeure alors la formation des dérivés hydroxyméthylés. Le modèle doit donc être modifié. Il semble plus approprié de nuancer l'approche mécanistique, et de considérer que, dans la gamme de pH faiblement acide dans laquelle les gels résorcinol-formaldéhyde sont généralement préparés, une multitude d'espèces sont en équilibre, les espèces chargées positivement étant privilégiées par rapport aux intermédiaires chargés négativement. La réaction de formation des dérivés hydroxyméthylés peut donc avoir lieu par substitution électrophile, soit via la formation d'anions résorcinolate fortement réactifs étant donné le renforcement en électrons du cycle, soit via l'apparition de formaldéhyde protoné, plus réactif pour la réaction de substitution électrophile que le formaldéhyde. Aux pH intermédiaires, la réaction de formation des dérivés hydroxyméthylés est néanmoins lente, aucune des deux espèces réactives n'étant présente en concentration élevée. De même, aux pH intermédiaires, la réaction de condensation est fortement ralentie : les additions de Michael sont inhibées par manque d'ions résorcinolate, et la polymérisation en milieu acide n'a lieu que via l'intervention d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , également peu abondants dans ces conditions. Ceci explique l'allure de la courbe de temps de gel en fonction du pH de la solution : le temps de gélification passe par un maximum à mesure que le pH augmente de 2.00 à 8.00 (Fig. 1.2).

Il faut noter qu'à côté de la thermodynamique coexiste la cinétique des réactions, et il n'est pas du tout exclu qu'une ou des espèces chargées négativement, pourtant minoritaires à des pH compris entre 5.00 et 7.00, soient plus actives que les espèces chargées positivement, majoritaires en solution. Ceci pourrait expliquer pourquoi le maximum du temps de gélification se trouve au voisinage de  $\text{pH} = 4.00$ , et non à des valeurs de pH plus neutres.

Le schéma réactionnel proposé peut également expliquer la différence de structure des matériaux préparés dans des conditions de pH différentes. Plus le pH est bas, plus la condensation est facilitée. À pH bas ( $< 4.00$ ), dès qu'un dérivé hydroxyméthylé est formé, il se condense avec la chaîne en croissance la plus proche, ce qui conduit à des particules de grande taille, bien distinctes les unes des autres. À pH neutre (6.00-8.00), la condensation est inhibée. Même si de nombreux dérivés hydroxyméthylés sont préalablement formés, la condensation doit encore être amorcée. Or, lors de la polymérisation, le pH de la solution ne reste pas stable : il diminue de 2 à 3 unités. Le  $pK_{a1}$  des dérivés hydroxyméthylés est très proche de celui du résorcinol, et leur formation seule ne justifie donc pas la diminution du pH. L'explication pourrait résider dans l'apparition de ponts hydrogène entre dérivés hydroxyméthylés à mesure que leur concentration augmente, ponts qui rendraient les protons plus labiles. La diminution de pH, d'autant plus rapide que le pH de départ est élevé, amorcerait alors la condensation des groupements hydroxyméthyl et l'apparition des premiers clusters de polymère.

La formation des clusters est, d'après Pekala et Schaefer [28], probablement suivie d'une décomposition de phase de type spinodale (Fig. 1.11), selon laquelle le système composé de clusters en croissance devient soudain instable. Le milieu se décompose en deux phases (organique et aqueuse), et la phase organique polymérise : la gélification a lieu. Pekala et Schaefer [28] ont également montré que, dans le cas de polymères synthétisés en présence de carbonate de sodium comme 'catalyseur basique', les particules de polymère sont plus grosses lorsque la quantité de carbonate de sodium ajouté est moins élevée. Le carbonate de sodium agit de la même façon que la soude : il favorise l'apparition de dérivés hydroxyméthylés en augmentant le rapport  $OH^-/H^+$ . La formation d'un plus grand nombre de dérivés hydroxyméthylés conduirait donc à des clusters fortement branchés, moins stables vis-à-vis de la décomposition spinodale, et finalement à des particules polymériques très petites et fortement interconnectées. Les systèmes moins branchés resteraient plus longtemps en régime de nucléation, et mèneraient à des particules plus larges; la décomposition de phase aurait lieu à un moment où les chaînes polymériques sont déjà plus longues, et les clusters plus grands. Il est également possible que, entre  $pH = 4$  et  $pH = 7$ , les réactions d'addition de Michael soient encore trop lentes pour permettre la croissance des chaînes, ce qui conduirait à la formation de nombreux clusters de petite taille, puis à la décomposition de phase au lieu de la croissance des chaînes. La gélification étant la plus lente pour des pH proches de 4-5, la phase organique aurait alors le temps de décanter, ce qui conduirait à des structures polymériques de plus grande taille (Fig. 1.11). À notre avis, le mécanisme de décomposition de phase est très probablement valable tant que le pH de départ de la solution n'est pas trop bas ( $pH > 4$ ) : en effet, on observe bien que les particules sont d'autant plus connectées et moins aisément discernables à des pH supérieurs à 4. Le milieu devient extrêmement continu aux pH compris entre 5.5 et 8; on ne peut plus vraiment parler de particules. Comme aucun essai n'a été réalisé à des pH supérieurs à 8, aucune conclusion quant au mécanisme de formation du polymère ne peut être avancée pour ces conditions. Pour des pH très bas, étant donné que la condensation est très rapide, le mécanisme est plus probablement de type 'nucléation et grossissement' menant à des particules sphériques bien discernables, voire à une précipitation de celles-ci lorsqu'elles deviennent trop grandes. La décomposition de phase est probablement également influencée par la présence d'ions dans la solution, et plus précisément par leur charge. En effet, la Fig. 1.6 montre que lorsque la charge du contre-ion de la base augmente, le matériau est plus poreux. Leur concentration joue probablement aussi un rôle.



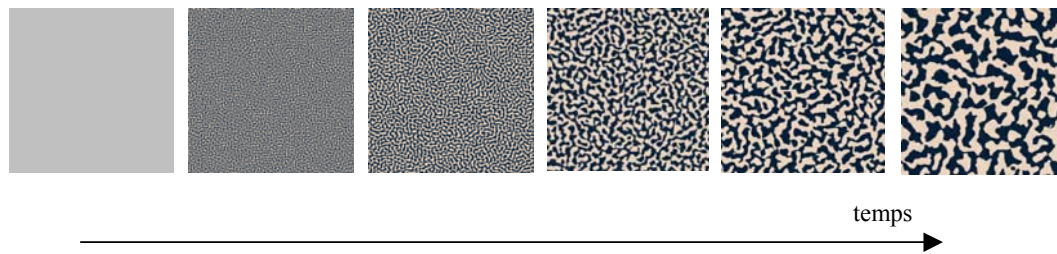


Fig. 1.11. Mécanisme de décomposition spinodale du liquide précurseur. La séparation de phase a lieu d'autant plus tôt que les clusters sont plus fortement branchés. Après séparation de phase, la condensation est facilitée par l'augmentation de la concentration des dérivés hydroxyméthylés dans la phase organique.

Les modifications de texture après séchage en fonction du pH de la solution de précurseurs s'accordent bien avec le modèle développé. En effet, le polymère après séchage présente essentiellement deux classes de pores : des micropores (sauf aux pH extrêmes, pH = 2.00, 4.00 et 8.00) et des méso- ou des macropores. Les pores de grande taille correspondent aux vides situés entre les particules (ou structures dans le cas des matériaux plus continus) de polymère. Pendant le séchage, le gel se contracte jusqu'à ce que les tensions de surface induites par les interfaces gaz-liquide soient contrebalancées par la résistance mécanique des structures polymériques. La taille des méso- et des macropores dépend fortement du pH : à mesure que le pH diminue, les méso- ou macropores deviennent de plus en plus larges à cause de l'augmentation de la taille des particules de polymère. L'effet sur le retrait du gel est également très important : plus la taille des pores diminue, plus la pression capillaire, inversement proportionnelle au diamètre des pores, est élevée, et plus le matériau se contracte, jusqu'à devenir non poreux lorsque le pH de départ est trop élevé (pH = 8.00).

Dans les matériaux secs, les micropores correspondent probablement à des vides situés à l'intérieur même des particules de polymère. Cependant, les échantillons obtenus aux pH les plus bas sont très peu voire pas du tout microporeux. Notons aussi que la surface spécifique croît avec le pH jusqu'à pH = 6.25 ( $S_{\text{BET}} = 510 \text{ m}^2/\text{g}$ ), puis diminue pour devenir non mesurable à pH = 8.00. Il est donc assez probable qu'une partie des micropores détectés corresponde à des interstices entre les particules/structures polymériques, à l'endroit où celles-ci se connectent. Ces interstices sont très peu nombreux dans le cas de particules de grande taille, au contraire des matériaux composés de petites particules fortement interconnectées. Il est également possible que la structure du polymère lui-même soit différente selon le degré de branchement de celui-ci, le choix du pH conduisant à des particules polymériques non poreuses dans le cas de chaînes peu branchées (pH bas) ou à des particules polymériques microporeuses dans le cas de chaînes plus fortement réticulées (pH élevé).

Le traitement de pyrolyse induit deux modifications importantes de la texture des matériaux. D'une part, la surface spécifique augmente. D'autre part, la taille des mésopores et des macropores diminue. L'analyse thermogravimétrique effectuée en vue de choisir les conditions de pyrolyse montre trois pics majeurs correspondant à des pertes de masse rapides : un premier à 150-200°C, un second vers 350-400°C, et un troisième plus étalé entre 600 et 700°C. Le premier pic correspond à l'élimination de solvant résiduel, et le second à l'extraction d'eau par condensation de groupements -OH de surface : en effet, les spectres infrarouge montrent que le pic correspondant aux groupements -OH ( $3500 \text{ cm}^{-1}$ ) a quasiment

disparu après pyrolyse à 400°C. Le troisième pic est observé lorsque les atomes d'hydrogène et d'oxygène inclus dans le réseau polymérique sont éliminés sous forme de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, de fragments de chaînes organiques, voire d'autres composés plus lourds qui peuvent se recombinaer dans la partie froide du four pour aboutir à la condensation de dépôts huileux à la sortie. 30% de la masse de l'échantillon est éliminée en dessous de 400°C; cette observation est à mettre en relation avec l'augmentation brusque de  $V_v$  (Tableau 1.2) pour l'échantillon pyrolysé à 400°C. L'élimination de carbone, d'hydrogène et d'oxygène continue à température plus élevée et développe la microporosité par formation de nouveaux micropores ou élargissement de ceux qui existent déjà. En accord avec cette observation, le Tableau 1.2 montre également que la modification la plus significative de la surface spécifique a lieu entre 400 et 600°C :  $S_{BET}$  augmente de 420 à 705 m<sup>2</sup>/g. La comparaison des diagrammes- $t$  des échantillons non-pyrolysé et pyrolysé confirme le développement de la microporosité pendant la pyrolyse. Une déviation vers le bas du diagramme- $t$  est caractéristique de la présence de micropores, tandis qu'une déviation vers le haut indique la présence de mésopores dans lesquels la condensation capillaire a lieu. La Fig. 1.12 compare les diagrammes- $t$  avant et après pyrolyse de l'échantillon préparé à pH = 5.80. Les isothermes de référence ont été choisies sur base de la force d'interaction adsorbat-adsorbant en accord avec la méthode proposée par Lecloux [20]; l'isotherme standard n'est pas la même pour les deux échantillons car, la composition de surface de l'adsorbant étant différente, les interactions adsorbat-adsorbant sont différentes également. Avant pyrolyse, les deux effets existent : la courbe est d'abord déviée vers le bas, mais pour des valeurs de  $t$  plus élevées que 0.38 nm, une déviation vers le haut apparaît. Le diagramme- $t$  avant pyrolyse est donc bien caractéristique d'un matériau micro-mésoporeux. Après pyrolyse, les deux tendances apparaissent toujours, mais la déviation vers le bas est clairement plus prononcée, indiquant le développement de la microporosité.

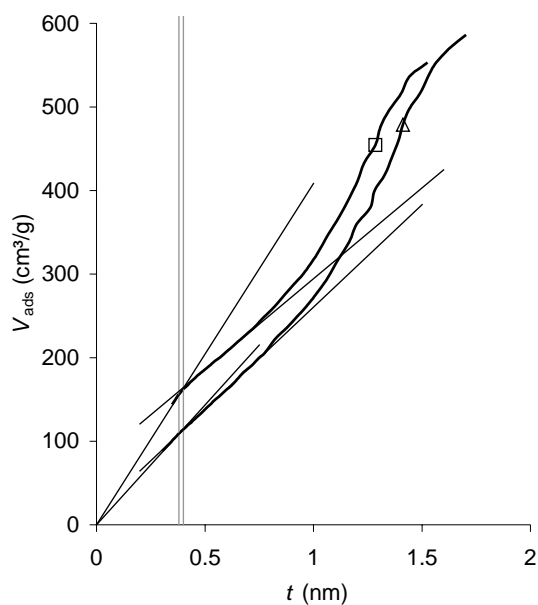


Fig. 1.12. Diagrammes- $t$  pour l'échantillon synthétisé à pH = 5.80 : ( $\Delta$ ) avant pyrolyse; ( $\square$ ) après pyrolyse. Les deux matériaux présentent une déviation vers le bas suivie d'une déviation vers le haut, comportement caractéristique des matériaux micro-mésoporeux. L'intersection des deux domaines linéaires avant et après la déviation vers le bas est liée à la taille des micropores (droites verticales : taille des micropores =  $2t$ ).

La Fig. 1.12 devrait fournir une mesure de la taille des micropores puisque le rayon des pores est donné par l'intersection des deux domaines linéaires distincts situés avant et après la déviation vers le bas. Comme cette déviation n'est pas très marquée pour l'échantillon non pyrolysé, la comparaison de la taille des pores avant et après pyrolyse n'est pas aisée. Néanmoins, la taille des micropores a été estimée égale à 0.76 nm pour l'échantillon séché et à 0.80 nm pour l'échantillon pyrolysé, ce qui n'est pas significativement différent. Le développement de la microporosité correspondrait donc plutôt à la formation de nouveaux micropores. Quel que soit le pH, les résultats sont les mêmes, mais la taille des micropores est généralement difficile à estimer pour les échantillons non pyrolysés, à cause de leur faible quantité d'une part, et à cause de la compétition avec les mésopores d'autre part. Il n'est plus possible de déterminer la taille des micropores pour des pH de synthèse inférieurs à 5.45.

En ce qui concerne les échantillons mésoporeux après séchage,  $V_v$  est plus petit pour les matériaux pyrolysés que pour les gels secs, et l'hystérésis des isothermes d'adsorption-désorption d'azote se déplace vers des valeurs plus faibles de pressions relatives  $p/p_0$  après pyrolyse. Les images obtenues par microscopie électronique à transmission pour l'échantillon à pH = 5.45 semblent montrer que les particules sont un peu plus interconnectées après pyrolyse; les particules de carbone frittent probablement pour des températures de pyrolyse supérieures à 400°C. Dans le cas de structures de très petite taille obtenues à haut pH (pH  $\geq$  6.50), la nanostructure s'effondre complètement et le matériau est non poreux. Cet effet, déjà observé par Lin et Ritter [8], s'accompagne certainement d'un bouchage des micropores restants par des composés organiques, leur évacuation étant rendue difficile par la taille réduite des pores. La porosité occluse est mise en évidence par une diminution de la masse spécifique apparente  $\rho_s$  détectée dans les échantillons non poreux après pyrolyse ( $\rho_s = 1.45$  à  $1.67$  g/cm<sup>3</sup> au lieu de  $2.20$  g/cm<sup>3</sup> pour tous les autres échantillons).

La texture poreuse des matériaux carbonés obtenus après évaporation du solvant et pyrolyse sous atmosphère inerte à 800°C est aisément contrôlable dans le domaine mésoporeux. Lorsque le pH est choisi inférieur à 5.45, le matériau obtenu est micro-macroporeux, et tend à perdre sa tenue mécanique : le matériau devient friable et fragile. De plus, une faible variation de pH modifie énormément la taille des macropores : leur diamètre passe de 250 à 2000 nm lorsque le pH diminue de 5.00 à 4.00. Ces matériaux sont néanmoins intéressants lorsque la résistance mécanique n'est pas un facteur-clé. Lorsque le pH est supérieur à 6.50, le matériau est totalement non poreux après pyrolyse. Entre ces deux extrêmes, la texture du xérogel de carbone peut être ajustée à volonté dans le domaine mésoporeux. La microporosité pourrait être développée par activation chimique ou physique, comme pour un charbon actif classique. Quelques essais menés sur ce type de matériaux ont montré que la surface spécifique peut être augmentée au-delà de 1000 m<sup>2</sup>/g en ajoutant de très petites quantités d'oxygène ou de la vapeur d'eau au gaz de pyrolyse (moins de 1% de composé oxydant). Le traitement de pyrolyse a dans ce cas été réalisé dans les mêmes conditions que précédemment (800°C) et aucune perte de résistance mécanique n'a été observée en dépit de l'augmentation de surface spécifique.

Il faut noter que les limites inférieure et supérieure de pH menant à des matériaux carbonés micro- et mésoporeux ont été obtenues avec des conditions bien spécifiques de synthèse, séchage et pyrolyse. Ces limites sont probablement différentes si les variables de synthèse, telles que le taux de dilution,  $D$ , le rapport Résorcinol/Formaldéhyde,  $R/F$ , et la

température de gélification notamment, sont fixées à d'autres valeurs que celles choisies arbitrairement dans cette partie du travail.

## 1.5 CONCLUSIONS

Ce chapitre présente une méthode de préparation de matériaux carbonés poreux de texture contrôlée [29]. Cette méthode, mettant en oeuvre une synthèse de type sol-gel, a été développée en vue de fournir une voie de production de carbonés poreux de texture ajustable, la plus simple et la moins chère possible.

Le présent travail montre que des matériaux carbonés très poreux peuvent être synthétisés par séchage par évaporation du solvant, sans le moindre prétraitement, et pyrolyse subséquente de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde, lorsque les variables de synthèse sont fixées à des valeurs adéquates. La texture poreuse obtenue après séchage et pyrolyse est contrôlable via le pH initial de la solution de précurseurs. Il est possible de définir un intervalle de pH menant à des matériaux micro- et mésoporeux : pour  $D = 5.7$ , l'intervalle de pH est compris entre 5.45 et 6.25. Les matériaux obtenus en fixant le pH dans cet intervalle présentent une surface spécifique de l'ordre de 550 à 650 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux total variant de 0.40 à 1.40 cm<sup>3</sup>/g après séchage et pyrolyse. Lorsque le pH est choisi en dessous de cette limite (~5.5 dans cette étude), l'échantillon obtenu est un matériau micro- et macroporeux de faible résistance mécanique. Lorsque le pH excède la limite supérieure (~6.25 dans cette étude), le matériau carboné obtenu est totalement non poreux.

Ces matériaux peuvent être utilisés dans de nombreuses applications. En particulier, l'emploi de xérogels de carbone en tant que supports de catalyseurs sera abordé aux chapitres 5 à 7. Le contrôle de la texture poreuse devrait être un avantage par rapport aux supports classiques de type charbon actif. De plus, la possibilité de fabriquer des monolithes, la bonne tenue mécanique des pièces et les grandes surfaces spécifiques observées rendent ces matériaux séduisants pour la fabrication d'électrodes pour des applications électriques ou électrochimiques.

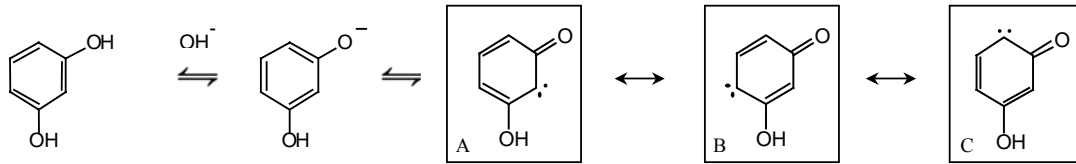
## RÉFÉRENCES

- [1] R.W. Pekala, F.M. Kong. A synthetic route to organic aerogels - Mechanism, structures and properties. *Rev. Phys. Appl.* 24 (C4) (1989) 33.
- [2] R.W. Pekala, C.T. Alviso, J.D. LeMay. Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression. *J. Non-Cryst. Solids* 125 (1990) 67.
- [3] R.W. Pekala, C.T. Alviso, J.D. LeMay. Organic aerogels: a new type of ultrastructured polymer. *In: L.L. Hench, J.K. West (Eds.), Chemical processing of advanced materials*, Wiley, New York, 1992, p. 671.
- [4] R.W. Pekala, C.T. Alviso. Carbon aerogels and xerogels. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 270 (1992) 3.
- [5] R.W. Pekala, C.T. Alviso, X. Lu, J. Gross, J. Fricke. New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction. *J. Non-Cryst. Solids* 188 (1995) 34.
- [6] R.W. Pekala, J.C. Farmer, C.T. Alviso, T.D. Tran, S.T. Mayer, J.M. Miller, B. Dunn. Carbon aerogels for electrochemical applications. *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 74.
- [7] R.W. Pekala. Low density resorcinol-formaldehyde aerogels. US Patent 4997804, 1991.

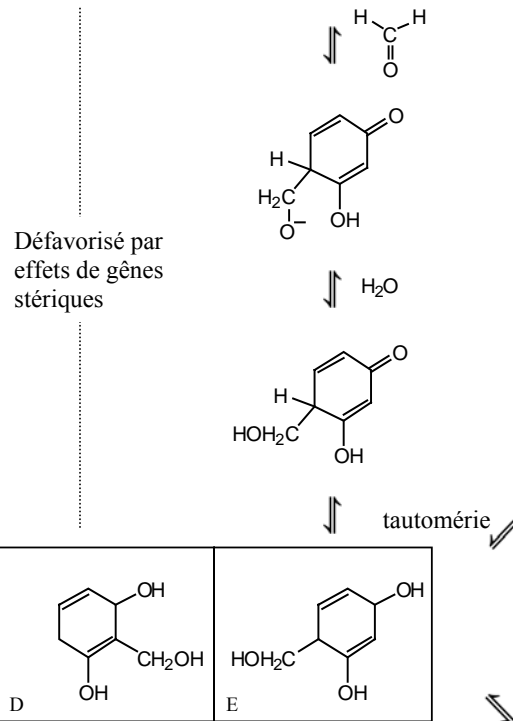
- [8] C. Lin, J.A. Ritter. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon* 35 (1997) 1271.
- [9] C. Lin, J.A. Ritter. Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels. *Carbon* 38 (2000) 849.
- [10] J.L. Kaschmitter, R.L. Morrison, S.T. Mayer, R.W. Pekala. Method for making thin carbon foam electrodes. US Patent 5932185, WO 9506002, 1999.
- [11] J.L. Kaschmitter, S.T. Mayer, R.W. Pekala. Carbon aerogel electrodes for direct energy conversion. US Patent 5601938, WO 9520246, 1995.
- [12] G.M. Pajonk, A. Venkateswara Rao, N. Pinto, F. Ehrburger-Dolle, M. Bellido Gil. Monolithic carbon aerogels for fuel cell electrodes. *In: B. Delmon et al. (Eds.), Preparation of Catalysts VII, Stud. Surf. Sci. Catal.* 118, Elsevier, Amsterdam, 1998, p. 167.
- [13] S.T. Mayer, J.L. Kaschmitter, R.W. Pekala. Method of low pressure and/or evaporative drying of aerogel. US Patent 5420168, WO 9422943, 1993.
- [14] B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J.-P. Pirard, B. Sahouli, F. Brouers. Freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels. *J. Non-Cryst. Solids* 212 (1996) 250.
- [15] B. Mathieu, B. Michaux, O. Van Cantfort, F. Noville, R. Pirard, J.-P. Pirard. Synthesis of resorcinol-formaldehyde aerogels by the freeze-drying method. *Ann. Chim. Fr.* 22 (1997) 19.
- [16] R. Kocklenberg, B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J.-P. Pirard, R. Sobry, G. Van den Bossche. Texture control of freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels. *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 8.
- [17] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar. Carbon aerogels for catalysis applications: an overview. *Carbon* 43 (2005) 455.
- [18] P.V. Samant, J.B. Fernandes, C.M. Rangel, J.L. Figueiredo. Carbon xerogel supported Pt and Pt-Ni catalysts for electro-oxidation of methanol in basic medium. *Catal. Today* 102-103 (2005) 173.
- [19] J.F. Walker. Formaldehyde. Reinhold Publishing Corporation, New York, 3<sup>rd</sup> edition, 1964.
- [20] A.J. Lecloux. Texture of catalysts. *In: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Catalysis: Science and Technology*, vol. 2, Springer, Berlin, 1981, p. 171.
- [21] C. Alié, R. Pirard, A.J. Lecloux, J.-P. Pirard. Preparation of low density xerogels through additives to TEOS-based alcogels. *J. Non-Cryst. Solids* 246 (1999) 216.
- [22] E.W. Washburn. Note on a method of determining distribution of pore sizes in a porous material. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 7 (1921) 115.
- [23] R. Pirard, S. Blacher, F. Brouers, J.P. Pirard. Interpretation of mercury porosimetry applied to aerogels. *J. Mater. Res.* 10 (1995) 2114.
- [24] R. Pirard, B. Heinrichs, J.-P. Pirard. Mercury porosimetry applied to low density xerogels. *In: B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (Eds.), Characterization of Porous Solids IV*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, p. 460.
- [25] P.V. Samant, F. Gonçalves, M.M.A. Freitas, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo. Surface activation of a polymer based carbon. *Carbon* 42 (2004) 1321
- [26] K. Kinoshita. *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*, Wiley, New York, 1988.
- [27] H.A. Yu, T. Kaneko, S. Yoshimura, S. Otani. A turbostatic carbon with high specific surface area from 1,4-benzenedimethanol. *Carbon* 34 (1996) 676.
- [28] R.W. Pekala, D.W. Schaefer. Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling. *Macromolecules* 26 (1993) 5487.
- [29] J.-P. Pirard, R. Pirard, N. Job. Porous carbon material. Patent WO 03/026048 A1, 2003.

## Annexe 1 : Copolymérisation en milieu basique

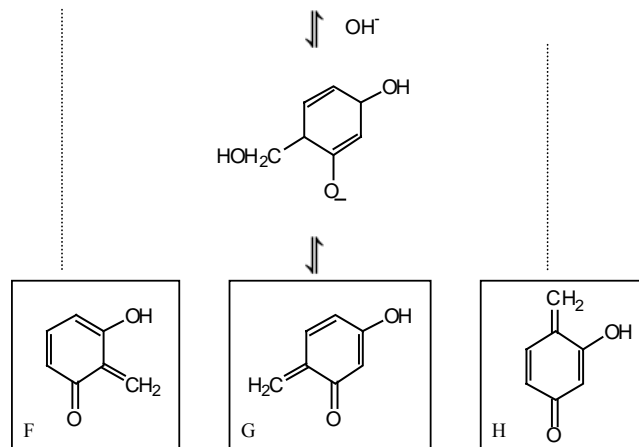
### a) Formation d'anions résorcinolate



### b) Substitution électrophile

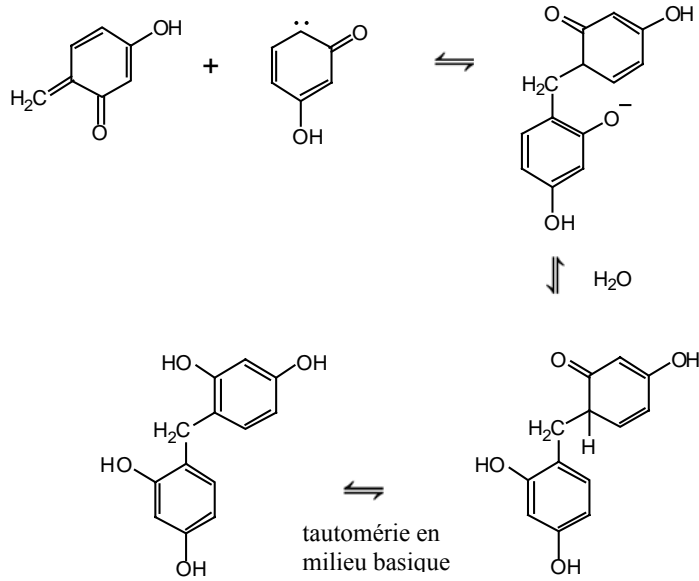


### c) Formation de quinométhanes



d) Addition de Michael

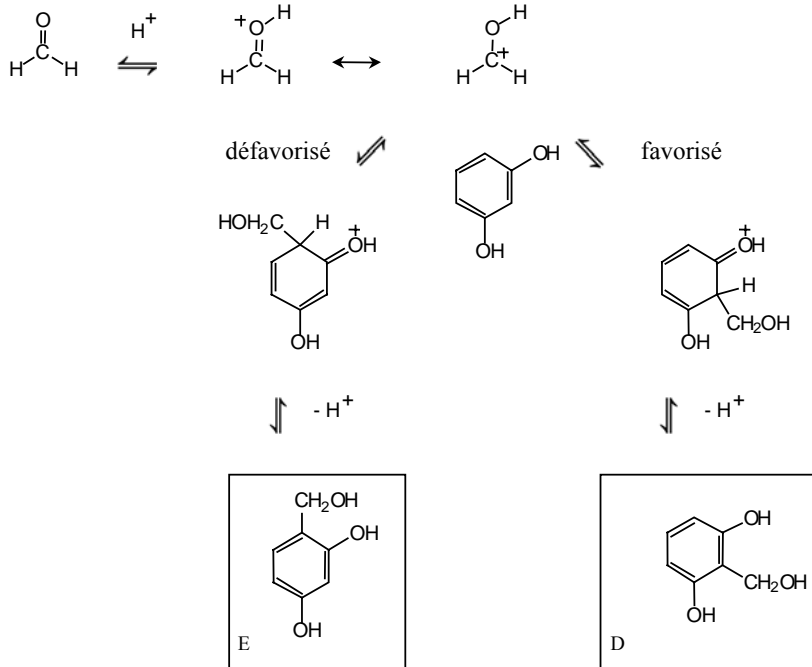
Exemple : intermédiaire C + intermédiaire G



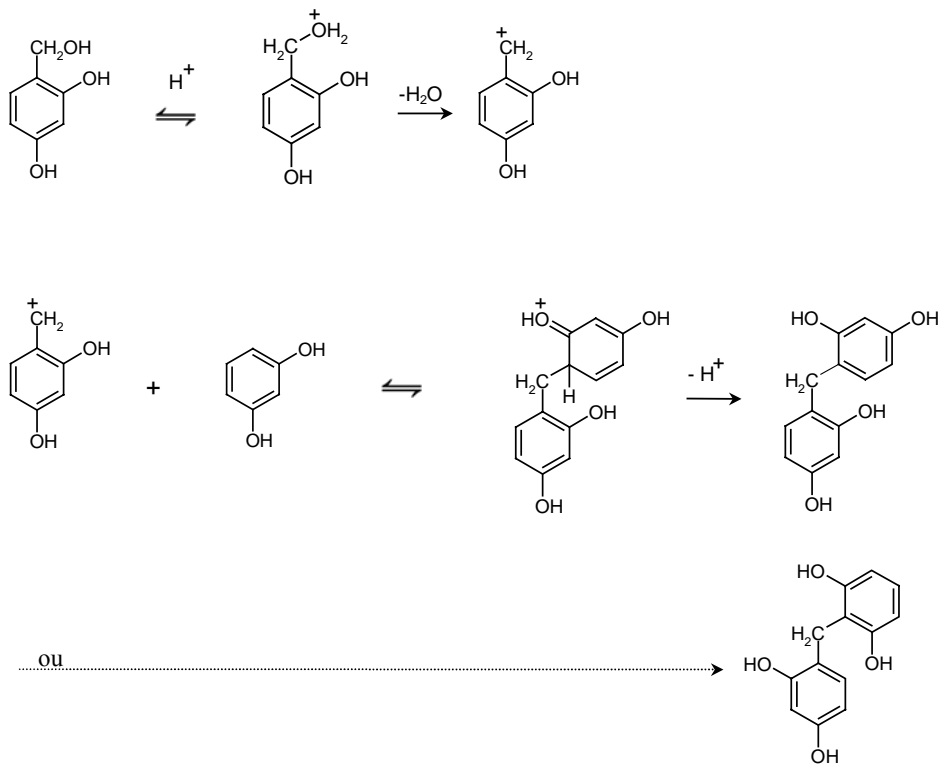
Au total : 9 combinaisons dont certaines sont moins favorisées par effet d'encombrement stérique

## Annexe 2 : Copolymérisation en milieu acide

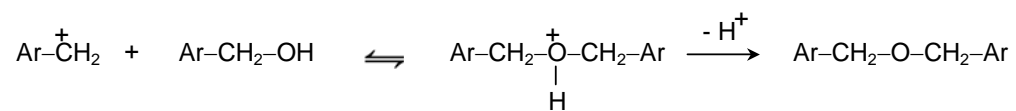
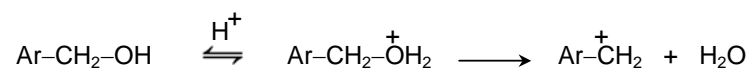
### a) Formation de dérivés hydroxyméthylés



### b) Polymérisation en milieu acide





c) Synthèse d'éthers benzyliques

Note : 'Ar' = cycle aromatique



## Chapitre 2

# Étude des méthodes de séchage : séchage supercritique, lyophilisation et évaporation

---

Les matériaux carbonés poreux issus du séchage et de la pyrolyse des gels aqueux résorcinol-formaldéhyde sont généralement produits par séchage supercritique des gels après échanges de solvants. Cette procédure compliquée et onéreuse ne pourra sans doute jamais être appliquée à grande échelle. Bien que quelques études se soient penchées sur la possibilité de simplifier le procédé, notamment en produisant directement le gel dans un solvant extractible par voie supercritique ou en se tournant vers la lyophilisation, le séchage des gels lui-même n'a pas été vraiment étudié. En particulier, le simple séchage par évaporation, écarté a priori dans la plupart des travaux, n'a pratiquement jamais été utilisé. Et dans ce cas, l'eau est toujours remplacée par un solvant de tension superficielle moindre avant de procéder au séchage. Cependant, l'étude présentée au chapitre 1 montre que le séchage par évaporation sans prétraitement peut tout à fait conduire à des matériaux poreux lorsque les conditions de synthèse des gels sont choisies correctement. Ce chapitre va permettre de répondre aux questions suivantes :

*Quels sont les avantages réels du procédé supercritique et de la lyophilisation ? Quand le séchage supercritique ou la lyophilisation sont-ils absolument nécessaires à l'obtention d'un matériau de texture poreuse donnée ? Quelle est l'influence de la méthode de séchage sur la texture poreuse des matériaux carbonés obtenus après séchage et pyrolyse ?*

Cette étude a été publiée dans *Carbon* 43 (2005) 2481.

### **RÉSUMÉ**

Des matériaux carbonés poreux de texture contrôlée peuvent être obtenus par séchage et pyrolyse de gels résorcinol-formaldéhyde. La texture poreuse du matériau sec et celle du matériau pyrolysé dépendent du procédé de séchage. Trois techniques - le séchage supercritique, la lyophilisation et le séchage par évaporation - ont été testées afin de déterminer quel procédé est le mieux adapté à la synthèse d'un carbone poreux de texture préalablement définie. Le séchage supercritique mène à la gamme la plus étendue de textures et aux volumes poreux les plus élevés, mais les tensions de surfaces résiduelles et le retrait du matériau ne peuvent être évités lorsque les pores sont de petite taille ou lorsque la densité du matériau est faible. Le retrait, qui dépend à la fois de la densité du gel et de la taille des nodules de polymère, empêche de fixer aisément à la fois le volume poreux et la taille des pores. Des pièces monolithiques sont extrêmement difficiles à obtenir dans le cas

de la lyophilisation, et l'apparition dans le gel de larges canaux dus à la croissance des cristaux de glace à haut taux de dilution rend impossible l'obtention de matériaux homogènes de basse densité. De plus, les gels contenant des pores de petite taille ne restent pas congelés durant toute la durée du séchage, ce qui conduit à des tensions de surface importantes et au retrait du matériau. Maintenir le matériau en cours de séchage dans un environnement suffisamment froid rend le procédé très long et son coût prohibitif. Bien que généralement remplacé par des techniques plus compliquées, le séchage par évaporation convient lorsque des matériaux assez denses sont requis ou lorsque le seul critère de sélection est la taille des pores : toutes les tailles de pores peuvent être obtenues par cette méthode, mais elles sont en étroite corrélation avec le volume poreux lorsque la taille des pores et la densité du matériau sont tels que le gel subit un retrait lors du séchage. Des matériaux carbonés poreux peuvent être obtenus par pyrolyse des gels secs, quelle que soit la méthode de séchage employée. Le traitement de pyrolyse subséquent conduit également à un retrait, qui est d'autant plus important que les pores sont de petite taille, indépendamment de la technique de séchage.

## 2.1 INTRODUCTION

Le séchage par évaporation étant réputé destructeur de la texture poreuse à cause des forces capillaires s'exerçant sur les parois des pores, les gels organiques sont généralement séchés en conditions supercritiques [1-8]. Le point critique de l'eau étant situé à une pression et une température trop élevées ( $T_c = 374^\circ\text{C}$ ;  $P_c = 21.77 \text{ MPa}$ ), on procède préalablement à des échanges de solvants : l'eau est remplacée par de l'acétone ou de l'éthanol, puis par du  $\text{CO}_2$  qui peut être extrait en conditions supercritiques à une pression et à une température plus modérées. Théoriquement, les tensions de surface résultant des interfaces liquide-vapeur présentes lors d'un séchage par évaporation sont éliminées. Aucun retrait ne devrait donc être observé lors d'un séchage supercritique : le matériau sec, appelé 'aérogel', devrait conserver la texture poreuse initiale du gel humide.

Une autre façon d'éliminer les interfaces liquide-vapeur est l'utilisation de la lyophilisation [9-12]. Après congélation, le solvant est éliminé par sublimation sous basse pression, et le matériau sec obtenu est usuellement nommé 'cryogel'. Ces deux méthodes sont, selon la littérature, efficaces pour la fabrication de matériaux organiques poreux précurseurs de carbones eux-mêmes poreux. Néanmoins, les deux procédés sont onéreux à cause des échanges de solvants ou des traitements thermiques nécessaires. De plus, aucun de ces procédés ne peut s'utiliser en continu, ce qui limite la capacité de production d'une installation à l'échelle industrielle. Enfin, les conditions de travail peuvent s'avérer dangereuses (congélation rapide, utilisation de solvants toxiques, hautes pressions, etc.).

Peu de travaux concernant le séchage par évaporation et l'obtention de 'xérogels' ont été publiés. Dans ce cas, l'eau est toujours remplacée par un autre solvant afin de réduire les forces capillaires responsables de la destruction de la texture poreuse. Avant séchage subcritique, le gel aqueux est immergé et rincé dans un autre solvant dont la tension de surface,  $\gamma$ , est inférieure à celle de l'eau, comme l'acétone [7, 13-17] ou le cyclohexane [15] ( $\gamma_{\text{eau}} (20^\circ\text{C}) = 72.75 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ;  $\gamma_{\text{acétone}} (20^\circ\text{C}) = 23.7 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ;  $\gamma_{\text{cyclohexane}} (25^\circ\text{C}) = 25.5 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  [18]). Or, le chapitre 1 a montré que, contrairement aux idées reçues, ce procédé permet d'obtenir, sous certaines conditions, des matériaux organiques poreux à partir de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde. Aucune donnée de texture concernant le séchage par évaporation direct, sans échange de solvants, n'avait encore été publiée avant cette étude [19,

20]. Curieusement, ce procédé simple et peu coûteux n'est pas utilisé, des méthodes beaucoup plus compliquées, comme le séchage supercritique et la lyophilisation, lui étant préférées.

Le but de cette section du travail est de déterminer quelle méthode de séchage convient à la synthèse d'un carbone poreux de texture prédéfinie. La texture poreuse des aérogels, cryogels et xérogels organiques issus de gels identiques, ainsi que celle des carbones poreux correspondants obtenus après pyrolyse des matériaux secs, ont été comparées. Bien qu'il existe de nombreux travaux utilisant l'un de ces trois procédés de séchage dans le but de synthétiser des matériaux organiques et des carbones poreux, les données disponibles dans la littérature ne peuvent être directement comparées entre elles. En effet, tous ces travaux présentent des différences de conditions de synthèse, de gélification, de vieillissement, de séchage, etc. Or, une très légère variation des conditions de synthèse peut mener à une modification drastique de la texture poreuse, et il est impossible de distinguer l'effet du séchage seul sur la texture. De plus, le procédé de séchage utilisé pour synthétiser ce type de matériau est souvent choisi de manière arbitraire. Alors qu'un simple séchage par évaporation conduirait aux mêmes paramètres texturaux, moyennant une adaptation éventuelle des conditions de synthèse du gel d'origine, le séchage supercritique ou la lyophilisation sont quasiment toujours utilisés. Une mise au point de la question du séchage des gels organiques est donc fort utile.

Dans l'étude qui va suivre, la même solution de précurseurs (eau, résorcinol, formaldéhyde) a été divisée en trois échantillons. Après gélification simultanée, dans des conditions en tous points similaires, les trois gels obtenus ont été séchés par voie supercritique après échanges de solvants, par lyophilisation, ou par simple évaporation sous vide. La texture poreuse des trois échantillons a été analysée après séchage et après pyrolyse. L'expérience a été répétée pour six compositions de gel différentes. Ceci a permis de mettre en évidence les avantages et les inconvénients de chaque méthode de séchage, et de déterminer quand le séchage par évaporation peut être utilisé et quand le séchage supercritique ou la lyophilisation sont absolument nécessaires.

## 2.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 2.2.1 Synthèse des gels, séchage et pyrolyse

Les gels organiques aqueux ont été produits par polycondensation du résorcinol avec le formaldéhyde dans l'eau. Le carbonate de sodium a été utilisé comme base. Quelle que soit la méthode de séchage utilisée, il est à présent bien établi que la texture finale du matériau dépend des variables opératoires suivantes [7, 20]:

- (i) le rapport molaire Résorcinol/Formaldéhyde :  $R/F$ ;
- (ii) le taux de dilution :  $D = \text{rapport molaire Solvants}/(\text{Résorcinol} + \text{Formaldéhyde} + \text{Carbonate de sodium})$ . Le terme 'solvants' tient compte de l'eau désionisée et du méthanol contenus dans la solution de formaldéhyde;
- (iii) le rapport molaire Résorcinol/Carbonate de sodium :  $R/C$ .

Le rôle essentiel du carbonate de sodium est d'augmenter le pH de la solution aqueuse résorcinol-formaldéhyde. Les cations  $\text{Na}^+$  n'ont pas de rôle direct dans la réaction de

polymérisation, bien que leur présence puisse éventuellement affecter le processus de séparation de phase si celui-ci a lieu (chapitre 1). La véritable variable de synthèse est le pH de la solution de départ, et le pH peut être ajusté par ajout de n'importe quelle base qui ne réagit pas avec le résorcinol ou le formaldéhyde. Néanmoins, comme le rapport  $R/C$  a été utilisé dans la plupart des études antérieures concernant les gels aqueux résorcinol-formaldéhyde synthétisés en présence de carbonate de sodium, cette variable a été conservée pour cette partie de l'étude.

Le rapport  $R/C$  a été fixé à 0.5, qui est considéré comme le rapport stoechiométrique théorique [1-7]. Six solutions différentes ont été préparées :  $R/C$  a été choisi égal à 50, 500 et 1000 tandis que deux valeurs différentes de  $D$  (5.7 et 20) ont été utilisées. Dans chaque cas, une seule solution de précurseurs a été préparée. Les compositions des solutions de départ sont données au Tableau 2.1. Le nom de chaque solution contient la valeur du rapport  $R/C$  suivie de celle du taux de dilution  $D$  : par exemple, S-50-5.7 est une solution dont le rapport  $R/C$  vaut 50 et le taux de dilution  $D$  est fixé à 5.7. Après dissolution, sous agitation, du résorcinol (Vel, 99%) et du carbonate de sodium (UCB, 99.5%) dans de l'eau désionisée, le formaldéhyde (Aldrich, 37% en poids dans l'eau, stabilisé par 10-15% en poids de méthanol) a été ajouté et la solution a été versée dans trois flacons à fermeture étanche de même taille et de même forme (cylindrique). Les flacons scellés ont ensuite été placés dans une étuve à 85°C pendant 72 h pour gélification et vieillissement.

Tableau 2.1. Composition des solutions de départ

Solution	$R/C$ (-)	$D$ (-)	Résorcinol (g)	Formaldéhyde <sup>a</sup> (ml)	Eau (ml)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)
S-1000-5.7	1000	5.7	39.64	54	75.2	0.0382
S-500-5.7	500	5.7	39.64	54	75.2	0.0763
S-50-5.7	50	5.7	39.64	54	75.2	0.7631
S-1000-20	1000	20	16.50	22.5	146.8	0.0159
S-500-20	500	20	16.50	22.5	146.8	0.0318
S-50-20	50	20	16.50	22.5	146.8	0.3180

Notes : -<sup>a</sup> formaldéhyde 37% en poids dans l'eau, stabilisé par 10-15% en poids de méthanol.

Les aérogels organiques ont été préparés par séchage supercritique au CO<sub>2</sub> après échanges de solvants. Les gels aqueux ont préalablement été immergés dans un large excès d'éthanol pendant 48 h de manière à ce que l'eau contenue dans les pores soit remplacée par un solvant dans lequel le CO<sub>2</sub> est soluble. L'éthanol a ensuite été remplacé par du CO<sub>2</sub> liquide dans un autoclave, puis porté à une pression et une température supérieures à celles du point critique du dioxyde de carbone ( $T_c = 31^\circ\text{C}$  et  $P_c = 7.4$  MPa) :  $T = 50^\circ\text{C}$  et  $P = 21$  MPa ont été choisies comme conditions de séchage.

Afin d'obtenir des cryogels organiques, les gels ont été congelés par immersion du flacon dans l'azote liquide, puis séchés individuellement dans un lyophilisateur Heto CT110 équipé d'une pompe à vide Balzers et caractérisé par une température de condenseur de  $-110^\circ\text{C}$ . Le séchage est considéré comme terminé après 48 h, la masse des échantillons étant alors constante.

Les xérogels organiques ont été obtenus par séchage sous vide sans aucun traitement préalable des échantillons. Les flacons ouverts ont simplement été portés à  $60^\circ\text{C}$ , et la

pression a été progressivement diminuée de  $10^5$  Pa à  $10^3$  Pa. L'étape de séchage a été étalée sur cinq jours, mais peut très certainement être raccourcie ou même remplacée par un séchage convectif classique [21, 22]. L'étude de ce type de séchage fera l'objet du chapitre 3. Les échantillons ont ensuite été chauffés à  $150^\circ\text{C}$  ( $10^3$  Pa) pendant 72 h.

Après séchage, les matériaux organiques ont été pyrolysés sous courant d'azote dans un four tubulaire. Les échantillons ont été chauffés jusqu'à  $1050^\circ\text{C}$  à  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , maintenus à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 45 min, puis refroidis lentement jusqu'à la température ambiante. Cette procédure est celle utilisée généralement dans les travaux publiés concernant les aérogels de carbone.

La nomenclature des échantillons est établie comme suit : la première lettre détermine la méthode de séchage employée (A = aérogel, C = cryogel, X = xérogel); cette lettre est suivie des valeurs de  $R/C$  et de  $D$ . Finalement, un 'p' est ajouté dans le cas des échantillons pyrolysés. Par exemple, l'échantillon C-500-20 correspond à un gel produit à partir d'une solution de rapport  $R/C = 500$  et de taux de dilution  $D = 20$  séché par lyophilisation. L'échantillon pyrolysé correspondant est nommé C-500-20p.

### 2.2.2 Caractérisation des échantillons

La texture poreuse des matériaux organiques secs et des matériaux carbonés obtenus après pyrolyse a été caractérisée par mesures d'adsorption-désorption d'azote, effectuées à 77 K avec un Sorptomatic Carlo Erba 1900, ainsi que par porosimétrie au mercure. L'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote a été effectuée par la méthodologie proposée par Lecloux [23] et a permis d'obtenir la surface spécifique BET,  $S_{\text{BET}}$ , le volume des micropores calculé par l'équation de Dubinin-Radushkevich,  $V_{\text{DUB}}$ , et le volume poreux calculé à partir du volume adsorbé à saturation,  $V_p$ . Les mesures de porosimétrie au mercure ont été effectuées entre 0.01 et 200 MPa après dégazage de l'échantillon à température ambiante pendant 2 h à une pression de  $10^{-3}$  Pa. Un porosimètre manuel a été utilisé entre 0.01 et 0.1 MPa. Ensuite, l'échantillon a été transféré dans un Carlo Erba Porosimeter 2000 afin d'y être soumis à une pression de mercure de 0.1 à 200 MPa.

Comme au chapitre précédent, le volume poreux total,  $V_v$ , a été déduit de la combinaison de ces deux techniques [24] :

$$V_v = V_{\text{DUB}} + V_{\text{cum}<7.5\text{nm}} + V_{\text{Hg}} \quad (2.1)$$

où  $V_{\text{DUB}}$  tient compte des pores de taille inférieure à 2 nm,  $V_{\text{Hg}}$  est le volume poreux spécifique mesuré par porosimétrie au mercure, et  $V_{\text{cum}<7.5\text{nm}}$  est le volume cumulé des pores de taille comprise entre 2 et 7.5 nm déterminé par la théorie de Broekhoff-de Boer [23]. Pour les échantillons ne contenant que des micropores et des mésopores, et dont l'isotherme présente un plateau à la saturation, la technique d'adsorption-désorption d'azote est suffisante pour la détermination du volume poreux total; par conséquent,  $V_v$  et  $V_p$  sont égaux.

Étant donné que la plupart des échantillons non pyrolysés s'écrasent sous la pression appliquée, la loi de Washburn [25] est inapplicable pour déterminer la distribution de la taille des pores. La théorie développée par Pirard *et al.* [26, 27], qui lie directement la taille des pores à la pression appliquée, n'est utilisable que dans le cas d'un écrasement de type 'effondrement', c'est-à-dire lorsque les pores de taille décroissante sont successivement et

complètement éliminés par l'écrasement à mesure que la pression de mercure augmente. Ce mécanisme implique donc, pour une pression atteinte donnée, une élimination totale des pores d'une taille supérieure à une limite donnée, les pores de taille plus petite demeurant intacts. Or, il semble que les matériaux organiques secs ne subissent pas le phénomène d'effondrement, mais au contraire que tous les pores soient comprimés simultanément. Dans ce cas, leur taille diminue durant la compression et, à l'heure actuelle, la relation entre la pression de mercure et la taille initiale des pores n'a pas encore été établie. Bien qu'aucune distribution de la taille des pores ne puisse être calculée de manière pertinente pour l'instant, les courbes de porosimétrie peuvent toutefois être comparées les unes aux autres afin de mettre en évidence des similarités ou des différences de comportement à l'écrasement entre les aérogels, les cryogels, et les xérogels. De plus, quel que soit le mécanisme, le volume total obtenu,  $V_{\text{Hg}}$ , est bien le volume correspondant aux pores de taille supérieure à 7.5 nm. Pour les matériaux ne subissant que de l'intrusion, la loi de Washburn a été appliquée pour déterminer la taille des plus grands pores.

La masse spécifique globale des échantillons,  $\rho_{\text{bulk}}$ , a été mesurée par pycnométrie au mercure, et la masse spécifique apparente,  $\rho_s$ , a été obtenue par pycnométrie à l'hélium avec un pycnomètre Micromeritics Accupyc 1330. La microscopie électronique à balayage (MEB) a également fourni des données concernant la texture des échantillons : des fragments de matériaux pyrolysés ont été directement observés à l'aide d'un microscope Jeol JSM 840-A. Certains échantillons ont été observés par microscopie électronique à transmission (MET) afin de déterminer la taille et la forme des nodules de carbone. Les échantillons pyrolysés, préalablement broyés, ont été dispersés dans de l'éthanol et une goutte de solution a ensuite été déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film polymère. Après évaporation de l'éthanol, les échantillons ont été observés avec un microscope Philips CM 20 (200 kV).

## 2.3 RÉSULTATS

### 2.3.1 Gélification et séchage

Toutes les solutions ont conduit à la formation de gels, à l'exception de S-1000-20 qui a abouti à une suspension de polymère dans l'eau. Cet échantillon, composé de particules sphériques micrométriques de polymère dispersées dans le solvant (Fig. 2.1), a été éliminé de la série étudiée. L'apparence des gels se modifie avec les variables de synthèse, et plus spécialement avec le rapport  $R/C$  : les gels obtenus à  $R/C = 50$  sont rouge foncé et translucides tandis que les autres, pour lesquels  $R/C$  est plus élevé, sont brun foncé et opaques.



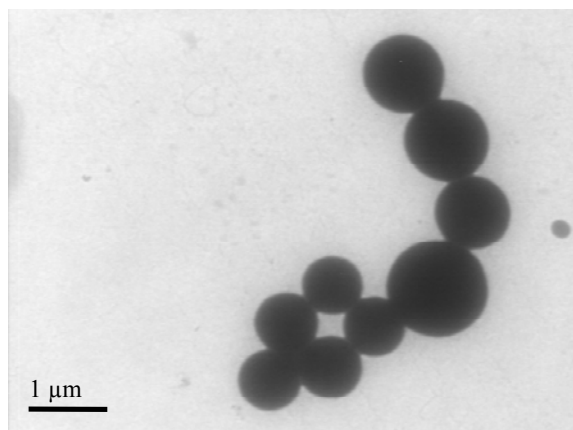


Fig. 2.1. Microscopie électronique à transmission. Échantillon synthétisé avec  $R/C = 1000$  et  $D = 20$ .

Tous les échantillons séchés dans des conditions supercritiques demeurent monolithiques. Lorsque le taux de dilution est élevé ( $D = 20$ ), la résistance mécanique des aérogels est plutôt faible, et les échantillons se brisent aisément lorsqu'on les manipule. La résistance mécanique des aérogels est plus importante lorsque  $D = 5.7$ . En ce qui concerne la lyophilisation, la monolithicité ne peut être conservée : dans chaque cas, les gels se brisent en petits fragments à cause du choc thermique et de l'augmentation de volume du solvant lors de la congélation. D'une manière générale, les fragments d'échantillons obtenus à partir de solutions diluées ( $D = 20$ ) sont très fragiles après séchage, ont un aspect fibreux et non homogène, tandis que les cryogels dérivés de solutions plus concentrées ( $D = 5.7$ ) résistent mieux aux contraintes mécaniques et conservent un aspect homogène. Dans le cas du séchage par simple évaporation, les échantillons restent monolithiques lorsque le rapport  $R/C$  est égal à 500 ou 1000. L'échantillon X-50-5.7 se fissure, tandis que X-50-20 se brise. Les xérogels obtenus à partir des compositions des solutions décrites au § 2.2.1 ne sont ni friables ni fragiles et peuvent être manipulés sans dommage.

### 2.3.2 Analyse de la texture des gels secs et des matériaux carbonés

Le Tableau 2.2 rassemble les résultats quantitatifs obtenus à partir de l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et des mesures de porosimétrie au mercure avant et après pyrolyse des échantillons. Le volume poreux total calculé,  $V_v$ , la masse spécifique globale,  $\rho_{\text{bulk}}$ , et la masse spécifique apparente,  $\rho_s$ , sont également indiqués. Le pH des solutions de précurseurs, mesuré à 25°C, est repris dans la première colonne du même tableau; comme la solution a été divisée en trois, le pH est évidemment le même pour les trois échantillons séchés différemment.

La première partie du Tableau 2.2 regroupe les caractéristiques texturales des matériaux obtenus après séchage des gels. Quel que soit le procédé utilisé, le volume poreux total,  $V_v$ , diminue avec le rapport  $R/C$ . Dans le cas des aérogels et des cryogels, l'effet n'est significatif que lorsque  $R/C$  devient très petit ( $R/C = 50$ ): en effet, aucune variation du volume poreux n'est observée entre les échantillons produits à  $R/C = 500$  et  $R/C = 1000$  pour un taux de dilution fixé à 5.7. L'influence de la variable  $R/C$  est particulièrement marquée pour la série des xérogels : lorsque  $D = 5.7$ ,  $V_v$  diminue de 1.1 cm<sup>3</sup>/g (X-1000-5.7) à 0.3 cm<sup>3</sup>/g (X-50-5.7) à mesure que  $R/C$  diminue de 1000 à 50. Les isothermes d'adsorption-

désorption d'azote (Fig. 2.2a) montrent que le matériau sec évolue d'un solide micro-macroporeux (X-1000-5.7 : combinaison d'isothermes de types I et II) à un solide micro-mésoporeux (X-500-5.7 : combinaison d'isothermes de types I et IV), puis à un solide exclusivement microporeux (X-50-5.7 : isotherme de type I). L'effet du taux de dilution sur les aérogels et les cryogels organiques est très important : quelle que soit la valeur de  $R/C$ ,  $V_v$  augmente drastiquement avec  $D$ . Par exemple, le volume poreux total de l'échantillon A-500-5.7 ( $V_v = 2.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) est environ deux fois plus petit que celui de A-500-20 ( $V_v = 4.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Au contraire, l'effet de  $D$  sur le volume poreux total des xérogels paraît négligeable dans les limites des conditions de synthèse choisies :  $V_v$  est équivalent pour les échantillons X-500-5.7 et X-500-20 ( $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), ainsi que dans le cas des échantillons X-50-5.7 et X-50-20 (respectivement  $0.2$  et  $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ce qui n'est pas significativement différent). La masse spécifique apparente,  $\rho_s$ , varie de  $1.48$  à  $1.57 \text{ g/cm}^3$  pour les gels séchés.

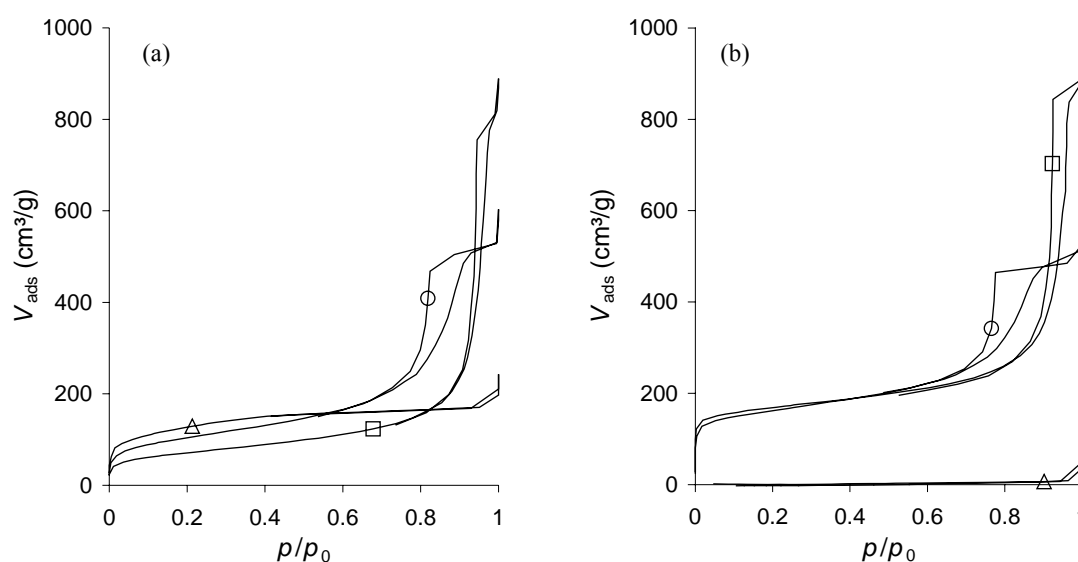


Fig. 2.2. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des xérogels (a) après séchage et (b) après pyrolyse à  $1050^\circ\text{C}$ . (□) X-1000-5.7; (○) X-500-5.7; (△) X-50-5.7.

Tableau 2.2. Caractéristiques texturales des échantillons

Échantillon	pH	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{DUB}}$	$V_{\text{Hg}}$	$V_{\text{v}}$	$d_{\text{p,max}}$	$\rho_{\text{bulk}}$	$\rho_{\text{s}}$	$\Delta V/V$
	(-)	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	(nm)	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	(%)
	$\pm 0.05$	$\pm 5$	$\pm 0.01$	$\pm 0.05$	$\pm 0.1$	$\pm 1$	$\pm 0.02$	$\pm 0.02$	$\pm 2$
Après séchage									
A-1000-5.7	5.85	230	0.11	1.95	2.2	$\approx 60^{\text{a}}$	0.36	1.52	3
C-1000-5.7		355	0.17	1.90	2.2	$\approx 60^{\text{a}}$	0.35	1.48	0
X-1000-5.7		250	0.12	1.00	1.1	40	0.52	1.50	33
A-500-5.7	6.40	325	0.15	1.90	2.1	50	0.36	1.52	3
C-500-5.7		400	0.18	1.85	2.1	50	0.37	1.54	5
X-500-5.7		375	0.17	0.55	0.8	17	0.73	1.49	52
A-50-5.7	7.30	674	0.30	1.40	1.8	11	0.44	1.50	20
C-50-5.7		495	0.22	0.45 <sup>b</sup>	0.7 <sup>b</sup>	3	0.79	1.55	56
X-50-5.7		460	0.21	- <sup>c</sup>	0.3	2	1.09	1.49	68
A-500-20	6.20	320	0.14	4.15	4.4	$\approx 70^{\text{a}}$	0.19	1.56	21
C-500-20		350	0.17	4.50-5.80 <sup>d</sup>	4.7-6.0 <sup>d</sup>	$> 100^{\text{e}}$	0.18	1.57	17
X-500-20		290	0.13	0.55	0.8	23	0.71	1.51	79
A-50-20	7.10	695	0.30	2.85	3.1	32	0.25	1.55	40
C-50-20		420	0.19	3.30	3.5	$> 100^{\text{e}}$	0.26	1.53	42
X-50-20		370	0.17	- <sup>c</sup>	0.2	2	1.14	1.49	87
Après pyrolyse									
A-1000-5.7p	5.85	500	0.22	1.91	2.3	$\approx 60^{\text{a}}$	0.38	2.12	50
C-1000-5.7p		740	0.31	2.15	2.6	$\approx 60^{\text{a}}$	0.36	2.10	47
X-1000-5.7p		615	0.26	1.00	1.3	40	0.54	2.17	65
A-500-5.7p	6.40	575	0.24	1.85	2.1	40	0.41	2.13	54
C-500-5.7p		730	0.30	1.65	2.0	38	0.42	2.12	55
X-500-5.7p		590	0.25	0.50	0.8	16	0.78	2.15	76
A-50-5.7p	7.30	535	0.23	0.05	0.5	8	0.95	2.10	80
C-50-5.7p		275	0.12	0.35 <sup>b</sup>	0.5 <sup>b</sup>	4	1.02	1.93 <sup>f</sup>	81
X-50-5.7p		<40	<0.01	- <sup>c</sup>	<0.1	- <sup>g</sup>	1.26	1.55 <sup>f</sup>	85
A-500-20p	6.20	545	0.24	4.55	4.9	$\approx 70^{\text{a}}$	0.18	2.16	53
C-500-20p		715	0.30	5.95	6.3	$> 100^{\text{e}}$	0.15	2.19	47
X-500-20p		590	0.26	0.55	0.9	20	0.74	2.10	89
A-50-20p	7.10	580	0.26	1.50	1.8	17	0.43	2.11	81
C-50-20p		575	0.24	3.70	4.0	$> 100^{\text{e}}$	0.21	2.15	62
X-50-20p		<40	<0.01	- <sup>c</sup>	<0.1	- <sup>g</sup>	1.36	1.70 <sup>f</sup>	94

Notes : -<sup>a</sup> approximatif, évalué par extrapolation de la courbe de distribution de la taille des pores obtenue par la théorie de Broekhoff-de-Boer ( $\pm 5$  nm); -<sup>b</sup> volume détecté par porosimétrie au mercure à très basse pression ( $< 0.1$  MPa) et correspondant probablement à des fissures dans l'échantillon; -<sup>c</sup> non mesurable; -<sup>d</sup> échantillon hétérogène dans le domaine des mégapores; -<sup>e</sup> mégapores; -<sup>f</sup> existence d'une porosité occluse; -<sup>g</sup> non poreux.

La Fig. 2.3 montre les courbes de porosimétrie au mercure des échantillons préparés avec  $R/C = 500$  et  $D = 5.7$  (a) ou 20 (b) après séchage. Dans le cas des gels synthétisés en présence d'une faible quantité de solvant ( $D = 5.7$ , Fig. 2.3a), tous les gels séchés sont écrasés sans aucune intrusion de mercure dans les pores. Les courbes de l'aérogel et du cryogel sont quasiment identiques. Si la courbe correspondant au xérogel est déplacée vers le haut de manière à faire coïncider les courbes de dépression, on montre que tous les échantillons présentent la même réponse à la pression de mercure lorsque celle-ci dépasse 40 MPa. Les échantillons préparés avec le même taux de dilution mais avec un rapport  $R/C$  plus élevé présentent des courbes similaires, mais la pression à laquelle les courbes se superposent,  $P_{\text{sup}}$ , diminue ( $P_{\text{sup}} = 10$  MPa pour  $R/C = 1000$ ). Comme les courbes de porosimétrie sont semblables à celles de la Fig. 2.3a, elles ne sont pas présentées ici. À  $R/C = 50$ , la porosimétrie au mercure ne détecte aucune porosité dans le xérogel (X-50-5.7). Dans le cas du cryogel (C-50-5.7), le volume poreux ( $V_{\text{Hg}} = 0.45$  cm<sup>3</sup>/g) est détecté à très basse pression ( $P < 0.1$  MPa), et est donc probablement lié à des fissures résultant de l'éclatement du gel lors de la congélation, et non à des pores proprement dits.

La Fig. 2.3b montre que la courbe de l'aérogel A-500-20 a une forme similaire à celle de A-500-5.7, mais le volume poreux,  $V_{\text{Hg}}$ , est plus élevé (A-500-5.7 :  $V_{\text{Hg}} = 1.90$  cm<sup>3</sup>/g et A-500-20 :  $V_{\text{Hg}} = 4.15$  cm<sup>3</sup>/g). Le cryogel C-500-20 présente un comportement totalement différent au début de la mesure de porosimétrie au mercure : le volume mesuré croît beaucoup plus rapidement entre 0.01 et 10 MPa, puis atteint un quasi-plateau. Cela démontre l'existence de pores de plus grande taille que dans le cas de l'aérogel de même composition. Pour  $P > 10$  MPa, les courbes de porosimétrie de l'aérogel et du cryogel ont exactement la même forme. La pesée de l'échantillon avant et après la mesure montre que l'aérogel subit de l'écrasement uniquement, tandis que le phénomène d'intrusion a lieu dans le cas du cryogel. L'intrusion se produit probablement entre 0.01 et 10 MPa, c'est-à-dire dans la zone de pression où la courbe du cryogel est différente de celle de l'aérogel. Concernant le xérogel X-500-20, le volume poreux mesuré par porosimétrie au mercure est plutôt petit et similaire à celui de X-500-5.7 (0.55 cm<sup>3</sup>/g). À nouveau, la courbe du xérogel est superposable à celles de l'aérogel et du cryogel à haute pression ( $P_{\text{sup}} = 30$  MPa). La superposition des trois courbes suggère que le mécanisme de compression à haute pression est identique, quel que soit le procédé de séchage. Ces observations sont toujours valables dans le cas d'aérogels et de cryogels synthétisés avec  $R/C = 50$  et  $D = 20$ , mais la pression à laquelle les deux courbes se superposent diminue à 20 MPa. Comme le xérogel correspondant n'est pas poreux (X-50-20 :  $V_{\text{Hg}}$  non mesurable), il n'est pas possible de le comparer à l'aérogel et au cryogel de même composition de départ.

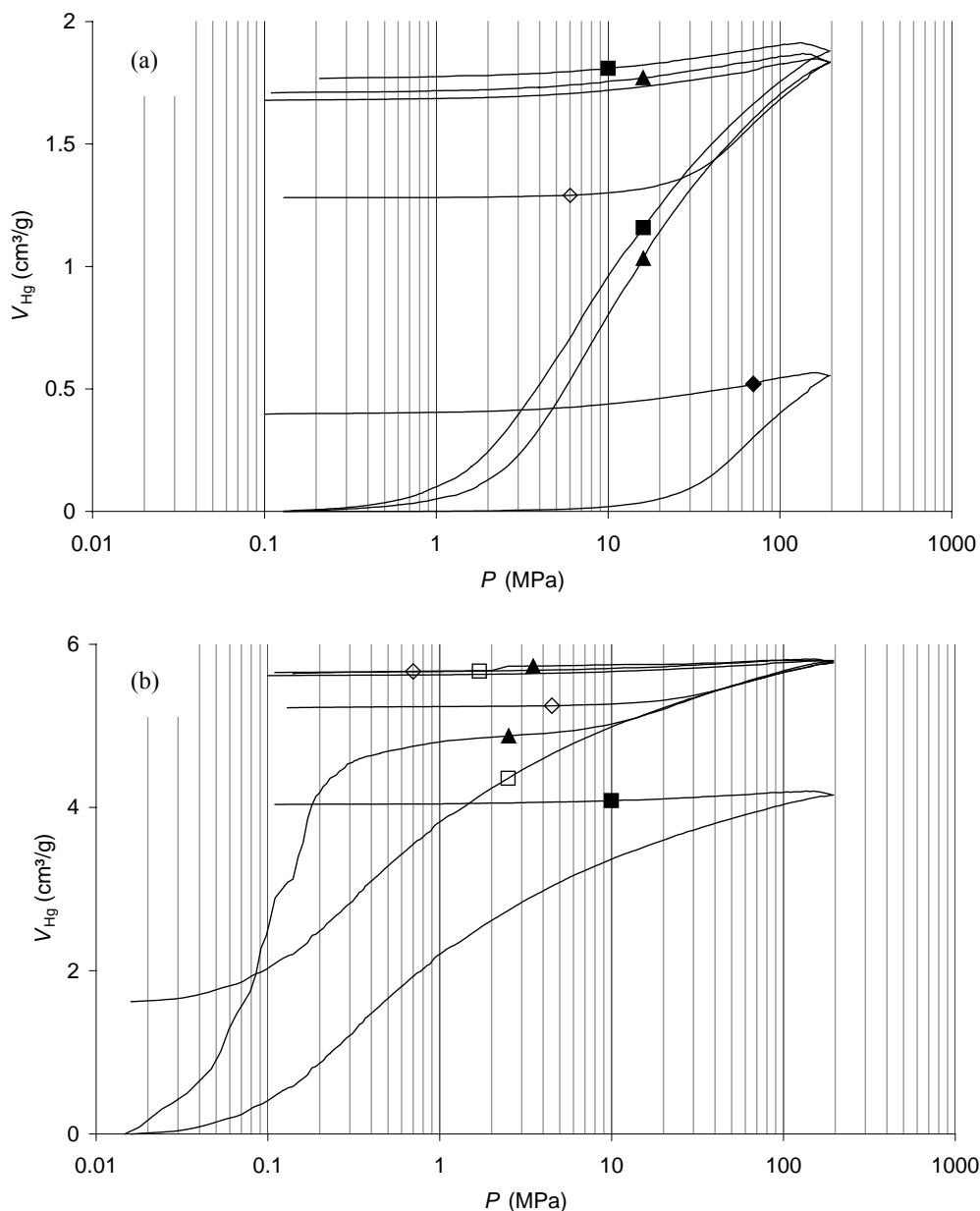


Fig. 2.3. Courbes de porosimétrie au mercure après séchage. (a)  $R/C = 500, D = 5.7$  et (b)  $R/C = 500, D = 20$ . (■) A-500-5.7 et A-500-20; (▲) C-500-5.7 et C-500-20; (◆) X-500-5.7 et X-500-20; (□) courbe de l'aérogel déplacée vers le haut; (◇) courbe du xérogel déplacée vers le haut.

Les caractéristiques texturales des matériaux carbonés, obtenus par pyrolyse des gels secs, sont données dans la seconde partie du Tableau 2.2. Après pyrolyse, les tendances concernant le volume poreux sont similaires à celles observées après séchage.  $V_v$  diminue lorsque  $R/C$  diminue, quelles que soient la méthode de séchage ou la valeur de  $D$ . L'influence de  $D$  est à nouveau très marquée pour les aérogels et les cryogels de carbone : le volume poreux augmente beaucoup avec la teneur en solvant de la solution de précurseurs. Par exemple, pour A-500-5.7p,  $V_v = 2.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ; pour A-500-20p,  $V_v = 4.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ . À l'opposé, le volume poreux des xérogels de carbone ne semble pas très dépendant du taux de dilution,

mais seuls deux échantillons peuvent être comparés (X-500-5.7p :  $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ ; X-500-20p :  $0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), les échantillons étant quasiment non poreux pour  $R/C = 50$ , indépendamment du taux de dilution.

La pyrolyse des gels secs accroît la surface spécifique du matériau lorsque  $R/C = 1000$  ou  $500$ , quels que soient le procédé de séchage utilisé précédemment ou la valeur du taux de dilution  $D$ . Par contre, lorsque  $R/C = 50$ ,  $S_{\text{BET}}$  diminue de plus de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  dans le cas des aérogels (A-50-5.7p et A-50-20p), et chute sous  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  pour les xérogels (X-50-5.7p et X-50-20p). En ce qui concerne les cryogels,  $S_{\text{BET}}$  diminue dans le cas de C-50-5.7p (de  $495$  à  $275 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et augmente dans le cas de C-50-20p (de  $420$  à  $575 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Après pyrolyse,  $\rho_s$  est comprise entre  $2.10$  et  $2.19 \text{ g/cm}^3$  (un peu en dessous de la valeur obtenue pour le graphite :  $2.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), excepté dans le cas de C-50-5.7p, X-50-5.7p et de X-50-20-p, dont la masse spécifique apparente est significativement plus petite (respectivement  $1.93$ ,  $1.55$  et  $1.70 \text{ g/cm}^3$ ). Cette diminution de la masse spécifique apparente est probablement due à l'existence d'une porosité inaccessible.

La Fig. 2.4 montre les courbes de porosimétrie au mercure après pyrolyse des mêmes échantillons que la Fig. 2.3. Les courbes de A-500-5.7p et C-500-5.7p sont presque identiques (Fig. 2.4a) : à mesure que la pression augmente, l'échantillon commence par s'écraser puis l'intrusion a brusquement lieu. Le changement de mécanisme est marqué par une modification brutale de la pente de la courbe à une pression appelée 'pression de transition',  $P_t$ . Pour A-500-5.7p et C-500-5.7p,  $P_t \approx 70 \text{ MPa}$ . X-500-5.7p a le même comportement général, mais l'intervalle de compression est quasi inexistant et la pression d'intrusion  $P_t$  est plus élevée ( $P_t = 125 \text{ MPa}$ ). À nouveau, les échantillons synthétisés à  $R/C = 1000$  mènent à des courbes similaires, mais la pression à laquelle l'intrusion commence est plus basse (A-1000-5.7p et C-1000-5.7p :  $P_t \approx 30 \text{ MPa}$ ; X-1000-5.7p :  $P_t \approx 50 \text{ MPa}$ ).

Lorsque  $D$  augmente (Fig. 2.4b), le phénomène d'écrasement commence plus tôt pour l'aérogel et correspond à un volume plus grand, tandis que le volume d'intrusion est légèrement plus petit. L'étape de compression est presque indétectable pour le xérogel, et l'intrusion a lieu exactement à la même pression ( $P_t = 90 \text{ MPa}$ ) que pour l'aérogel. Dans le cas du cryogel, toute l'étape d'écrasement semble remplacée par de l'intrusion à basse pression (détectée par pesée de l'échantillon après application d'une pression de mercure jusqu'à  $1 \text{ MPa}$ ) suivie d'un plateau. À  $60 \text{ MPa}$ , l'intrusion a de nouveau lieu. L'échantillon étant complètement détruit après la mesure complète jusqu'à  $200 \text{ MPa}$ , il n'a pas été possible de vérifier si de l'écrasement a eu lieu ou non. Néanmoins, l'étape d'intrusion à basse pression suggère à nouveau l'existence de pores plus larges que dans l'aérogel correspondant.

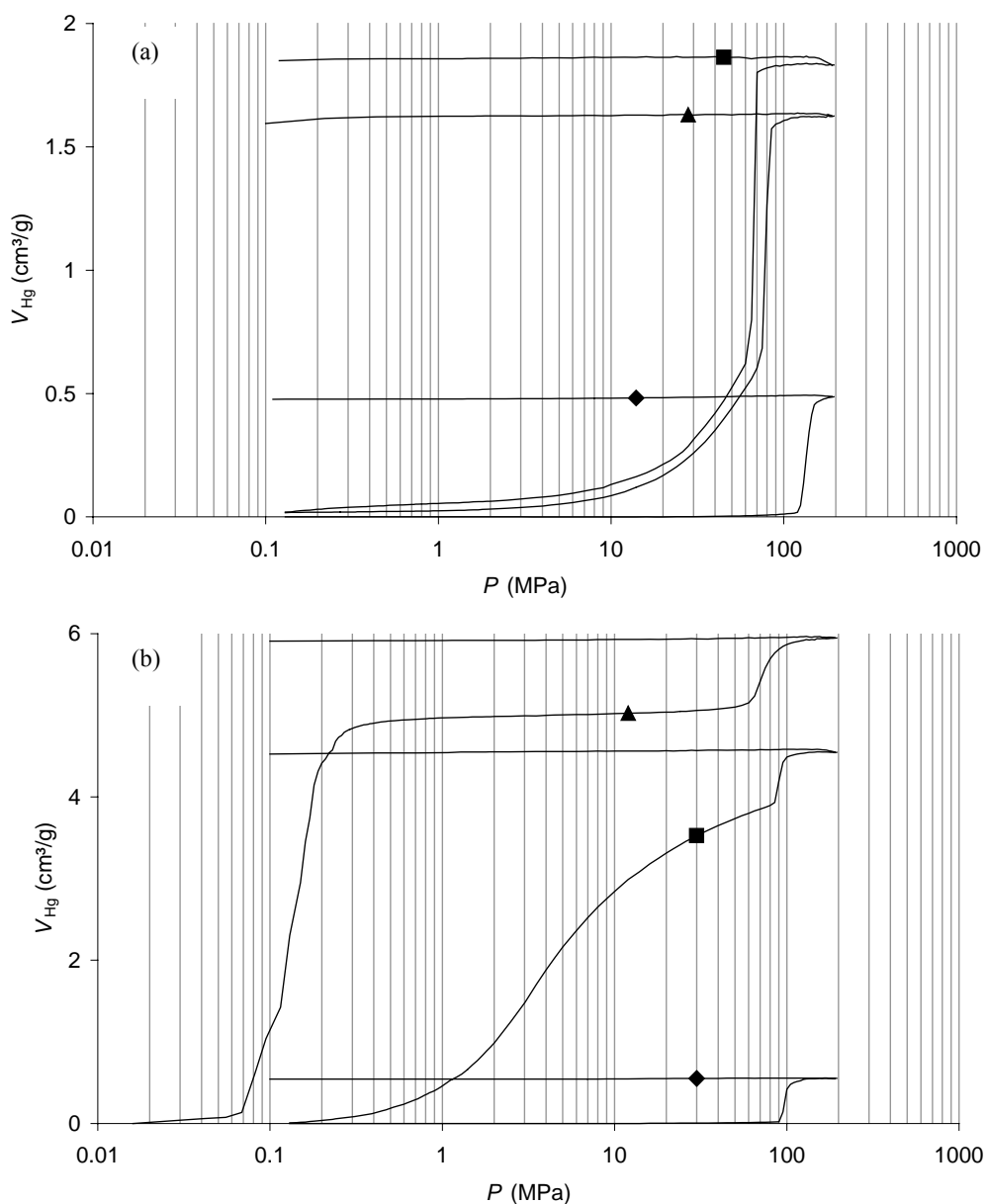


Fig. 2.4. Courbes de porosimétrie au mercure après pyrolyse. (a)  $R/C = 500, D = 5.7$  et (b)  $R/C = 500, D = 20$ . (■) A-500-5.7p et A-500-20p; (▲) C-500-5.7p et C-500-20p; (◆) X-500-5.7p et X-500-20p.

### 2.3.3 Analyse du retrait des matériaux après le séchage et après la pyrolyse

La diminution relative du volume des matériaux,  $\Delta V/V$ , après séchage et après pyrolyse, est donnée au Tableau 2.2. Après séchage, cette perte de volume peut être directement obtenue à partir de mesures géométriques lorsque le matériau reste monolithique. Dans le cas des cryogels et des xérogels brisés,  $\Delta V/V$  a été calculé à partir de la masse spécifique globale théorique du gel sec lorsqu'aucun retrait ne se produit,  $\rho_{\text{bulk,d}}$ , et de la masse spécifique globale mesurée du matériau sec,  $\rho_{\text{bulk}}$ .  $\rho_{\text{bulk,d}}$  est elle-même évaluée à partir de

mesures de volume et de masse spécifique globale effectuées sur les aérogels et, lorsque c'est possible, sur les xérogels monolithiques de la composition considérée. En effet :

$$\rho_{\text{bulk,d}} = \rho_{\text{bulk}} \frac{V_{\text{sec}}}{V_{\text{aq}}} \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta V}{V} = 1 - \frac{V_{\text{sec}}}{V_{\text{aq}}} = 1 - \frac{\rho_{\text{bulk,d}}}{\rho_{\text{bulk}}} \quad (2.2)$$

où  $V_{\text{sec}}$  est le volume mesuré du gel monolithique sec et  $V_{\text{aq}}$  est le volume du gel humide correspondant. Comme aucune synérèse n'a été observée durant la gélification pour les compositions considérées,  $R/C$  n'a aucune influence sur la valeur de  $\rho_{\text{bulk,d}}$  qui a été estimée à  $0.35 \text{ g/cm}^3$  pour les échantillons de taux de dilution  $D = 5.7$ , et à  $0.15 \text{ g/cm}^3$  pour  $D = 20$ . Le Tableau 2.2 montre que, quel que soit le procédé de séchage, la perte de volume augmente lorsque  $R/C$  diminue et lorsque  $D$  augmente.  $\Delta V/V$  est très similaire pour les aérogels et les cryogels de même composition, sauf lorsque  $R/C = 50$  et  $D = 5.7$  (A-50-5.7 : 20%; C-50-5.7 : 56%). Ces valeurs montrent que le retrait n'est pas toujours complètement évité dans le cas des aérogels et des cryogels, spécialement lorsque le taux de dilution  $D$  est élevé et lorsque  $R/C$  est bas (A-50-20 : 40%; C-50-20 : 42%). Néanmoins, la diminution de volume est toujours plus élevée dans le cas des xérogels, de 33 à 87% selon la composition de la solution. De plus, les résultats obtenus pour les cryogels s'approchent de ceux des xérogels lorsque  $R/C$  et  $D$  sont tous deux peu élevés. En effet, lorsque  $R/C = 50$  et  $D = 5.7$ , les paramètres texturaux et la diminution de volume du cryogel (C-50-5.7) sont intermédiaires entre ceux du xérogel et de l'aérogel correspondant (X-50-5.7 et A-50-5.7).

Après le traitement de pyrolyse subséquent au séchage,  $\Delta V/V$  représente la perte de volume totale, c'est-à-dire la différence relative entre le volume du gel humide et le volume occupé par le matériau carboné. Pour chaque échantillon, la diminution de volume a été estimée à partir de la masse spécifique globale mesurée du matériau carboné,  $\rho_{\text{bulk}}$ , et de la masse spécifique globale théorique après pyrolyse lorsque aucun retrait n'est observé,  $\rho_{\text{bulk,p}}$ .  $\rho_{\text{bulk,p}}$  a été calculée à partir de la perte de masse relative mesurée pendant la pyrolyse,  $\Delta M$  (%), et de la masse spécifique globale théorique du gel sec lorsqu'il n'y a pas de retrait,  $\rho_{\text{bulk,d}}$ . En effet :

$$\rho_{\text{bulk,p}} = \rho_{\text{bulk,d}} \frac{100 - \Delta M}{100} \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta V}{V} = 1 - \frac{\rho_{\text{bulk,p}}}{\rho_{\text{bulk}}} \quad (2.3)$$

La valeur moyenne de  $\rho_{\text{bulk,p}}$  a été évaluée à  $0.19 \text{ g/cm}^3$  lorsque  $D = 5.7$ , et à  $0.08 \text{ g/cm}^3$  lorsque  $D = 20$ . Le Tableau 2.2 montre que les aérogels et les cryogels de carbone ont un taux de retrait très similaire, sauf lorsque  $R/C = 50$  et  $D = 20$  : dans ce cas, la perte de volume du cryogel après pyrolyse est plus petite (A-50-20p : 81%; C-50-20p : 62%), mais le matériau obtenu paraît fibreux et non homogène. La perte totale de volume  $\Delta V/V$  est plus importante lorsque le gel est séché par évaporation, quelle que soit la composition de départ. La différence entre les aérogels ou les cryogels et les xérogels correspondants est néanmoins réduite lorsque le rapport  $R/C$  est élevé et la quantité de solvant est faible (échantillons A-1000-5.7p, C-1000-5.7p et X-1000-5.7p). Lorsque  $D$  et  $R/C$  sont petits tous les deux, tous les échantillons deviennent peu poreux, quel que soit le procédé de séchage (échantillons A-50-5.7p, C-50-5.7p et X-50-5.7p). Les valeurs de la surface spécifique montrent que la microporosité est toujours accessible après pyrolyse lorsque le séchage supercritique est appliqué (A-50-5.7p :  $S_{\text{BET}} = 535 \text{ m}^2/\text{g}$ ), mais est complètement fermée lorsque l'échantillon est séché sous vide (X-50-5.7p :  $S_{\text{BET}} < 40 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Le volume poreux total du cryogel



C-50-5.7p ( $V_v = 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) est certainement dû à des fissures résultant de l'altération du gel lors de la congélation, car ni mésopores ni macropores n'ont été mis en évidence par l'adsorption d'azote.

Il faut également remarquer que, dans le cas des xérogels de carbone, le retrait a lieu en grande partie pendant le séchage, tandis que la diminution de volume des aérogels est plus marquée pendant la pyrolyse que pendant le séchage. Pour leur part, les cryogels peuvent se contracter principalement soit pendant le séchage (C-50-5.7), soit pendant la pyrolyse (autres échantillons de type cryogel) selon la composition de la solution de départ.

### 2.3.4 Microscopie électronique à balayage

Les échantillons pyrolysés ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les pores sont généralement trop petits pour être clairement visibles par cette technique. À haut grossissement, on peut au mieux observer une surface irrégulière, quel que soit l'échantillon examiné, comme montré à la Fig. 2.5 pour le cas particulier de A-500-20p. Les images de tous les autres échantillons sont similaires à cette échelle.

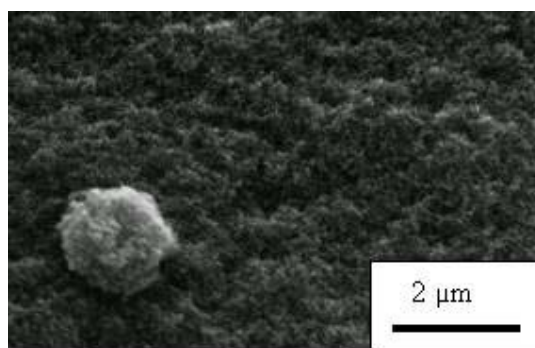


Fig. 2.5. Microscopie électronique à balayage. Aérogel A-500-20p.

À plus faible grossissement, la surface des échantillons paraît lisse et régulière dans la plupart des cas. La Fig. 2.6a montre la surface de A-500-20p, où les lignes parallèles sont les traces de la fracture, le monolithe ayant été cassé afin de permettre l'observation MEB. Tous les aérogels et les xérogels de carbone ont le même aspect. Les cryogels synthétisés avec une haute teneur en solvant ( $D = 20$ ) développent ce qui est usuellement appelé des 'mégapores' (Fig. 2.6b : cryogel C-500-20p) [7, 9-11]. Ces pores de très grandes dimensions (largeur  $> 10 \mu\text{m}$ ) sont les traces résiduelles des cristaux de glace qui se sont développés pendant la congélation. Dans le cas de C-50-20p, les mégapores sont également visibles, mais ils n'ont pas été observés dans le cas de cryogels obtenus à partir de solutions concentrées ( $D = 5.7$ ); l'apparence de ces échantillons est très proche de celle observée dans le cas des aérogels (Fig. 2.6a) ou des xérogels.

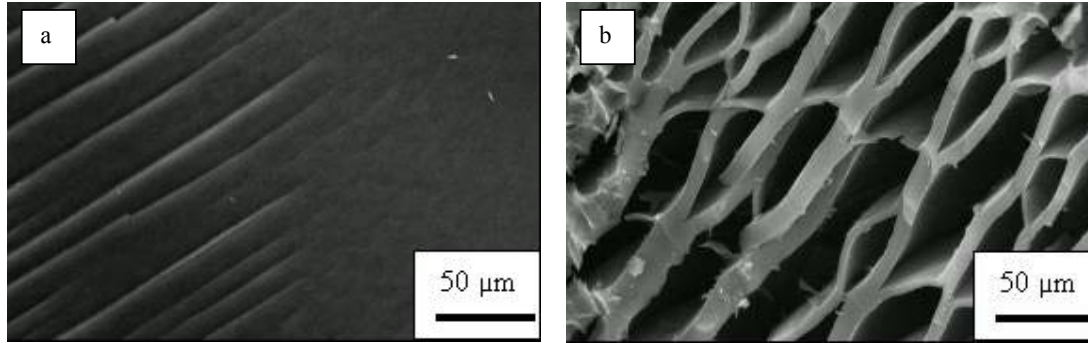


Fig. 2.6. Microscopie électronique à balayage. (a) Aérogel A-500-20p et (b) cryogel C-500-20p.

### 2.3.5 Microscopie électronique à transmission

La Fig. 2.7 montre les micrographies électroniques à transmission des aérogels de carbone synthétisés avec  $D = 5.7$  et des valeurs de  $R/C$  variables. Le xérogel X-500-5.7p a été ajouté à la série. Comme déjà signalé dans la littérature [1, 3-5, 19, 20], le matériau carboné est constitué de particules plus ou moins sphériques interconnectées. Le mot 'particule' est peut-être inapproprié, le matériau étant en réalité très continu, ce qui concorde avec le mécanisme de séparation de phase proposé par Pekala *et al.* [5]. Le terme 'nodule' constitue sans doute un meilleur choix. La taille des nodules de carbone diminue avec  $R/C$ , c'est-à-dire lorsque le pH de la solution de précurseurs augmente. Des valeurs approximatives du diamètre des nodules ont pu être obtenues à partir des micrographies : la taille des nodules diminue de 25-30 nm à 5-10 nm lorsque  $R/C$  diminue de 1000 à 50. Les cryogels ne peuvent être différenciés des aérogels de la même composition par cette technique. La taille des nodules de carbone du xérogel X-500-5.7p (Fig. 2.7d) ne semble pas très différente de celle de l'aérogel correspondant (A-500-5.7p : Fig. 2.7b), mais le xérogel est plus dense et présente des pores de taille plus petite que l'aérogel (A-500-5.7p :  $\rho_{\text{bulk}} = 0.41 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_{\text{p,max}} = 40 \text{ nm}$ ; X-500-5.7p :  $\rho_{\text{bulk}} = 0.78 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_{\text{p,max}} = 16 \text{ nm}$ ).

Le taux de dilution a lui aussi certainement un effet sur la taille des nodules de polymère, et par conséquent sur la taille des nodules de carbone, mais cet effet ne semble véritablement marqué que lorsque  $R/C$  est élevé. Par exemple, la taille des nodules de l'aérogel A-1000-5.7p est de l'ordre de 25-30 nm, tandis que la Fig. 2.1 montre que la suspension obtenue pour une solution présentant un taux de dilution  $D = 20$  et un rapport  $R/C = 1000$  est constituée de particules sphériques de quelques micromètres de diamètre. Par contre, aucune influence de  $D$  sur la taille de nodules n'a été observée pour des valeurs de  $R/C$  égales à 50 ou 500. Il manque néanmoins des données intermédiaires pour pouvoir conclure de manière satisfaisante. L'influence de  $D$  sur la taille des nodules sera par conséquent développée au § 2.4 pour le cas des xérogels.

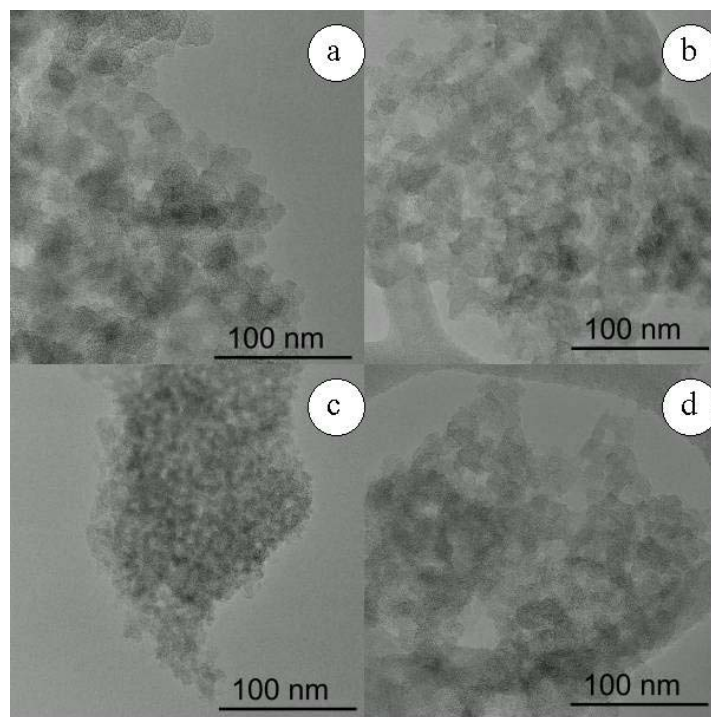


Fig. 2.7. Microscopie électronique à transmission,  $D = 5.7$ . (a) A-1000-5.7p; (b) A-500-5.7p; (c) A-50-5.7p; (d) X-500-5.7p.

## 2.4 DISCUSSION

Les résultats montrent que le séchage supercritique ne garantit pas toujours la préservation de la texture du gel humide. Le retrait au séchage n'est complètement évité par ce procédé que lorsque le rapport  $R/C$  est élevé et  $D$  petit. En effet, A-1000-5.7 et A-500-5.7 présentent une masse spécifique globale égale à la valeur théorique ( $\rho_{\text{bulk,d}} = 0.35 \text{ g/cm}^3$  pour  $D = 5.7$ ). A-500-20 s'en approche ( $0.19 \text{ g/cm}^3$  au lieu de  $\rho_{\text{bulk,d}} = 0.15 \text{ g/cm}^3$  pour  $D = 20$ ), mais la diminution de volume  $\Delta V/V$  correspondante n'est pas négligeable (21%). Lorsque le pH de la solution de précurseurs est élevé ( $R/C$  bas), la masse spécifique finale du matériau sec est plus élevée que la valeur théorique en l'absence de retrait (A-50-5.7 :  $\rho_{\text{bulk}} = 0.44 \text{ g/cm}^3$  vs.  $\rho_{\text{bulk,d}} = 0.35 \text{ g/cm}^3$  et A-50-20 :  $\rho_{\text{bulk}} = 0.25 \text{ g/cm}^3$  vs.  $\rho_{\text{bulk,d}} = 0.15 \text{ g/cm}^3$ ). Deux facteurs peuvent être pris en compte pour expliquer le retrait de l'aérogel : (i) l'étape d'échanges de solvants n'élimine probablement jamais complètement l'eau et l'éthanol, ce qui induit des tensions capillaires résiduelles. Ce problème est aggravé lorsque le gel humide est composé de petits nodules et de petits pores ( $R/C$  et  $D$  peu élevés) : l'élimination du solvant est plus difficile et les forces capillaires sont plus grandes dans des pores de petite taille; (ii) l'effet des tensions de surface résiduelles est plus marqué dans le cas de gels de basse densité (lorsque  $D$  est élevé). Si l'on considère deux échantillons présentant des tailles de pores identiques, les tensions de surface résiduelles durant le séchage sont les mêmes, mais la résistance mécanique de la structure polymérique diminue avec la proportion de solide dans le gel, et donc avec la masse spécifique globale théorique du matériau sec,  $\rho_{\text{bulk,d}}$ . Les tensions capillaires ne sont donc pas complètement évitées à cause de l'imperfection des échanges de solvants, et l'aérogel se contracte lorsque la structure du polymère ne peut résister à ces tensions. La présence d'eau est également due au fait que la réaction de

condensation se prolonge pendant le séchage. L'eau est formée par condensation des derniers groupements hydroxyméthyl puis évacuée du réseau polymérique. Il est donc probablement impossible d'éliminer complètement l'eau par échanges de solvants. Néanmoins, le retrait s'arrête plus tôt que dans le cas des xérogels, et le matériau sec présente un volume poreux plus élevé. Dans certains cas, les tensions de surface résiduelles sont négligeables en comparaison de la résistance mécanique du matériau et n'ont aucun effet lors du séchage. En effet, aucun retrait n'est observé lorsque, simultanément,  $R/C$  est élevé et  $D$  est bas ; dans ce cas, le volume poreux est petit et la taille des pores élevée. Prolonger ou répéter les échanges de solvants pourrait améliorer la résistance au retrait lors du séchage supercritique lorsque  $R/C$  est petit, mais il est peut-être illusoire d'espérer un séchage supercritique parfait.

Le cas des cryogels organiques est plus complexe : selon la composition de départ, un cryogel peut ressembler à un aérogel (lorsque  $R/C$  est grand et  $D$  petit) ou à un xérogel (lorsque  $R/C$  et  $D$  sont petits tous les deux) ou encore présenter une texture complètement différente des aérogels et des cryogels à haut taux de dilution. Les échantillons C-1000-5.7 et C-500-5.7 illustrent le cas d'un procédé de lyophilisation idéal. La texture du gel n'est pas altérée par la congélation et, comme les tensions superficielles sont éliminées (ou négligeables par rapport à la résistance mécanique du polymère), l'échantillon ne se contracte pas, comme dans le cas d'un séchage supercritique parfait. Les courbes de porosimétrie au mercure sont continues, comme dans le cas d'un aérogel ou d'un xérogel (Fig. 2.3a). Néanmoins, bien que leur texture poreuse soit identique à celle des aérogels de même composition, les cryogels ne conservent pas leur monolithicité. Les tensions dues au choc thermique sont suffisantes pour briser le gel, bien que la structure poreuse elle-même ne soit pas altérée.

Lorsque  $D$  est élevé ( $D = 20$ ), des pores de taille supérieure à 10  $\mu\text{m}$  (mégapores) sont aisément visibles par microscopie électronique à balayage (Fig. 2.6b), et la modification de la courbe de porosimétrie au mercure reflète bien l'apparition de ces larges canaux qui n'étaient pas présents dans le gel humide originel. Pour les valeurs élevées de  $D$ , la pente douce observée sur les courbes de porosimétrie des aérogels est remplacée par une augmentation abrupte de volume détectée à basse pression (Fig. 2.3b) correspondant aux mégapores; ensuite, la courbe atteint un quasi-plateau, ce qui montre qu'une partie des pores de taille intermédiaire a disparu. Lorsque la quantité de solvant est trop élevée, des cristaux de glace peuvent se développer à l'intérieur du gel humide, et leur apparition modifie fortement la texture du matériau. Les pores les plus grands présents à l'origine sont comprimés à mesure que les cristaux de glace forment les énormes canaux visibles à la Fig. 2.6b, et sont remplacés par des pores plus petits et des mégapores dans le matériau sec. La distribution de la taille des pores est ainsi divisée en deux classes de pores distinctes après lyophilisation : des mégapores et des méso- ou des macropores plus petits que dans le gel d'origine. Un mécanisme schématisé du phénomène de croissance des cristaux de glace dans les échantillons contenant de grandes quantités de solvant est proposé à la Fig. 2.8.

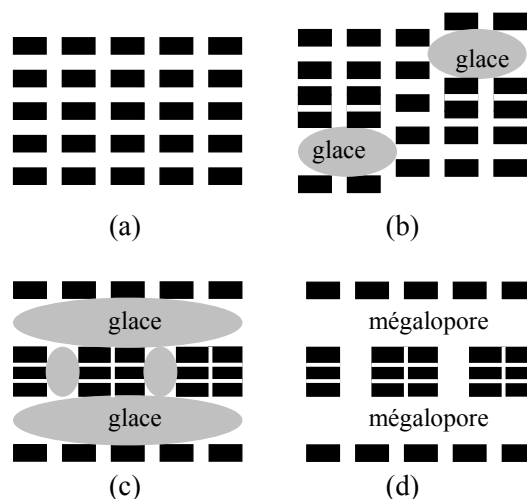


Fig. 2.8. Mécanisme de croissance des cristaux de glace pendant la congélation lorsque la quantité de solvant est suffisamment grande. (a) Gel humide; (b) apparition des cristaux de glace; (c) croissance des cristaux et réorganisation de la texture; (d) polymère sec après élimination de la glace par sublimation.

Les résultats obtenus avec les gels lyophilisés montrent que l'altération la plus importante du matériau n'est pas vraiment due à l'expansion du solvant, mais plutôt au développement des cristaux de glace. Ce phénomène n'est pas caractéristique de l'eau. Beaucoup d'autres solvants peuvent développer des cristaux pendant la congélation : le tert-butanol, par exemple, qui est parfois utilisé en lyophilisation parce que son volume ne change pas pendant la congélation [7, 12], peut conduire à la formation de mégalo-pores et à une modification de la texture lorsque le taux de dilution est élevé, comme l'ont montré certains essais effectués au cours de cette étude. En effet, des expériences menées sur des gels résorcinol-formaldéhyde directement synthétisés en utilisant le tert-butanol comme solvant, et avec un taux de dilution  $D$  élevé, ont abouti à la formation de longs cristaux anisotropiques de solvant pendant la congélation, bien que le volume du solvant lui-même n'ait pas changé.

Lorsque à la fois  $D$  et  $R/C$  sont petits, c'est-à-dire lorsque la texture d'origine du gel humide est déjà très dense (petits nodules et petits pores), les cryogels se contractent comme les xérogels. Cela peut s'expliquer par les limitations diffusionnelles dans les pores de petite taille. Les échantillons ne sont pas refroidis pendant l'étape de séchage; la chaleur de sublimation du solvant est en principe suffisamment élevée pour maintenir celui-ci congelé pendant toute la durée du séchage, le changement de phase étant endothermique. La chaleur nécessaire à la sublimation est fournie par le milieu ambiant. La Fig. 2.9 compare les courbes de température en fonction du temps obtenues pendant le séchage par lyophilisation d'un gel aqueux résorcinol-formaldéhyde et du même volume d'eau pure. Pendant la lyophilisation, la température de la glace reste constante ( $-32^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ) jusqu'à sublimation complète de l'eau (Fig. 2.9, point A). Dans le cas d'un gel organique aqueux, la température reste constante au début, mais augmente ensuite lentement jusqu'à la température ambiante (Fig. 2.9, point B). Le plateau au début du processus de séchage correspond à la sublimation de l'eau contenue dans les mégalo-pores et/ou les macropores, où la diffusion est aisée. À mesure que la sublimation progresse vers les pores de plus petite taille, l'évacuation du solvant sublimé devient de plus en plus difficile, et la température du gel ne peut être maintenue par la sublimation jusqu'à la fin du séchage. De plus, la température de fusion de

l'eau  $T_f$  (K) est abaissée par le confinement à l'intérieur de la texture poreuse, et liée au rayon de pore  $r_p$  (nm) selon l'équation [28] :

$$r_p = 0.57 - \frac{64.7}{[T_f - 273]} \quad (2.4)$$

De la glace confinée dans un pore de 10 nm de rayon fond à une température supérieure à  $-7^\circ\text{C}$ . Le point de fusion chute à  $-14.5^\circ\text{C}$  lorsque le rayon de pore diminue à 5 nm. Lorsque la température de l'échantillon atteint  $-30^\circ\text{C}$  au début du procédé de lyophilisation, toute l'eau contenue dans les pores de rayon inférieur à 2.7 nm ne devrait pas être congelée. La température de congélation de l'eau dans les pores est même probablement plus basse qu'estimée par cette équation à cause du fait que l'eau contient toujours du formaldéhyde et d'autres espèces en solution après gélification, le résorcinol étant, lui, complètement consommé [1]. Comme la température du gel augmente graduellement avant la fin du séchage, une grande partie du solvant contenu dans les micropores et dans les petits mésopores est éliminée par simple évaporation. Refroidir l'échantillon pendant la sublimation de manière à maintenir le solvant congelé rendrait le procédé de lyophilisation trop coûteux en termes de temps et d'énergie. Il faut noter que, considérant la taille de la molécule d'eau ( $\approx 0.3$  nm) et le diamètre des micropores ( $< 2$  nm), il est probablement risqué de discuter des changements de phase réels se produisant dans les micropores, étant donné les limitations de la thermodynamique classique pour des systèmes d'une taille si réduite. Les interactions avec le réseau polymérique dans les très petits pores rendent probablement le solvant ni gazeux, ni liquide, ni solide. Cela pourrait expliquer pourquoi la texture microporeuse des matériaux secs n'est pas très sensible à la méthode de séchage.

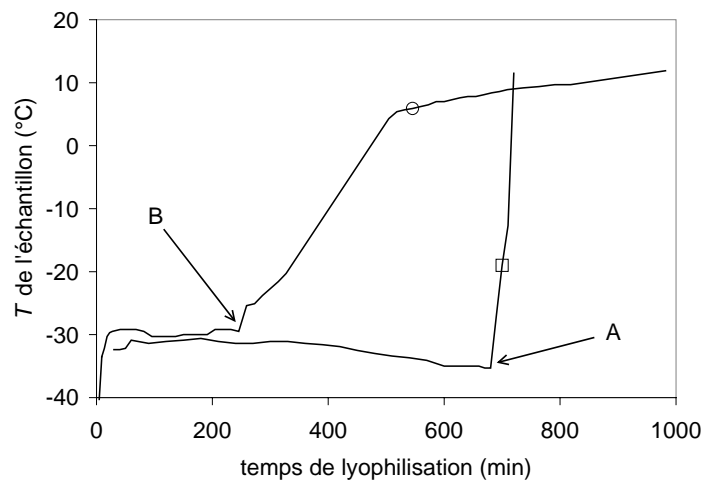


Fig. 2.9. Température de l'échantillon en fonction du temps : (□) pendant la lyophilisation d'eau pure et (○) pendant la lyophilisation d'un gel résorcinol-formaldéhyde préparé avec  $R/C = 500$ ,  $D = 5.7$ .

Les résultats de caractérisation montrent que les xérogels organiques sont moins poreux que les aérogels de la même composition de départ, dans la gamme de compositions considérée. Dans chaque cas étudié ici, les xérogels ne peuvent supporter la pression capillaire et se contractent pendant le traitement de séchage. Lorsqu'ils sont soumis à la

porosimétrie au mercure, les xérogels organiques se comportent comme des aérogels qui ont été au préalable irréversiblement écrasés, et dont les pores les plus grands ont été comprimés par les tensions de surface. La diminution de la taille des pores pendant le séchage par évaporation du solvant dépend de la taille des nodules de polymère. En effet, à mesure que  $R/C$  augmente, la taille des nodules augmente, et le retrait du xérogel après séchage diminue (de 68 à 33% lorsque  $R/C$  augmente de 50 à 1000 pour  $D = 5.7$ ).

Ce phénomène est mis en évidence par les courbes de porosimétrie au mercure des aérogels et des xérogels organiques, qui montrent une diminution de la pression de superposition des courbes (Fig. 2.3 :  $P_{\text{sup}} = 30$  MPa pour  $R/C = 500$  et  $P_{\text{sup}} = 10$  MPa pour  $R/C = 1000$  lorsque  $D = 5.7$ ;  $P_{\text{sup}} = 40$  MPa pour  $R/C = 500$  et  $P_{\text{sup}} = 10$  MPa pour  $R/C = 1000$  lorsque  $D = 20$ ). En d'autres termes, lorsque la taille des nodules augmente, le retrait durant le séchage par évaporation s'arrête plus tôt à cause de la résistance mécanique à la compression des agrégats de nodules de polymère, et la texture du xérogel se rapproche de celle de l'aérogel de même composition. Comme la pression correspondant au début de la superposition des courbes diminue lorsque  $R/C$  augmente, c'est-à-dire lorsque la taille des nodules de polymère diminue, on peut conclure qu'un gel résiste mieux au séchage par évaporation lorsqu'il est composé de grands nodules.

Trois facteurs peuvent être pris en compte : (i) les tensions capillaires sont plus élevées dans les pores de plus petit diamètre [29]; (ii) des agrégats de plus grande taille résistent mieux au flambement [30]; et (iii) la compaction maximale de nodules sphériques de plus grand diamètre, sans destruction des nodules eux-mêmes, mène à l'obtention de pores plus larges. Notons qu'une variation du taux de dilution dans l'intervalle choisi ( $5.7 \leq D \leq 20$ ) a peu d'effet sur la texture des xérogels. Cela s'explique par le fait que la taille des nodules de polymère semble peu affectée par des variations de  $D$  : deux xérogels composés de nodules de taille semblable se contractent jusqu'à ce que le réseau polymérique atteigne sa configuration de compacité maximale, qui est la même pour les deux gels quel que soit le taux de dilution de départ. Le séchage par évaporation supprime donc un degré de liberté, le taux de dilution, qui contrôle jusqu'à un certain point le volume poreux total dans le cas du séchage supercritique. Le taux de retrait dépend aussi peut-être des conditions de séchage.

À partir de ces observations, un plan général d'applicabilité des procédés de séchage peut être proposé (Fig. 2.10). Cette figure montre les combinaisons possibles de taille de pores et de volume poreux accessibles après séchage d'un gel résorcinol-formaldéhyde. Comme le calcul de la distribution de la taille des pores est limité aux matériaux micro- et mésoporeux, le domaine présenté ici est limité à des tailles de pores inférieures à 50 nm. Certains points obtenus par extrapolation de la courbe de distribution de la taille des pores sont aussi représentés ( $d_{p,\text{max}} = 60\text{-}70$  nm). Le volume poreux total,  $V_v$ , dépend principalement du taux de dilution choisi, tandis que la taille maximale des pores est essentiellement liée au rapport  $R/C$  (c'est-à-dire au pH de départ). Le triangle gris foncé à gauche de la figure représente une zone inaccessible aux trois procédés de séchage; cette limite est fixée par la compressibilité maximale du polymère lorsque celui-ci est soumis aux tensions capillaires lors d'un séchage par évaporation lent. Le domaine des aérogels semble uniquement limité par le domaine de gélification. En effet, la gélification est compromise lorsque  $D$  est trop élevé et  $R/C$  est trop bas, mais cette limite se situe en-dehors des frontières de la figure. Le domaine des aérogels peut être divisé en deux parties (séparées par la ligne noire pointillée) : une zone permettant un séchage supercritique parfait sans aucun retrait (partie supérieure), et une zone où le polymère ne peut résister aux tensions capillaires résiduelles (partie

inférieure). Les droites verticales pointillées représentent les volumes poreux théoriques obtenus pour  $D = 5.7$  et  $D = 20$ . Les flèches noires montrent la modification de texture des aérogels pendant le séchage supercritique. À  $D = 20$ , la structure du polymère n'est pas suffisamment solide pour résister aux tensions de surface résiduelles, même lorsque les pores sont de grande taille et les forces capillaires responsables de l'effondrement peu élevées. La modification de texture est plus marquée pour les petits pores. En effet, les tensions de surface sont plus élevées et les échanges de solvants plus difficiles. À  $D = 5.7$ , le retrait peut être évité si les pores sont suffisamment larges. La ligne de séparation est évidemment ici assez imprécise : comme la taille des pores des matériaux décrits dans la littérature est rarement mentionnée, seules quelques données ont pu être ajoutées au schéma (disques gris [4]), et dans ce cas, le taux de dilution des solutions de départ n'est pas mentionné. La texture théorique, c'est-à-dire sans retrait, n'est donc pas connue.

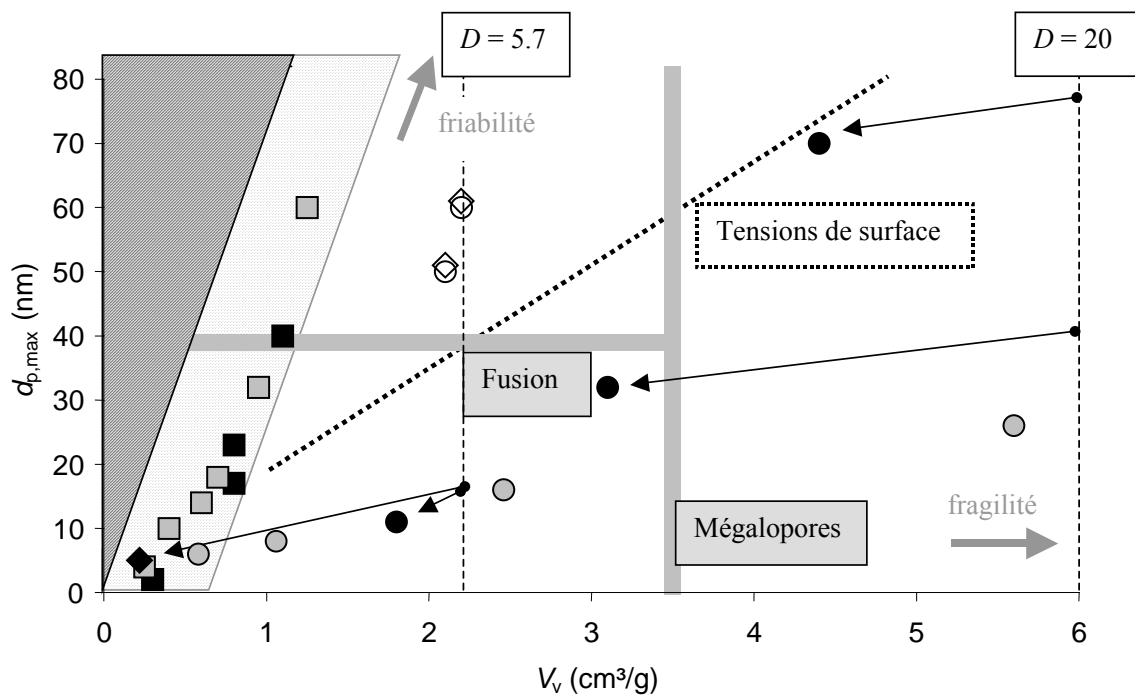


Fig. 2.10. Domaines d'application des trois techniques de séchage. ( $\circ$ ) aérogels séchés sans aucun retrait (présent travail); ( $\bullet$ ) aérogels séchés avec retrait partiel (présent travail); ( $\odot$ ) aérogels, estimé à partir de Pekala *et al.* [4]; ( $\diamond$ ) cryogels séchés sans aucun retrait ou apparition de mégapores (présent travail); ( $\blacklozenge$ ) cryogels séchés avec retrait partiel (présent travail); ( $\blacksquare$ ) xérogels séchés avec contraction maximale (présent travail); ( $\square$ ) xérogels (chapitre 1; [20]); **Mégapores** : zone d'apparition des mégapores (cryogels); **Fusion** : zone où les limitations diffusionnelles et la fusion du solvant sont possibles (cryogels); **Tensions de surface** : zone où les tensions de surface ne sont pas négligeables (cryogels); triangle gris foncé : zone inaccessible; bande gris clair : zone accessible aux xérogels; flèches noires : évolution de la texture du matériau, depuis la texture initiale du gel humide jusqu'à celle du matériau sec.

Le domaine des cryogels peut être divisé en trois parties, délimitées par les lignes grises. Les grands volumes poreux ne peuvent être atteints à cause de l'apparition des mégapores lorsque  $D$  est trop élevé, ce qui exclut la partie de droite du schéma. Lorsque le taux de



dilution est suffisamment petit, la taille des pores du gel humide délimite deux zones distinctes : (i) celle des pores de grande taille, où la lyophilisation peut être menée sans dommage pour de la texture (partie supérieure); (ii) celle des pores de petite taille, où les limitations diffusionnelles et la fusion du solvant ont lieu, ce qui conduit à un séchage par évaporation, des tensions de surface, et une contraction du gel (partie inférieure). L'évolution de la texture du cryogel C-50-5.7 pendant la lyophilisation avec fusion est à nouveau représentée par une flèche noire.

Enfin, les xérogels sont confinés dans une longue bande gris clair parallèle à la zone inaccessible. Quel que soit le taux de dilution, le matériau se contracte jusqu'à sa compaction maximale, fixée par la taille des nodules, c'est-à-dire par le rapport  $R/C$ . D'autres expériences menées avec  $D \leq 50$  et des valeurs de  $R/C$  comprises entre 50 et 500 confirment que le séchage par évaporation supprime l'effet de  $D$ , qui est de fixer le volume poreux total. Par conséquent, les très grands volumes poreux ( $> 3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) ne peuvent être atteints par cette méthode de séchage pour les valeurs des variables de synthèse utilisées jusqu'ici. Néanmoins, les tailles de pores élevées demeurent aisément accessibles. La largeur du domaine des xérogels pourrait peut-être être augmentée en modifiant les conditions de séchage par évaporation (température, balayage de gaz sec ou humide, etc.).

Il faut noter que plus la taille des pores du matériau sec est grande, c'est-à-dire plus les nodules sont grands, plus le matériau devient friable tout en conservant sa monolithicité. À mesure que le volume poreux augmente ( $> 3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), le matériau devient de plus en plus fragile. Ceci limite également les domaines d'application des matériaux obtenus.

Pendant la pyrolyse, des modifications de texture ont également lieu. Tous les échantillons se contractent, quel que soit le procédé de séchage utilisé, mais la diminution de volume est souvent plus marquée pour les aérogels et les cryogels synthétisés à bas  $R/C$  (pH élevé) : les petits nodules de polymère sont plus sensibles au frittage pendant la pyrolyse. De manière générale, la différence de texture entre les aérogels, les cryogels et les xérogels est plus petite après pyrolyse, bien que les aérogels et les cryogels demeurent généralement plus poreux. La Fig. 2.11 montre le diagramme de la taille des pores en fonction du volume poreux après pyrolyse. Dans le cas des aérogels, il semble difficile de préserver un grand volume poreux lorsque les pores, et donc les nodules de polymère, sont de petite taille.

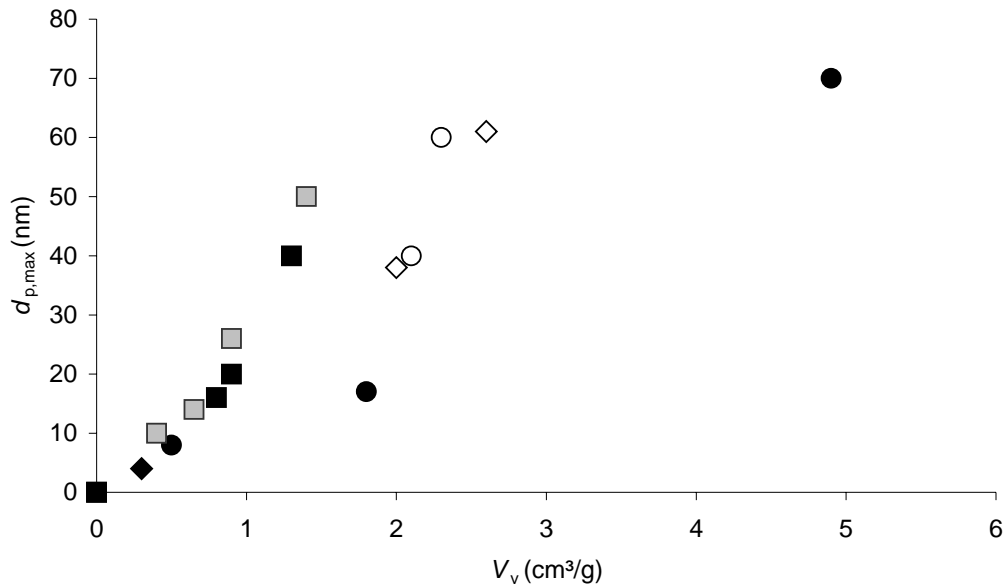


Fig. 2.11. Taille des pores vs. volume poreux après pyrolyse. (○) aérogels séchés sans aucun retrait (présent travail); (●) aérogels séchés avec retrait partiel (présent travail); (◇) cryogels séchés sans aucun retrait ni apparition de mégalopores (présent travail); (◆) cryogel séché avec retrait partiel (présent travail); (■) xérogels séchés avec retrait maximal (présent travail); (◻) xérogels (chapitre 1; [20]).

Indépendamment du procédé de séchage, la surface spécifique augmente par formation de micropores [20], sauf lorsque  $R/C$  est très petit. Le matériau carboné obtenu peut devenir apparemment complètement non poreux dans certains cas, spécialement lorsque le retrait au séchage est élevé (X-50-5.7 et X-50-20). Dans ce cas, la pyrolyse rend les micropores inaccessibles; la masse spécifique apparente des matériaux carbonés non poreux met en évidence une quantité non négligeable de pores fermés. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le frittage des nodules de carbone qui pourrait ainsi réduire leur surface accessible, et donc l'accessibilité aux micropores. De plus, on constate l'apparition d'un dépôt huileux à l'extrémité froide du four tubulaire pendant la pyrolyse, une partie du carbone étant selon toute vraisemblance éliminé du matériau sous forme de fragments organiques d'assez grande taille. La diffusion de ces molécules est probablement rendue difficile dans les petits pores et celles-ci pourraient alors se déposer à la surface du carbone et boucher une grande partie de la microporosité.

De manière générale, le taux de retrait des matériaux durant le séchage résulte d'un équilibre entre les tensions de surface et la résistance mécanique des structures polymériques. Le retrait à la pyrolyse n'est également évité que si ces structures sont de taille suffisamment grande, indépendamment du type de séchage. Les résultats présentés jusqu'ici dans ce chapitre se limitent néanmoins à un domaine restreint de taux de dilution  $D$  et de rapports  $R/C$ . En particulier, il est tout à fait possible, d'après les résultats obtenus au chapitre 1, d'obtenir des xérogels sans retrait à partir du moment où les structures polymériques, et donc les pores constituant les vides entre ces structures, sont suffisamment grands pour que les tensions de surface soient sans effet sur le matériau. Pour  $D = 5.7$ , les données du chapitre précédent indiquent qu'il n'y a pas de retrait à  $pH = 5.00$  (si du NaOH est utilisé), c'est-à-dire pour des pores de 250 nm de diamètre environ. Il est clair que des échantillons de même

densité présentant des pores encore plus grands ne subiront pas de retrait non plus, et donc qu'à partir de cette limite, pour le même taux de dilution, il n'y aura plus de corrélation entre le volume poreux et la taille des pores dans le cas des xérogels. Pour  $D = 20$ , la limite de gélification est atteinte dès  $R/C = 1000$ , et il n'est pas possible de produire un gel avec des structures polymériques suffisamment résistantes pour empêcher la contraction du gel lors d'un séchage par évaporation : étant donné le taux de dilution, les structures polymériques sont trop minces pour y résister. Afin de pouvoir déterminer avec plus de précision le domaine d'applicabilité des xérogels, il serait intéressant de disposer de données supplémentaires, pour des gels synthétisés à un taux de dilution intermédiaire.

Une série supplémentaire de xérogels a donc été synthétisée pour un taux de dilution  $D = 10$ , et pour un rapport  $R/C$  variant de 50 à 2000, toutes les autres conditions restant identiques. En l'absence de retrait, le volume poreux total devrait atteindre  $3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $\rho_{\text{bulk,d}} = 0.24 \text{ g/cm}^3$ ). Les Figs. 2.12 et 2.13 montrent les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les courbes de porosimétrie au mercure de ces échantillons après séchage sous vide et après pyrolyse. Les données texturales correspondantes sont données au Tableau 2.3.

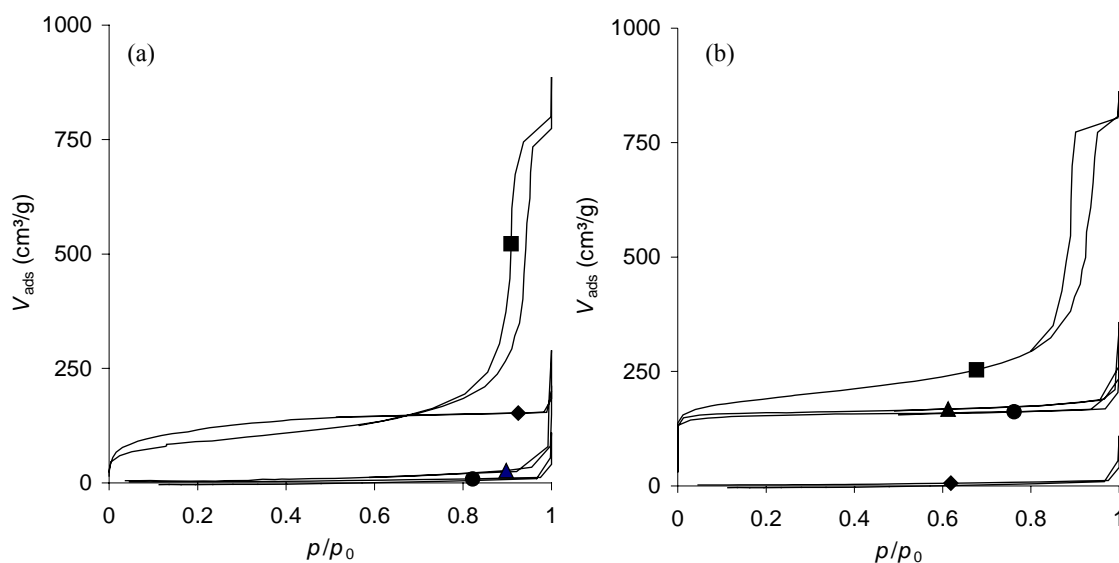


Fig. 2.12. Isothermes d'adsorption-désorption des xérogels produits à  $D = 10$ , (a) après séchage et (b) après pyrolyse. (◆) X-50-10; (■) X-500-10; (▲) X-1000-10; (●) X-2000-10.

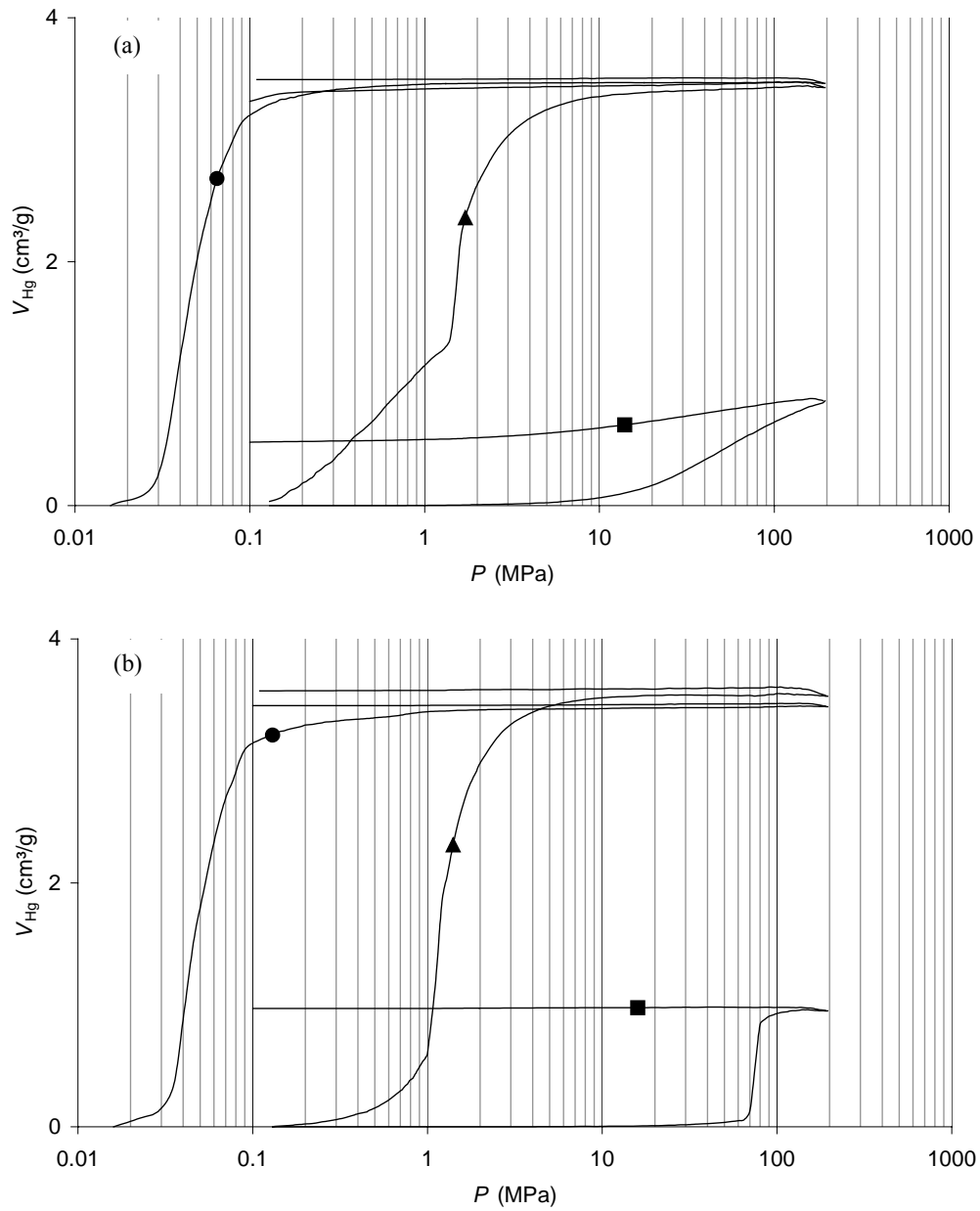


Fig. 2.13. Courbes de porosimétrie au mercure des xérogels produits à  $D = 10$ , (a) après séchage et (b) après pyrolyse. (■) X-500-10; (▲) X-1000-10; (●) X-2000-10. Aucune porosité n'est détectée par cette technique pour X-50-10.

Tableau 2.3. Caractéristiques texturales des xérogels synthétisés à  $D = 10$ 

Échantillon	pH	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{DUB}}$	$V_{\text{Hg}}$	$V_v$	$d_{\text{p,max}}$	$\rho_{\text{bulk}}$
	-	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	(nm)	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
	$\pm 0.05$	$\pm 5$	$\pm 0.01$	$\pm 0.05$	$\pm 0.1$	$\pm 1$	$\pm 0.02$
Après séchage							
X-2000-10	4.20	< 40	< 0.01	3.47	3.5	$\approx 50000^{\text{a}}$	0.24
X-1000-10	5.80	< 40	< 0.01	3.44	3.4	$\approx 1600^{\text{a}}$	0.24
X-500-10	6.40	310	0.13	0.87	1.2	43	0.51
X-50-10	7.50	430	0.18	< 0.05	0.2	8	1.10
Après pyrolyse							
X-2000-10p	4.20	610	0.24	3.46	3.7	$\approx 50000^{\text{a}}$	0.24
X-1000-10p	5.80	640	0.25	3.54	3.7	$\approx 1500^{\text{a}}$	0.24
X-500-10p	6.40	705	0.29	0.95	1.2	40	0.59
X-50-10p	7.50	< 40	< 0.01	< 0.05	< 0.1	- <sup>b</sup>	1.33

Notes : -<sup>a</sup> ordre de grandeur approximatif : l'erreur mentionnée en tête de colonne n'est pas valable pour ces échantillons; -<sup>b</sup> non poreux.

On constate que la texture peut être extrêmement variable, et en particulier qu'il est possible d'atteindre le volume poreux théorique, c'est-à-dire sans retrait, pour  $R/C = 1000$  et  $2000$ . Dans les deux cas, les pores sont extrêmement grands (de l'ordre  $1500$  nm pour  $R/C = 1000$  à  $50 \mu\text{m}$  pour  $R/C = 2000$ , avant et après pyrolyse). Ces deux échantillons se situent complètement en-dehors de l'échelle de la Fig. 2.10. Lorsque  $R/C = 500$ , la taille maximale des pores chute à  $43$  nm, et le matériau a subi un retrait important ( $\rho_{\text{bulk}} = 0.51 \text{ g}/\text{cm}^3$  après séchage au lieu de  $\rho_{\text{bulk,d}} = 0.24 \text{ g}/\text{cm}^3$ ). La contraction est encore plus marquée à  $R/C = 50$ , qui conduit à un échantillon non poreux après pyrolyse. Après séchage, ces deux derniers échantillons présentent une texture compatible avec la zone des xérogels de la Fig. 2.10, le retrait ayant opéré jusqu'à compaction maximale du gel. La taille des pores et le retrait sont à mettre en relation avec la taille des structures polymériques. La Fig. 2.14 montre des micrographies électroniques à transmission des gels secs obtenus à  $D = 10$  et  $R/C = 500$ ,  $1000$  et  $2000$ . L'échantillon synthétisé à  $R/C = 50$  est si dense qu'il est impossible de distinguer la structure au microscope.

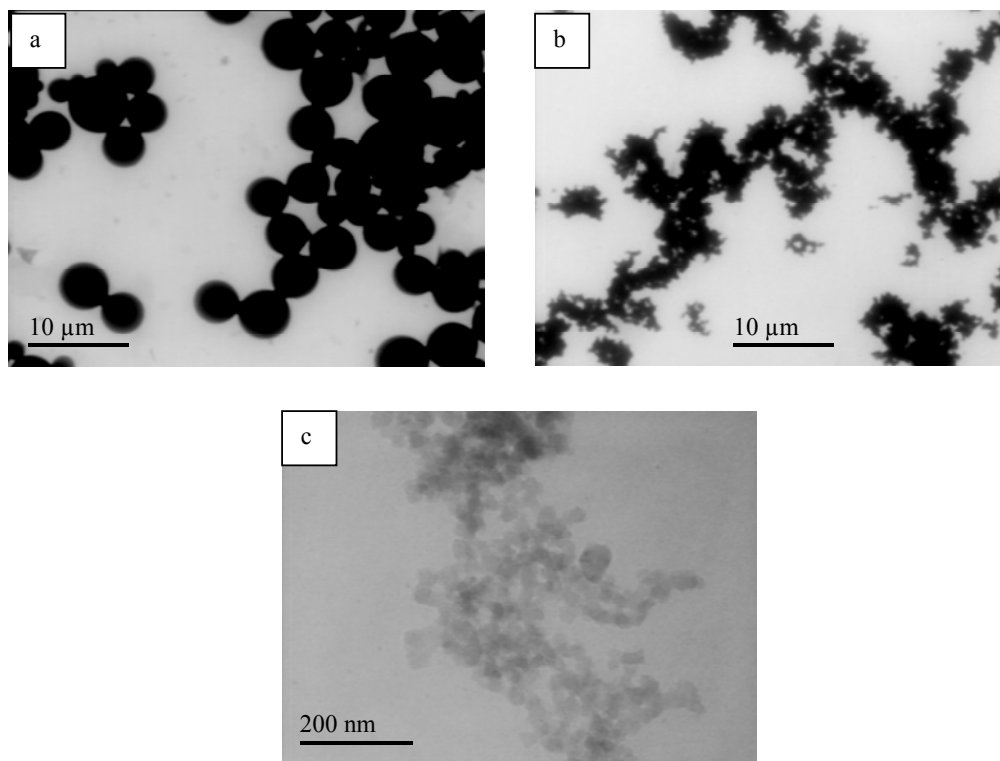


Fig. 2.14. Microscopie électronique à transmission : xérogels produits à  $D = 10$  après séchage. (a) X-2000-10; (b) X-1000-10; (c) X-500-10. X-50-10 est trop dense pour être observé par cette technique.

À nouveau, pour  $R/C = 500$ , on obtient des nodules de l'ordre de 20-25 nm de diamètre, comme dans le cas des échantillons produits à  $D = 20$  et  $D = 5.7$ . Le taux de dilution n'a pas d'effet sur la taille des nodules, et la compaction se produit de la même façon. Ce n'est plus vrai pour des rapports  $R/C$  plus élevés : il y a clairement une différence de structure polymérique entre X-1000-5.7 (Fig. 2.7d) et X-1000-10 (Fig. 2.14b), bien que le pH des deux solutions de départ soit pratiquement identique (pH = 5.85 et 5.80). De la même façon, la structure de matériau obtenu à  $R/C = 2000$  et  $D = 5.7$  (Fig. 2.7a : nodules de 25-30 nm de diamètre) est complètement différente de celle des particules en suspension obtenues lorsque  $R/C = 2000$  et  $D = 20$  (Fig. 2.1 : particules de quelques  $\mu\text{m}$  de diamètre). Il semble donc que, lorsque le pH est bas, le taux de dilution ait également une influence importante sur la texture des matériaux. Cette différence vient probablement du fait que, à  $R/C$  et  $D$  élevés, la condensation des dérivés hydroxyméthylés se poursuit plus longtemps, menant à des structures plus grandes, parce que l'éloignement entre les clusters en croissance dû à la grande quantité de solvant fait que ceux-ci ne peuvent réticuler aisément entre eux pour donner un gel. L'échantillon X-1000-10 (Fig. 2.14b) présente d'ailleurs l'aspect d'agrégats de quelques micromètres de diamètre composés de nodules de taille plus petite (une centaine de nm).

Lorsque la taille des nodules est élevée, il n'y a plus de corrélation entre la taille des pores et le volume poreux. En effet, le chapitre 1 a montré que, à  $D = 5.7$  et pH = 2.00, le xérogel obtenu dans les mêmes conditions que les séries présentées ici est composé de particules sphériques d'environ 5  $\mu\text{m}$  de diamètre (Fig. 1.8a). Ce diamètre est identique à

celui observé à la Fig. 2.14a pour le xérogel X-2000-10. Pourtant, la taille des pores observée est totalement différente (Tableau 2.3 : X-2000-10,  $d_{p,max} = 50000$  nm; Tableau 1.1 : pH = 2.00,  $d_{p,max} = 6000$  nm). La taille des pores est telle, dans les deux cas, que les tensions capillaires sont trop faibles pour pouvoir altérer la texture du matériau. Aucun retrait n'est observé, la taille des pores du gel humide d'origine est conservée après séchage par évaporation, et le volume poreux total dépend du taux de dilution, exactement comme dans le cas des aérogels situés dans la partie supérieure de la Fig. 2.10.

Les échantillons produits sans retrait au séchage sont monolithiques mais s'effritent assez facilement. Étant donné leur taille de pores et leur tenue mécanique, ces matériaux ne sont probablement pas adaptés à des applications en catalyse. Néanmoins, ils peuvent être intéressants dans d'autres domaines (isolants, adsorption, etc.).

## 2.5 CONCLUSIONS

Des matériaux carbonés poreux ont été synthétisés par séchage et pyrolyse de gels aqueux resorcinol-formaldéhyde. La texture poreuse des gels secs et des matériaux carbonés finaux dépend de la composition du gel et du procédé de séchage utilisé.

Le séchage supercritique est, comme affirmé dans plusieurs études antérieures [1-8], la technique qui préserve le mieux la texture poreuse d'origine du gel humide. Des monolithes peuvent être aisément synthétisés. Selon les conditions de synthèse, c'est-à-dire le rapport Résorcinol/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $R/C$ , et le taux de dilution,  $D$ , une large gamme de densités et de tailles de pores peut être obtenue après séchage. Néanmoins, le séchage supercritique ne garantit pas toujours l'absence de retrait : lorsque le gel humide est constitué de nodules de polymère de petite taille ( $< 20$  nm), une perte de volume est observée pendant le séchage. Cette diminution de volume est due à des tensions capillaires résiduelles dont l'effet se trouve accentué lorsque les pores sont petits ou lorsque la masse spécifique du matériau, et donc la résistance mécanique aux tensions, est faible. Lorsque le gel est constitué de nodules de plus grande taille, le volume poreux et la taille des pores peuvent être fixés de manière indépendante, les tensions capillaires résiduelles étant sans effet sur le réseau polymérique. De très grands volume poreux ( $V_v > 5$  cm<sup>3</sup>/g) peuvent être obtenus lorsque le taux de dilution est suffisamment élevé. Cependant, ces aérogels hyperporeux sont extrêmement fragiles et difficiles à manier sans dommage. Bien qu'elle conduise à la gamme de texture poreuse la plus large, cette technique est difficile à appliquer, surtout à grande échelle, et nécessite plusieurs étapes de prétraitement des gels (deux échanges de solvants au minimum), ce qui en augmente considérablement le coût. Lorsque c'est possible, un procédé plus simple devrait être employé.

La lyophilisation de gels organiques aqueux mène généralement au bris des échantillons. L'obtention de monolithes est particulièrement difficile avec un solvant comme l'eau, et les échanges de solvants, longs et onéreux, ne résolvent pas toujours le problème. Néanmoins, la lyophilisation directe, c'est-à-dire sans échanges de solvants, peut être appliquée lorsque des monolithes ne sont pas nécessaires. La texture poreuse d'origine du gel n'est pas préservée lorsque les pores sont petits (diamètre  $< 40$  nm environ) : le confinement à l'intérieur des pores induit la fusion du solvant, puis l'apparition de tensions capillaires, le solvant étant partiellement éliminé par évaporation. Lorsque la taille des pores est suffisamment élevée, la fusion est évitée et la texture du matériau après séchage est

comparable à celle d'un aérogel de même composition de départ. Ceci est néanmoins limité à des matériaux plutôt denses ( $\rho_{\text{bulk}} > 0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour le matériau organique sec et pour le matériau carboné). Une augmentation du taux de dilution ne conduit pas à des matériaux carbonés légers de texture régulière : à haute teneur en solvant, la croissance de cristaux de glace réorganise la texture poreuse en larges canaux, ce qui rend le gel sec et le matériau carboné extrêmement fragiles et non homogènes. Non seulement ces canaux diminuent fortement la résistance mécanique du matériau mais ils sont en général tout à fait inutiles et représentent une augmentation de volume sans intérêt dans le cadre de la catalyse hétérogène : pour des réactions en phase gazeuse, les coefficients de diffusion dans de tels pores sont du même ordre de grandeur que ceux de la diffusion moléculaire.

Le séchage par évaporation d'un gel aqueux sans prétraitement conduit à l'obtention d'un matériau contracté monolithique lorsque les nodules de polymère sont de petite taille ( $< 100 \text{ nm}$ ), c'est-à-dire lorsque le pH de la solution de départ est élevé ( $R/C < 1000$ ). Néanmoins, la texture poreuse n'est pas complètement détruite dans de nombreux cas, malgré les tensions capillaires exercées sur les parois des pores pendant le séchage. La taille des pores et la densité finale du matériau sec sont directement liées à la taille des nodules de polymère lorsque celle-ci est petite, la taille des nodules dépendant elle-même des conditions de synthèse ( $R/C$  ou pH principalement). Contrairement au cas du séchage supercritique ou de la lyophilisation, le taux de dilution n'a quasiment pas d'effet sur la texture poreuse pour des rapports  $R/C < 1000$ , la taille des nodules étant alors pratiquement indépendante de la quantité de solvant. Par conséquent, des échantillons présentant à la fois un grand volume poreux ( $> 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) et des pores de petite taille ( $< 50 \text{ nm}$ ) ne peuvent être produits par séchage par évaporation du solvant. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser le séchage supercritique, lorsque des monolithes sont requis, ou la lyophilisation, lorsque la monolithicité n'est pas nécessaire. De grands volumes poreux (jusqu'à  $3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) peuvent être obtenus par cette technique uniquement lorsque la taille des nodules de polymère est suffisamment élevée pour arrêter le retrait dû aux tensions capillaires. Les pores obtenus sont alors de grandes dimensions (diamètre  $> 1 \text{ }\mu\text{m}$ ). Lorsque les nodules sont suffisamment grands, et donc la taille des pores suffisamment élevée, le matériau ne se contracte pas au séchage et le volume poreux observé dépend du taux de dilution, comme dans le cas des aérogels. Le volume poreux et la taille des pores ne sont plus corrélés.

La texture poreuse des matériaux carbonés obtenus après pyrolyse d'aérogels, de cryogels ou de xérogels dépend de celle des matériaux secs. A nouveau, le séchage supercritique conduit à la gamme de texture poreuse la plus large. Cependant, comme un retrait non négligeable peut survenir pendant le séchage et/ou pendant la pyrolyse lorsque  $R/C$  est petit (pH élevé), et comme ce retrait dépend de deux variables de synthèse ( $D$  et  $R/C$ ), il n'est pas facile de fixer à la fois  $V_v$  et  $d_{p,\text{max}}$  lorsque des pores de petite taille sont requis. Bien que généralement remplacé par des techniques plus compliquées, le séchage par évaporation est certainement suffisant dans de nombreux cas, spécialement lorsque l'on cherche à produire des carbones assez denses ( $\rho_{\text{bulk}} > 0.3 \text{ g/cm}^3$ ), de résistance mécanique élevée, ou lorsque le seul critère de sélection du matériau est la taille des pores. Toutes les tailles de pores peuvent être obtenues en utilisant le séchage par évaporation. Mais dans le domaine des mésopores et des petits macropores, c'est-à-dire jusqu'à une centaine de nm de diamètre maximum, le volume poreux est fortement corrélé à la taille des pores. Pour le moment, il n'est pas possible de produire des xérogels de carbone présentant à la fois des pores de petite taille et un grand volume poreux, mais une étude plus approfondie des conditions de synthèse et du procédé de séchage par évaporation pourraient permettre d'élargir la gamme de texture



accessible. Le séchage convectif sous air de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde sera notamment abordé au chapitre suivant. L'étude des relations entre la résistance mécanique du polymère, le retrait pendant le séchage par évaporation et les conditions de séchage convectif sous air devrait également permettre d'améliorer les propriétés des xérogels de carbone, mais cette étude sort du cadre du présent travail.

## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce chapitre a été mené en collaboration avec le Dr Alexandre Théry et le Professeur François Béguin, du Centre de Recherche sur la Matière Divisée – CNRS Orléans, et avec Mr Laurent Kocon, du Commissariat à l'Énergie Atomique Le Ripault (Monts, France), qui se sont chargés du séchage supercritique des gels. Je remercie également le Dr Jean-Noël Rouzaud, du Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure de Paris, pour sa relecture attentive de l'article issu de cette étude et publié dans *Carbon*.

## RÉFÉRENCES

- [1] R.W. Pekala. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3221.
- [2] R.W. Pekala. Low density resorcinol-formaldehyde aerogels. US Patent 4997804, 1991.
- [3] R.W. Pekala, C.T. Alviso. Carbon aerogels and xerogels. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 270 (1992) 3.
- [4] R.W. Pekala, C.T. Alviso, J.D. LeMay. Organic aerogels: a new type of ultrastructured polymer. *In: L.L. Hench, J.K. West (Eds.), Chemical processing of advanced materials*, Wiley, New York, 1992, p. 671.
- [5] R.W. Pekala, D.W. Schaefer. Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling. *Macromolecules* 26 (1993) 5487.
- [6] R.W. Pekala, J.C. Farmer, C.T. Alviso, T.D. Tran, S.T. Mayer, J.M. Miller, B. Dunn. Carbon aerogels for electrochemical applications. *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 74.
- [7] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv. Mater.* 15 (2003) 101.
- [8] G.M. Pajonk, A. Venkateswara Rao, N. Pinto, F. Ehrburger-Dolle, M. Bellido Gil. Monolithic carbon aerogels for fuel cell electrodes. *In: B. Delmon et al. (Eds.), Preparation of Catalysts VII, Stud. Surf. Sci. Catal.* 118, Elsevier, Amsterdam, 1998, p. 167.
- [9] B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J.-P. Pirard, B. Sahouli, F. Brouers. Freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels. *J. Non-Cryst. Solids* 212 (1996) 250.
- [10] B. Mathieu, B. Michaux, O. Van Cantfort, F. Noville, R. Pirard, J.-P. Pirard. Synthesis of resorcinol-formaldehyde aerogels by the freeze-drying method. *Ann. Chim. Fr.* 22 (1997) 19.
- [11] R. Kocklenberg, B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J.-P. Pirard, R. Sobry, G. Van den Bossche. Texture control of freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels. *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 8.
- [12] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, T. Suzuki. Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors. *Carbon* 38 (2000) 1099.
- [13] C. Lin, J.A. Ritter. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon* 35 (1997) 1271.

- [14] C. Lin, J.A. Ritter. Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels. *Carbon* 38 (2000) 849.
- [15] S.T. Mayer, J.L. Kaschmitter, R.W. Pekala. Method of low pressure and/or evaporative drying of aerogel. US Patent 5420168, WO 9422943, 1993.
- [16] M. Wiener, G. Reichenauer, T. Scherb, J. Fricke. Accelerating the synthesis of carbon aerogel precursors. *J. Non-Cryst. Solids* 350 (2004) 126.
- [17] R. Saliger, V. Bock, R. Petričević, T. Tillotson, S. Geis, J. Fricke. Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde. *J. Non-Cryst. Solids* 221 (1997) 144.
- [18] C.W. Robert (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 57<sup>th</sup> edition, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1976-1977.
- [19] J.-P. Pirard, R. Pirard, N. Job. Porous carbon material. Patent WO 03/026048 A1, 2003.
- [20] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon* 42 (2004) 619.
- [21] A. Léonard, W. Jomaa, N. Job, S. Blacher, J.-P. Pirard, M. Crine. Suitability of convective air-drying for the production of porous resorcinol-formaldehyde xerogels. *Carbon* 43 (2005) 1808.
- [22] A. Léonard, N. Job, W. Jomaa, J.-P. Pirard, M. Crine, J.R. Puiggali. Textural comparison of resorcinol-formaldehyde xerogels obtained by vacuum drying and convective drying. Extended Abstracts, 7th World Congress and 5th European Congress of Chemical Engineering, Glasgow, Scotland, Jul 10-14, 2005.
- [23] A.J. Lecloux. Texture of catalysts. *In: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Catalysis: Science and Technology*, vol. 2, Springer, Berlin, 1981, p. 171.
- [24] C. Alié, R. Pirard, A.J. Lecloux, J.-P. Pirard. Preparation of low density xerogels through additives to TEOS-based alcogels. *J. Non-Cryst. Solids* 246 (1999) 216.
- [25] E.W. Washburn. Note on a method of determining distribution of pore sizes in a porous material. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 7 (1921) 115.
- [26] R. Pirard, S. Blacher, F. Brouers, J.P. Pirard. Interpretation of mercury porosimetry applied to aerogels. *J. Mater. Res.* 10 (1995) 2114.
- [27] R. Pirard, B. Heinrichs, J.-P. Pirard. Mercury porosimetry applied to low density xerogels. *In: B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (Eds.), Characterization of porous solids IV*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, p. 460.
- [28] G.W. Scherer. Freezing gels. *J. Non-Cryst. Solids* 155 (1993) 1.
- [29] F.A.L. Dullien. *Porous media, fluid transport and pore structure*. Academic Press, New York, 1979.
- [30] C. Alié, R. Pirard, J.-P. Pirard. Study of the morphology of porous silica materials. *In: K.K. Unger et al. (Eds.), Characterization of porous solids V*, Stud. Surf. Sci. Catal. 128, Elsevier, Amsterdam, 2000, p.177.

## Chapitre 3

# Séchage convectif des gels organiques

---

Les chapitres 1 et 2 ont montré que des matériaux carbonés très poreux peuvent être obtenus par séchage par évaporation du solvant et pyrolyse de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde. Le séchage sous vide avait été choisi pour des questions de disponibilité de matériel et de facilité d'emploi à l'échelle du laboratoire. Les conditions de séchage, notamment la durée des paliers à différentes pressions, ont été fixées de manière arbitraire et n'ont pas été optimisées. Elles sont probablement surdimensionnées. Il va de soi qu'un tel procédé n'est pas adapté à une production à grande échelle : le séchage sous vide est coûteux et il n'est pas possible de le mener en continu. Le séchage par évaporation devrait idéalement être effectué par un procédé aisément adaptable en industrie. Le séchage convectif sous air est tout indiqué : il permet d'effectuer cette opération en continu, et est couramment utilisé pour le séchage industriel de nombreux matériaux. Ce chapitre va permettre de répondre aux questions suivantes :

*Le séchage convectif sous air permet-il d'obtenir des matériaux organiques poreux à partir de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde ? Quel est l'impact des variables de séchage (température, vitesse de l'air) sur la texture des matériaux obtenus ? Dans quelle mesure peut-on accélérer le séchage de ce type de matériaux sans altérer la texture poreuse ou compromettre la monolithicité du matériau ?*

## RÉSUMÉ

Des gels résorcinol-formaldéhyde préparés avec différentes valeurs du rapport résorcinol/carbonate de sodium  $R/C$  ont été séchés par procédé convectif sous air. La texture poreuse des gels secs et le retrait en cours de séchage, ainsi que le phénomène de fissuration des matériaux, ont été étudiés en fonction de la température de séchage et de la vitesse superficielle de l'air. Le retrait est tout à fait isotrope. Les variables de séchage n'ont aucune influence sur le retrait final, ni sur la texture du matériau, qui sont complètement prédéfinis par les variables de synthèse du gel. L'analyse des courbes de Krischer montre que le séchage comprend généralement une période de retrait au cours de laquelle la surface du matériau reste humide : le séchage est alors contrôlé par les transferts de matière et de chaleur externes. Lorsque le gel cesse de se contracter, le front d'évaporation pénètre à l'intérieur des pores du matériau et les résistances intragranulaires aux transferts de matière deviennent prédominantes. Augmenter la température et la vitesse superficielle de l'air permet d'augmenter la vitesse de séchage qui doit cependant être maintenue en dessous d'une certaine limite si la monolithicité est requise. Il est possible de sécher un cylindre macroporeux de 2.8 cm de diamètre et de 1 cm de hauteur en un peu plus d'une heure à 160°C et avec une vitesse superficielle de l'air de 2 m/s. Par contre, le même cylindre présentant des petits mésopores (de l'ordre de 10 à 15 nm après séchage) requiert 20 h à 30°C et à 2 m/s si l'on veut éviter la fissuration du matériau.

### 3.1 INTRODUCTION

Le séchage des gels organiques est généralement mené sous conditions supercritiques afin d'éviter les tensions de surface dues aux interfaces gaz-liquide et le retrait du matériau [1, 2]. Même si certaines études se sont penchées sur la possibilité de simplifier la méthode de synthèse, notamment en utilisant la lyophilisation [3] ou le séchage par évaporation après échange de solvants [4], tous les procédés utilisés jusqu'ici sont longs, coûteux et discontinus, ce qui rend la fabrication de matériaux issus des gels organiques difficile à envisager à grande échelle.

Les chapitres 1 et 2 ont permis de montrer que le séchage sous vide, sans le moindre prétraitement du gel organique, peut tout à fait conduire à l'obtention de matériaux organiques très poreux lorsque les conditions de synthèse du gel sont choisies correctement. Des matériaux carbonés très poreux, utilisables dans de nombreuses applications, sont aisément produits par pyrolyse des gels secs ainsi obtenus [5-7]. Néanmoins, le séchage par évaporation sous vide reste lui aussi très peu adapté à la production industrielle de carbones poreux. L'idéal serait de pouvoir conduire le séchage en continu et à pression ambiante afin d'augmenter la productivité et de diminuer les coûts de fabrication.

Le but premier de cette partie du travail est de montrer que le séchage convectif sous air [8-10] est adapté à la production de matériaux organiques poreux à partir de gels résorcinol-formaldéhyde, et notamment de déterminer la durée minimale du séchage dans un souci d'optimisation du procédé général, tout en garantissant la monolithicité du matériau. Un second objectif est d'étudier l'influence des variables de séchage sur la texture des matériaux obtenus. L'effet d'une variation des conditions de séchage dépend probablement aussi de la texture du gel aqueux d'origine. Comme la texture du gel de départ, et principalement la taille des pores, est fortement liée au pH de la solution de précurseurs, l'influence des variables de séchage sur la texture poreuse du matériau sec a été étudiée en fonction du pH. Trois types de gels différents ont été synthétisés à partir de solutions de compositions différentes. Ces gels ont ensuite été traités par séchage convectif, à différentes températures et vitesses superficielles d'air.

Ce chapitre est directement lié au suivant ("Optimisation de la synthèse des xérogels organiques produits par séchage convectif") dans la mesure où l'objectif final est d'optimiser le procédé de synthèse des gels et le séchage des matériaux. Certains résultats du chapitre 4 ont donc été utilisés afin de déterminer les conditions de travail de la présente section. En particulier, les conditions de synthèse des gels ont été légèrement modifiées par rapport aux chapitres précédents afin d'aboutir à un procédé standardisé.

### 3.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

#### 3.2.1 Synthèse des gels

Des gels organiques de texture variée ont été synthétisés par polycondensation du résorcinol avec le formaldéhyde dans l'eau, en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme base, et en faisant varier le pH de la solution de précurseurs via le rapport molaire Résorcinol/Carbonate de sodium,  $R/C$ . Le rapport molaire Résorcinol/Formaldéhyde,  $R/F$ , et le taux de dilution,  $D$ , (c'est-à-dire le rapport molaire solvant/(résorcinol+formaldéhyde)) ont été fixés

respectivement à 0.5 et 5.7. La quantité totale de solvant comprend l'eau ajoutée, ainsi que l'eau et le méthanol (stabilisant) contenus dans la solution de formaldéhyde (37% en poids). Le rapport  $R/C$  a été fixé à 300, 500 ou 1000. Aux chapitres 1 et 2, la solution de précurseurs avait été placée directement à l'étuve à 85°C pendant 72 h. Le chapitre 4 montrera qu'une durée de 24 h à 70°C est suffisante pour atteindre la stabilisation de la texture du matériau pour les valeurs de  $R/C$  et  $D$  choisies. La période de gélification-vieillessement du gel a donc été réduite à 24 h, et la température fixée à 70°C pour cette partie de l'étude. Afin de pouvoir suivre aisément l'évolution de la taille et de la forme du matériau en cours de séchage, des monolithes cylindriques ont été fabriqués par moulage. La taille des échantillons est limitée par la configuration du microsécheur de laboratoire et par le microtomographe à rayons X utilisé pour suivre la géométrie du matériau au cours du séchage.

Tout effet de gradient de température ou d'inertie thermique ont été éliminés lors de la synthèse en thermostatisant au préalable les réactifs. 9.91 g de résorcinol (Vel, 99%) ont d'abord été dissous dans l'eau avec la quantité voulue de carbonate de sodium. La solution résultante et celle de formaldéhyde (Aldrich, 37% en poids dans l'eau) ont ensuite été placées dans un bain thermostatique à 70°C. Après stabilisation de la température des deux solutions, 13.5 ml de formaldéhyde ont été ajoutés à la solution de résorcinol. Le mélange final a ensuite été versé par fractions de 6 ml dans des moules cylindriques en verre de 28 mm de diamètre intérieur. Un second moule cylindrique plus étroit a ensuite été glissé dans le premier jusqu'à contact du fond avec la solution de manière à ce que la surface de celle-ci ne soit pas en contact avec l'air. L'extrémité du moule a ensuite été recouverte d'un film de paraffine afin d'éviter toute évaporation du solvant. Enfin, le montage a été replacé dans le bain thermostatique à 70°C pendant 24 h.

### 3.2.2 Séchage des monolithes

Après gélification et vieillissement, le monolithe obtenu a été séché dans un microsécheur de laboratoire (Fig. 3.1). Celui-ci est conçu de manière à pouvoir fixer la température de séchage, la vitesse superficielle de l'air et le taux d'humidité de l'atmosphère. Le microsécheur est donc équipé d'un système de conditionnement d'air et d'une chambre de séchage. L'air, dont le débit massique est ajusté par une vanne pneumatique connectée à un débitmètre, est alimenté par un compresseur. Il peut être humidifié par le biais d'un générateur de vapeur. La température de l'air est contrôlée par un tunnel chauffant. L'échantillon est déposé sur un support fixé à une balance et conçu de telle manière que le séchage ait lieu sur toute la surface de l'échantillon. La masse de l'échantillon est automatiquement enregistrée toutes les dix secondes. Le microsécheur peut opérer à des températures comprises entre 20 et 180°C. Le débit massique peut être fixé entre 0.369 et 3.694 mmol/s, ce qui, en tenant compte de la température et de l'humidité relative de l'air, correspond à des vitesses superficielles comprises entre 0.3 et 5 m/s. Pendant toute la durée de l'étude, l'humidité de l'air est restée proche de 0.007 kg<sub>eau</sub>/kg<sub>air sec</sub>. Étant donné la température de séchage choisie, les variations journalières du taux d'humidité de l'air peuvent être considérées comme négligeables.

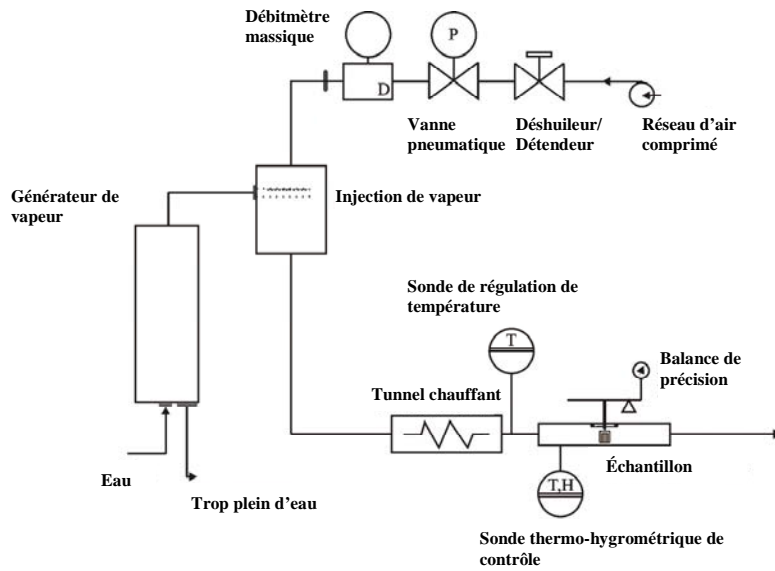


Fig. 3.1. Schéma du microsécheur convectif [8].

Les données obtenues lors d'un séchage convectif sont généralement analysées en termes d'évolution du flux de séchage  $F$  ( $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ) en fonction de la teneur en eau sur base sèche  $W$  ( $\text{kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{solide sec}}$ ). La courbe obtenue est appelée communément 'courbe de Krischer' [8-10]. Le flux est obtenu directement par dérivation de la courbe de perte de masse lorsque le matériau ne subit aucune modification de surface. Pour ce cas particulier, le flux est égal à la vitesse de séchage  $N$  ( $\text{kg}/\text{s}$ ), à une constante près :

$$F = \frac{M_s}{A_0} \left( -\frac{dW}{dt} \right) = \frac{1}{A_0} \left( -\frac{dM}{dt} \right) = \frac{1}{A_0} N \quad (3.1)$$

où  $M$  est la masse de l'échantillon en cours de séchage,  $M_s$  la masse de matière sèche, c'est-à-dire la masse obtenue en fin de séchage, et  $A_0$  l'aire externe de l'échantillon. Cependant, les chapitres précédents ont montré que les gels résorcinol-formaldéhyde peuvent se contracter lors du séchage sous vide, selon les conditions de synthèse. La connaissance de l'évolution de la surface externe, c'est-à-dire de la surface d'échange entre le matériau et l'atmosphère, est alors indispensable pour pouvoir tracer la courbe de séchage en terme de flux. Celui-ci est inversement proportionnel à la surface  $A$  qui dépend elle-même de la teneur en eau sur base sèche  $W$  :

$$F = \frac{1}{A(W)} N \quad (3.2)$$

De manière à suivre l'évolution de la surface d'échange pendant le séchage, l'échantillon a été retiré du microsécheur en cours de traitement, placé dans un microtomographe qui permet de déterminer avec précision sa forme et sa taille (hauteur et diamètre), puis replacé dans le microsécheur pour poursuivre l'extraction du solvant. La méthode de calcul de la surface d'échange à partir des images acquises par microtomographie à rayons X a été

développée par A. Léonard au cours de sa thèse de doctorat [8]. Une dizaine d'interruptions sont nécessaires pour permettre une visualisation correcte de l'évolution de la géométrie du monolithe. Ces interruptions sont plus ou moins espacées dans le temps selon la durée totale du séchage. En début de processus, le séchage est plus rapide, de même que le retrait du matériau si celui-ci a lieu. La fréquence d'interruption est donc plus grande durant cette période. Des études antérieures réalisées avec des boues de station d'épuration ont montré que la cinétique de séchage n'est pas influencée par ces interruptions successives [8-10]. La Fig. 3.2 compare l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction du temps entre un séchage continu ou discontinu pour un xérogel résorcinol-formaldéhyde. La cinétique demeure pratiquement inchangée, bien que l'échantillon perde une faible quantité d'eau durant la mesure au microtomographe qui dure environ deux minutes.

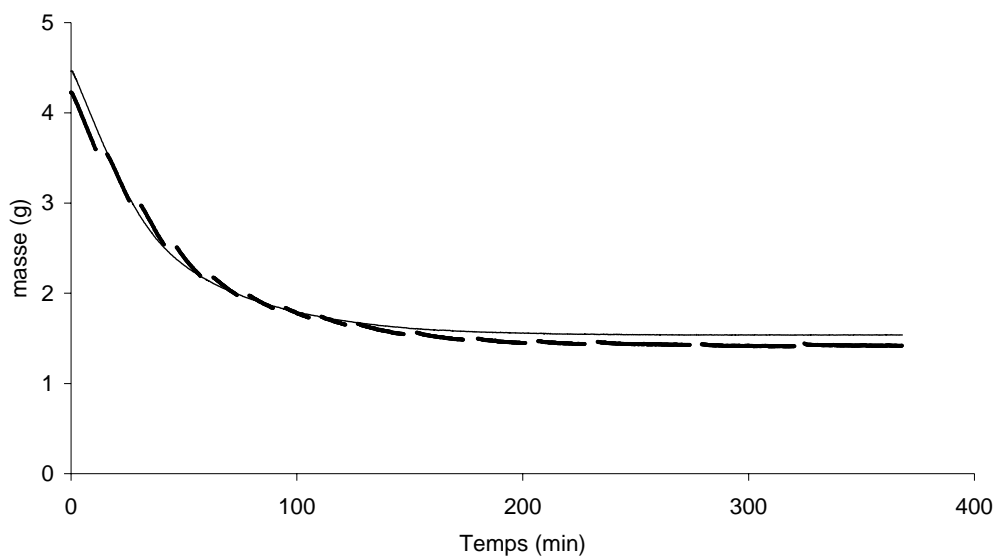


Fig. 3.2. Comparaison entre le séchage continu et le séchage discontinu d'un gel aqueux résorcinol-formaldéhyde.

Seuls les effets de la température et de la vitesse de l'air ont été étudiés. Des essais préliminaires ont été effectués à 115°C et à 2 m/s pour déterminer si le matériau conserve sa monolithicité dans ces conditions moyennes. À partir des observations, un plan expérimental a été établi pour chaque valeur du rapport  $R/C$  étudié. Pour  $R/C = 1000$ , aucun dommage n'a été constaté dans les conditions précitées. Le séchage a donc été étudié à trois températures (70, 115 et 160°C) pour une vitesse de balayage de 2 m/s. À la température intermédiaire (115°C), trois vitesses superficielles d'air ont été testées (1, 2 et 3 m/s). Pour  $R/C = 300$ , les conditions du test préliminaire ont conduit à la fissuration du matériau. La température de séchage et la vitesse de balayage d'air ont donc été réduites progressivement (70, 50 et 30°C) pour tenter de trouver des conditions permettant d'éviter la fissuration. Comme les xérogels obtenus avec un rapport  $R/C = 500$  représentent probablement une situation médiane du point de vue du retrait et du comportement au séchage, les trois températures choisies sont 70, 92.5 et 115°C. À nouveau, trois vitesses de balayage d'air (1, 2 et 3 m/s) ont été étudiées pour la température de séchage intermédiaire (92.5°C).

### 3.2.3 Microtomographie à rayons X

La microtomographie à rayons X est une méthode d'analyse non destructive permettant d'examiner l'intérieur d'un objet. Le principe de la mesure repose sur l'existence pour chaque matière donnée d'un coefficient d'atténuation linéaire des rayons X,  $\mu$ , qui dépend de son nombre atomique,  $Z$ , et de sa masse spécifique,  $\rho$ , ainsi que de l'énergie du rayon incident,  $E$ . L'équation 3.3, où  $a$  et  $b$  sont des constantes, prend en compte deux contributions différentes : (i) l'effet Compton (phénomène de diffusion); et (ii) l'absorption photoélectrique [8] :

$$\mu = \rho \left( a + \frac{bZ^{3.8}}{E^{3.2}} \right) \quad (3.3)$$

Une section de l'échantillon est irradiée sous différents angles. À chaque angle correspond un profil d'intensité suite à l'atténuation des rayons X traversant la matière. Pour chaque rayon incident, l'intensité transmise est une fonction de la somme des coefficients d'atténuation de chaque point se trouvant sur la trajectoire de ces rayons. Pour une source monochromatique, cette intensité est donnée par l'équation 3.4, où  $I_0$  est l'intensité du rayon X incident,  $x$  et  $y$  représentent les coordonnées dans le plan de l'image, et  $z$  la direction du rayon X :

$$I(x, y) = I_0 \exp[-\mu(x, y, z)dz] \quad (3.4)$$

Le profil d'intensité, ou 'projection'  $p$ , se calcule par le rassemblement d'intégrales de lignes, c'est-à-dire l'intégrale du coefficient d'atténuation le long d'un rayon :

$$p(x, y) = \int \mu(x, y, z)dz = -\ln \frac{I(x, y)}{I_0} \quad (3.5)$$

Les coefficients d'atténuation correspondant à chaque point de l'objet peuvent être recalculés à partir des valeurs obtenues pour chaque angle. Il est donc possible d'établir une sorte de carte de densité du matériau, une image en deux dimensions, à partir de ces profils : c'est l'opération dite 'de reconstruction'. La qualité d'image obtenue augmente avec le nombre de projections. Pour des géométries parallèles, la reconstruction d'une image en trois dimensions peut s'effectuer par une reconstruction en série de tranches de l'objet.

Le microtomographe utilisé (Skyscan 1074 Portable X-ray micro-CT scanner) possède une source de rayons X d'une puissance maximale de 40 kV sous 1 mA et un détecteur CCD 8-bits de 768×576 pixels. La source et le détecteur sont fixes tandis que le support de l'échantillon permet la rotation et le déplacement vertical du matériau à analyser. L'incrément d'angle choisi, qui détermine le nombre de projections enregistrées, est ici de 3.6° (50 projections), ce qui limite le temps d'acquisition à deux minutes tout en permettant une bonne qualité d'image. À partir de la projection de l'objet et de sa visualisation sur l'écran, il est possible de sélectionner une seule section ou une zone particulière de celui-ci. À l'intérieur de cette zone, la distance entre les sections étudiées peut être fixée à tout multiple entier de la valeur de la résolution, soit 41  $\mu\text{m}$ . Dans cette étude particulière, elle a été fixée à 410  $\mu\text{m}$ .



Lors de chaque interruption du séchage, une cinquantaine d'images sont enregistrées, puis les différentes sections sont reconstruites. L'analyse d'image est ensuite utilisée pour obtenir des informations quantitatives concernant l'évolution de la forme et de la taille de l'échantillon (retrait) et de l'évolution de la texture. La résolution minimale ne permet généralement pas l'analyse de la texture poreuse elle-même, mais bien celle de l'apparition de fissures dans le matériau. Les différents programmes permettant cette analyse ont été conçus au laboratoire de Génie chimique [8]. L'aire de la section analysée de l'objet est calculée en faisant la somme des pixels de l'image binarisée qui valent 1 et en multipliant cette somme par l'aire d'un pixel. Le diamètre équivalent  $d_{\text{eq}}$ , qui représente le diamètre du cercle dont l'aire est identique à celle de la section de l'objet étudiée, est calculé par l'équation 3.6 :

$$d_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad (3.6)$$

où  $S$  est la surface de la section. Une estimation de la hauteur est également réalisée à partir de quatre projections de l'échantillon. Le calcul de la surface et du volume de l'échantillon est réalisé en supposant que celui-ci reste cylindrique. Cette hypothèse de retrait isotrope sera vérifiée. À partir de la masse correspondant au point d'interruption du séchage au temps  $t_i$  (§ 3.2.2) et de la masse finale, la teneur en eau sur base sèche en fonction du temps est donnée par l'équation (3.7) :

$$W(t_i) = \frac{M(t_i)}{M_{\text{finale}}} - 1 \quad (3.7)$$

Ainsi, la courbe de Krischer  $F = f(W)$  peut être établie en dérivant la courbe du taux d'humidité par rapport au temps, la variation de surface en cours de séchage ayant été établie par microtomographie à rayons X.

### 3.2.4 Caractérisation de la texture des échantillons

La texture poreuse des matériaux organiques secs a été caractérisée par mesures d'adsorption-désorption d'azote, effectuées à 77 K avec un Sorptomatic Carlo Erba 1900, ainsi que par porosimétrie au mercure avec un porosimètre Thermofinnigan Pascal 140. L'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote a été effectuée par la méthodologie proposée par Lecloux [11] et a permis d'obtenir la surface spécifique BET,  $S_{\text{BET}}$ , le volume des micropores calculé par l'équation de Dubinin-Radushkevich,  $V_{\text{DUB}}$ , et le volume poreux calculé à partir du volume adsorbé à saturation,  $V_p$ . Avant l'adsorption d'azote, les échantillons ont été dégazés pendant 16 h à température ambiante et sous vide de  $10^{-3}$  Pa. Les conditions de séchage convectif sous air étant moins sévères que dans le cas d'un traitement sous vide, il est possible que la totalité de l'eau ne soit pas évacuée, et que le dégazage puisse conduire à une perte de masse supplémentaire. Généralement, le matériau perd encore 5 à 10% de masse lors du dégazage. La masse des échantillons, donnée nécessaire au calcul de la surface spécifique et du volume poreux, a donc été mesurée après dégazage et mesure d'adsorption-désorption d'azote. Les mesures de porosimétrie au mercure ont été effectuées entre 0.01 et 200 MPa, après dégazage de l'échantillon à température ambiante pendant 2 h et sous vide de  $10^{-3}$  Pa. Comme aux chapitres précédents, le volume poreux total,  $V_v$ , a été déduit de la combinaison de ces deux techniques [12] :

$$V_v = V_{\text{DUB}} + V_{\text{cum}<7.5\text{nm}} + V_{\text{Hg}} \quad (3.8)$$

où  $V_{\text{DUB}}$  tient compte des pores de taille inférieure à 2 nm,  $V_{\text{Hg}}$  est le volume poreux spécifique mesuré par porosimétrie au mercure, et  $V_{\text{cum}<7.5\text{nm}}$  est le volume cumulé des pores de taille comprise entre 2 et 7.5 nm déterminé par la théorie de Broekhoff-de Boer [11]. Pour les échantillons ne contenant que des micropores et des mésopores, et dont l'isotherme présente un plateau à la saturation, la technique d'adsorption-désorption d'azote est suffisante pour la détermination du volume poreux total : par conséquent,  $V_v$  et  $V_p$  sont égaux.

Étant donné que la plupart des échantillons s'écrasent sous la pression appliquée, la loi de Washburn [13] est inapplicable pour déterminer la distribution de la taille des pores. La théorie développée par Pirard *et al.* [14, 15], qui relie directement la taille des pores à la pression appliquée, n'est utilisable que dans le cas où l'écrasement est de type dit 'effondrement'. Comme indiqué aux chapitres précédents, il semble que les gels organiques ne subissent pas le phénomène d'effondrement, mais au contraire que tous les pores soient comprimés simultanément. Dans ce cas, leur taille diminue durant la compression, et à l'heure actuelle, la relation correcte entre la pression de mercure et la taille des pores n'a pas encore pu être établie. Néanmoins, les courbes de porosimétrie peuvent être comparées les unes aux autres afin de mettre en évidence des similarités ou des différences de comportement à l'écrasement entre les échantillons. De plus, quel que soit le mécanisme, le volume total obtenu,  $V_{\text{Hg}}$ , est bien le volume poreux du matériau correspondant aux pores de taille supérieure à 7.5 nm. Pour les matériaux ne subissant que de l'intrusion, la loi de Washburn a été appliquée pour déterminer la taille des plus grands pores.

La masse spécifique globale des matériaux,  $\rho_{\text{bulk}}$ , a été mesurée par pycnométrie au mercure.

### 3.2.5 Nomenclature

Dans ce chapitre, les échantillons sont dénommés comme suit : la lettre X (pour 'xérogel') est suivie de la valeur choisie du rapport  $R/C$ , puis de la température de séchage ( $^{\circ}\text{C}$ ) et de la vitesse superficielle de l'air (m/s). Par exemple, l'échantillon X-1000-115-2 a été synthétisé avec un rapport molaire Résorcinol/Carbonate de sodium égal à 1000, puis a été séché dans le microsécheur convectif à une température de  $115^{\circ}\text{C}$  et avec une vitesse superficielle de l'air fixée à 2 m/s.

## 3.3 RÉSULTATS

### 3.3.1 Séchage des échantillons : influence de la température de séchage et de la vitesse superficielle de l'air

La Fig. 3.3 représente l'évolution du diamètre et de la hauteur normés par leur valeur initiale en fonction de la teneur en eau normée,  $W/W_0$ , pour un essai de séchage effectué à  $70^{\circ}\text{C}$ , avec une vitesse superficielle d'air de 2 m/s, et pour un gel synthétisé à  $R/C = 500$ . L'évolution du diamètre et de la hauteur sont quasi identiques; la légère différence constatée provient de l'imprécision plus importante sur le calcul de la hauteur par rapport à celui du diamètre. Cette imprécision sur la hauteur est due au fait qu'il est difficile d'obtenir un

échantillon avec une face supérieure parfaitement plane. Le retrait semble donc isotrope, ce qui est confirmé par l'évolution de la surface externe normée,  $A/A_0$ , en fonction du volume normé,  $V/V_0$  (Fig. 3.4). Pendant toute la durée du retrait, les réductions de surface externe et de volume sont liées entre elles par une loi de puissance dont l'exposant, calculé par ajustement, est égal à 0.6501 :

$$\frac{A}{A_0} = \left( \frac{V}{V_0} \right)^{0.6501} \quad (3.9)$$

Cette loi est semblable à celle attendue pour un retrait isotrope, l'exposant étant dans ce cas théoriquement égal à 0.666. Ce comportement est identique pour tous les essais réalisés et permet de considérer, lors du calcul de la surface et du volume de l'échantillon, que la géométrie n'est pas modifiée par le retrait.

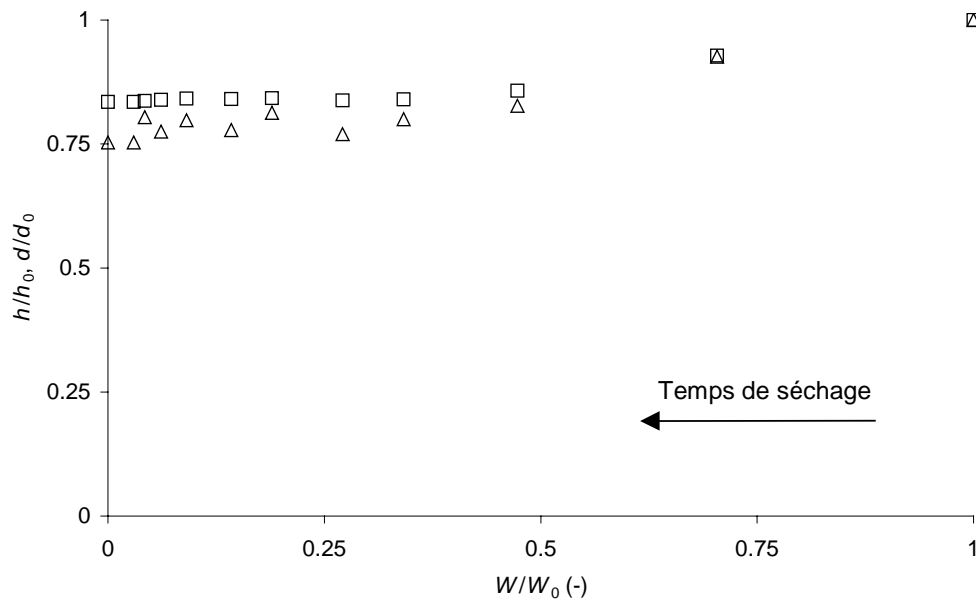


Fig. 3.3. Évolution ( $\Delta$ ) de la hauteur et ( $\square$ ) du diamètre normés par leur valeur initiale en fonction de la teneur en eau sur base sèche.  $R/C = 500$ ;  $v_{\text{air}} = 2 \text{ m/s}$ ;  $T = 70^\circ\text{C}$ .

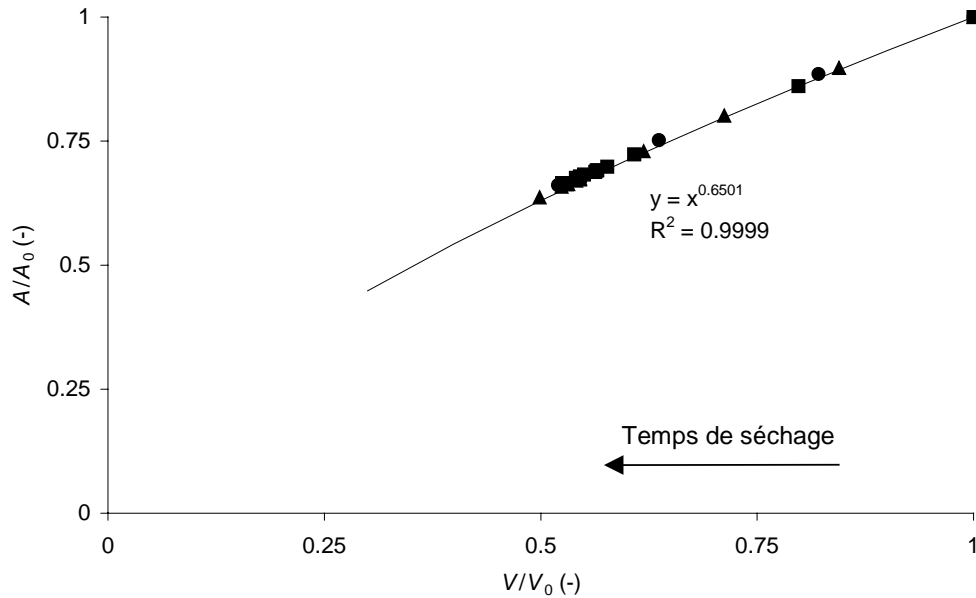


Fig. 3.4. Évolution de la surface externe normée en fonction du volume normé pour l'ensemble des essais réalisés avec  $R/C = 500$  et  $v_{\text{air}} = 2$  m/s. (■) X-500-70-2; (▲) X-500-92.5-2; (●) X-500-115-2.

Les données concernant le séchage des seize monolithes sont reprises au Tableau 3.1. La durée du séchage,  $t_f$ , correspond à la stabilisation de la masse, c'est-à-dire à l'apparition d'un plateau dans la courbe de perte de masse en fonction du temps. La perte de masse totale,  $\Delta M$ , et le taux d'humidité initial des gels,  $W_0$ , sont relativement constants ( $\Delta M = 65.0$  à  $69.3\%$ ;  $W_0 = 1.86$  à  $2.25$ ) puisqu'ils dépendent essentiellement du taux de dilution si l'on considère que la réaction de polycondensation a atteint le même degré d'avancement pour tous les gels. La durée du séchage dépend à la fois du type de gel étudié, défini par la valeur de  $R/C$ , de la température de séchage, et de la vitesse superficielle de l'air. De manière générale, la durée du séchage augmente : (i) lorsque le rapport  $R/C$  diminue; (ii) lorsque la température de séchage diminue; (iii) lorsque la vitesse superficielle de l'air diminue. Pour une même valeur de  $R/C$ , c'est-à-dire pour un échantillon de composition donnée, c'est surtout le choix de la température de séchage qui permet de raccourcir la durée du traitement. L'effet d'une augmentation de température est particulièrement prononcé dans le cas des échantillons produits à  $R/C = 300$  (X-300-70-2 :  $t_f = 416$  min; X-300-115-2 :  $167$  min), et diminue lorsque  $R/C$  augmente (X-1000-70-2 :  $t_f = 250$  min; X-1000-115-2 :  $133$  min). On remarque aussi qu'il est très difficile de sécher rapidement et sans dommage les échantillons produits à bas rapport  $R/C$  : pour les gels synthétisés à  $R/C = 300$ , il n'a été possible de conserver la monolithicité du matériau qu'à la température de  $30^\circ\text{C}$ , et pour une vitesse superficielle de l'air de  $2$  m/s, tandis qu'aucune dégradation de l'échantillon n'est perceptible à la fin du séchage pour les matériaux produits à  $R/C = 1000$ , quelles que soient les conditions de séchage choisies. Lorsque  $R/C = 500$ , seul l'échantillon X-500-115-2 s'est brisé.

Tableau 3.1. Données de séchage des échantillons

Échantillon	$\Delta M$ (%)	$W_0$ (kg <sub>eau</sub> /kg <sub>matière sèche</sub> )	$(V/V_0)_f$ (-)	$t_f$ (min)	état du matériau sec
X-1000-70-2	66.7	2.00	0.87	250	monolithe
X-1000-115-1	68.3	2.15	0.85	149	monolithe
X-1000-115-2	66.9	2.03	0.88	133	monolithe
X-1000-115-3	65.5	1.90	0.85	108	monolithe
X-1000-160-2	67.3	2.06	0.87	68	monolithe
X-500-70-2	67.8	2.11	0.53	334	monolithe
X-500-92.5-1	68.0	2.11	0.55	376	monolithe
X-500-92.5-2	68.2	2.14	0.50	250	monolithe
X-500-92.5-3	69.3	2.25	0.50	205	morceaux
X-500-115-2	68.5	2.18	- <sup>b</sup>	108	morceaux
X-300-30-2	65.2	1.89	0.40	1204	monolithe
X-300-30-3	65.2	1.87	- <sup>b</sup>	1134	morceaux
X-300-50-1	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>b</sup>	- <sup>a</sup>	morceaux
X-300-50-2	68.6	2.18	- <sup>b</sup>	1069	morceaux
X-300-70-2	68.7	2.20	- <sup>b</sup>	416	morceaux
X-300-115-2	65.0	1.86	- <sup>b</sup>	167	morceaux

$\Delta M$  : perte de masse totale;  $W_0$  : taux d'humidité initial du gel;  $(V/V_0)_f$  : volume final normé par le volume initial;  $t_f$  : durée totale du séchage.

Notes : -<sup>a</sup> non déterminé à cause de la perte d'un morceau d'échantillon; -<sup>b</sup> non calculable (rupture de l'échantillon).

Cependant, le fait que le matériau reste monolithique en fin de séchage ne signifie pas nécessairement qu'aucune fissure n'est apparue en cours de traitement. Les matériaux peuvent être classés en deux groupes. D'une part, les échantillons synthétisés avec  $R/C = 1000$  : ils se fissurent en cours de séchage, mais les crevasses formées se referment ensuite progressivement et le matériau est monolithique à la fin du traitement. La Fig. 3.5 montre une série de coupes transversales de l'échantillon X-1000-115-2 en cours de séchage. On constate l'apparition de fissures dans le matériau, localisées essentiellement sur la périphérie du cylindre. Ces fissures se referment au cours du temps et, à la fin du traitement de séchage, seules de fines nervures restent visibles, le matériau étant parfaitement entier et solide. Ce phénomène d'apparition et de disparition de fissures a été constaté pour tous les gels synthétisés à  $R/C = 1000$ . D'autre part, pour  $R/C = 500$ , le matériau peut soit rester complètement monolithique pour les conditions de séchage les plus douces (X-500-70-2, X-500-92.5-1 et X-500-92.5-2), soit se fissurer de manière irréversible lorsque le procédé de séchage est effectué dans des conditions plus sévères (X-500-92.5-3 et X-500-115-2). Les fissures qui apparaissent en cours de traitement ne se referment pas et le procédé conduit à une altération irréversible du gel. Par exemple, l'échantillon X-500-115-2 a donné lieu à une rupture du matériau (Fig. 3.6). Lorsque  $R/C = 300$ , le comportement des gels est identique à celui observé pour  $R/C = 500$  (pas de fissuration ou fissuration irréversible), mais l'apparition des crevasses a lieu pour des conditions plus douces de séchage : seul l'échantillon X-300-30-2 ne s'est pas fissuré.

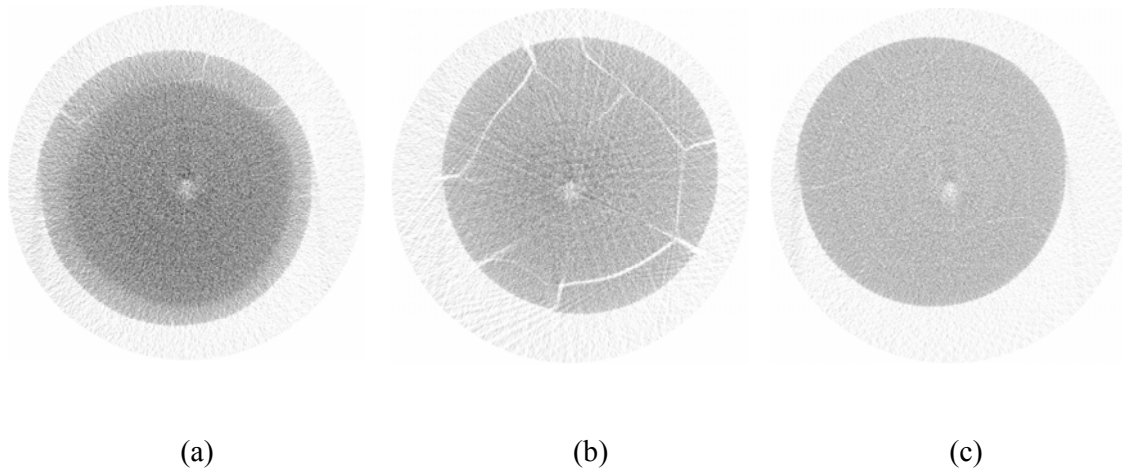


Fig. 3.5. Échantillon X-1000-115-2. Coupe transversale en cours de séchage. (a)  $W/W_0 = 0.23$ , (b)  $W/W_0 = 0.10$ , (c)  $W/W_0 = 0.001$ .

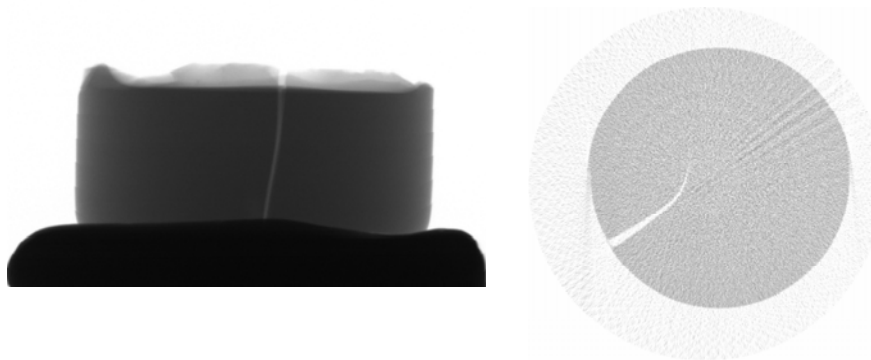


Fig. 3.6. Échantillon X-500-115-2. Image du monolithe (gauche) et coupe transversale (droite) à l'apparition des fissures, qui resteront permanentes.

Dans une même série d'échantillons (même rapport  $R/C$ ), le retrait final ne dépend pas de la vitesse superficielle de l'air ni de la température de séchage choisies : la fraction de volume restante,  $(V/V_0)_f$ , est comprise entre 0.85 et 0.88 lorsque  $R/C = 1000$  et entre 0.50 et 0.55 lorsque  $R/C = 500$ . Une seule valeur est disponible pour la série synthétisée avec un rapport  $R/C = 300$  (X-300-30-2 :  $(V/V_0)_f = 0.40$ ), tous les autres échantillons, séchés dans des conditions plus sévères, s'étant brisés lors du traitement.

La Fig. 3.7 montre l'évolution du volume normé,  $V/V_0$ , en fonction de l'humidité relative,  $W/W_0$ , pour des gels synthétisés aux trois valeurs de  $R/C$ , séchés à différentes températures, la vitesse superficielle de l'air étant fixée à 2 m/s. Les courbes de retrait sont presque superposées pour des échantillons présentant un même rapport  $R/C$ , quelle que soit la température de séchage choisie. Cependant, les courbes sont très différentes en fonction du rapport  $R/C$ . À  $R/C = 1000$ , le retrait final est très limité (environ 10-15%), et il est donc difficile de distinguer pour quelle valeur exacte de  $W/W_0$  le retrait se produit. Pour  $R/C = 500$ , deux phases peuvent être clairement distinguées : une longue zone de décroissance

linéaire suivie d'un plateau correspondant au volume final. Durant la phase de réduction de volume, le retrait est isotrope et indépendant de la température de séchage. Le plateau est atteint pour la même valeur de  $W/W_0$  (0.4), quelle que soit la température et le volume relatif final,  $V/V_0$ , est semblable (0.55 environ). La courbe obtenue à 115°C est incomplète à cause de la rupture du matériau. Lorsque  $R/C = 300$ , on constate à nouveau l'existence des deux phases de séchage, mais le plateau n'est atteint que pour une humidité relative égale à 0.15 environ, et le volume relatif final est plus petit (0.40). Seule la courbe obtenue à 30°C est complète, les autres échantillons ayant éclaté pendant le séchage. La Fig. 3.8 montre l'évolution du volume relatif en fonction du taux d'humidité pour des échantillons présentant un même rapport  $R/C$  (500), séchés à la même température (92.5°C), avec des vitesses superficielles d'air différentes (1, 2 ou 3 m/s). Les courbes sont à nouveau quasiment superposées : la diminution linéaire du volume se poursuit jusqu'à 40% d'humidité relative, puis on observe un plateau correspondant au volume relatif final ( $V/V_0 = 0.55$  environ). Les données obtenues pour les autres valeurs de  $R/C$  sont également superposées, ce qui confirme que l'évolution du volume en cours de séchage ne dépend pas de la vitesse superficielle de l'air, quel que soit l'échantillon. L'évolution du volume normé en fonction du taux d'humidité du gel ne dépend donc ni de la température de séchage, ni de la vitesse superficielle de l'air. Par contre, la valeur du rapport  $R/C$  joue un rôle important.

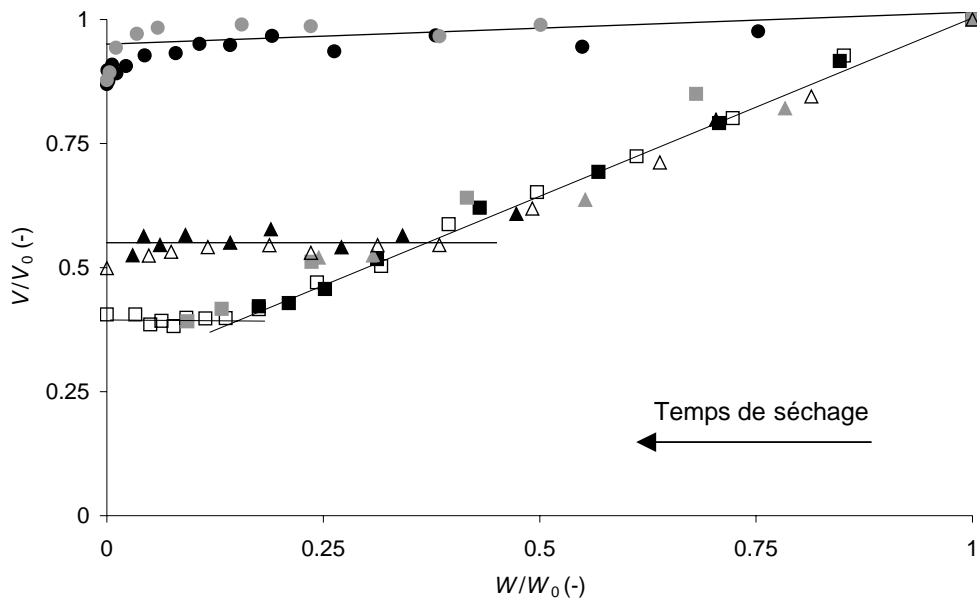


Fig. 3.7. Évolution du volume normé avec l'humidité relative : influence de la température de séchage et du rapport  $R/C$ ;  $v_{\text{air}} = 2$  m/s. (●) X-1000-70-2; (◐) X-1000-115-2; (▲) X-500-70-2; (△) X-500-92.5-2; (▲) X-500-115-2 (incomplet car rupture); (◻) X-300-30-2; (■) X-300-70-2 (incomplet car rupture); (◼) X-300-115-2 (incomplet car rupture).

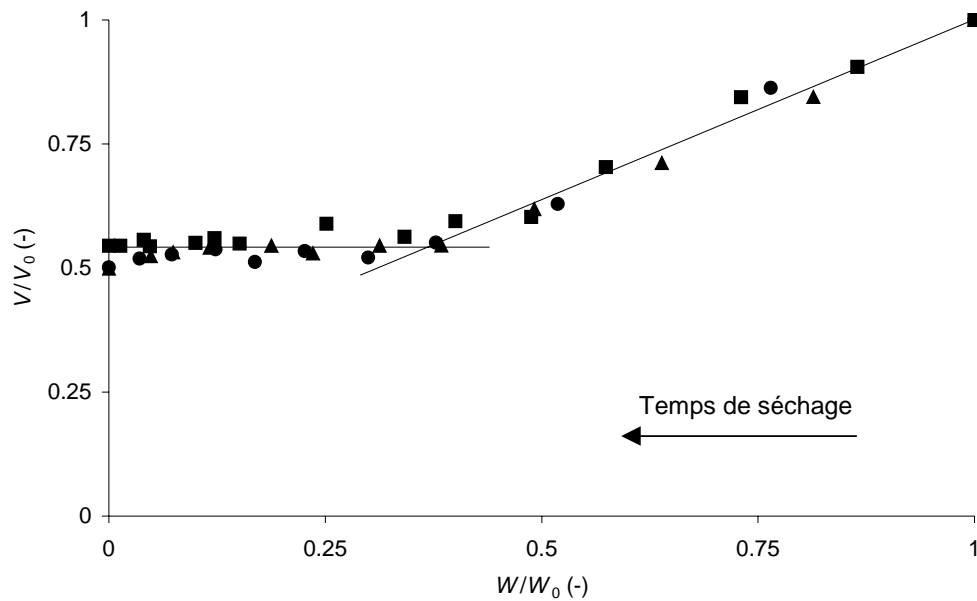


Fig. 3.8. Évolution du volume normé avec l'humidité relative : influence de la vitesse superficielle de l'air;  $R/C = 500$ ,  $T = 92.5^\circ\text{C}$ . (■) X-500-92.5-1; (▲) X-500-92.5-2; (●) X-500-92.5-3.

En résumé, un échantillon de gel synthétisé dans des conditions données (composition, température, temps de vieillissement fixé) subit un retrait totalement indépendant des conditions de séchage convectif. Seule la texture initiale du gel, déterminée ici uniquement par la valeur du rapport  $R/C$ , a une influence sur le retrait final du matériau. On remarque que les courbes de retrait obtenues à  $R/C = 300$  et  $500$  sont superposées jusqu'à  $W/W_0 = 0.4$ , au moment où le palier apparaît pour  $R/C = 500$ . Le comportement au retrait est donc semblable en début de séchage. Connaissant à la fois l'évolution de la masse et celle de la surface de l'échantillon en cours de séchage, les courbes de Krischer peuvent être tracées. Elles seront analysées en termes de limitations intra- ou extragranulaires de transfert de matière au § 3.4.

### 3.3.2 Analyse de la texture des gels secs

Les paramètres texturaux de tous les échantillons secs sont regroupés au Tableau 3.2. La texture poreuse ne varie pas du tout avec les conditions de séchage. Le volume poreux total et le volume de Dubinin, en particulier, sont complètement indépendants des variables de séchage étudiées, et ce pour chaque série correspondant à un rapport  $R/C$  donné. Les valeurs de volume poreux total,  $V_v$ , sont un peu différentes de celles obtenues au chapitre précédent ( $R/C = 1000$  :  $V_v = 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  au lieu de  $1.1 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour X-1000-5.7 au Tableau 2.2), mais la température de synthèse est également différente ( $70^\circ\text{C}$  au lieu de  $85^\circ\text{C}$  au chapitre précédent). Cette variation sera discutée au chapitre 4.



Tableau 3.2. Analyse texturale des gels secs

Échantillon	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{DUB}}$	$V_{\text{p}}$	$V_{\text{Hg}}$	$V_{\text{v}}$	$\rho_{\text{bulk}}$
	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
	$\pm 5$	$\pm 0.01$	$\pm 0.05$	$\pm 0.05$	$\pm 0.1$	$\pm 0.02$
X-1000-70-2	180	0.09	0.85	1.81	2.0	0.37
X-1000-115-1	165	0.08	0.65	1.86	2.0	0.37
X-1000-115-2	145	0.07	0.65	1.72	2.0	0.36
X-1000-115-3	215	0.09	0.90	1.77	1.9	0.39
X-1000-160-2	130	0.07	0.60	1.82	1.9	0.38
X-500-70-2	315	0.15	0.85	- <sup>a</sup>	0.85 <sup>b</sup>	0.67
X-500-92.5-1	325	0.15	0.80	- <sup>a</sup>	0.80 <sup>b</sup>	0.68
X-500-92.5-2	315	0.14	0.80	- <sup>a</sup>	0.80 <sup>b</sup>	0.69
X-500-92.5-3	315	0.15	0.85	- <sup>a</sup>	0.85 <sup>b</sup>	0.68
X-500-115-2	330	0.15	0.80	- <sup>a</sup>	0.80 <sup>b</sup>	0.68
X-300-30-2	300	0.13	0.40	- <sup>a</sup>	0.40 <sup>b</sup>	0.93
X-300-30-3	300	0.14	0.40	- <sup>a</sup>	0.40 <sup>b</sup>	0.94
X-300-50-1	365	0.17	0.35	- <sup>a</sup>	0.35 <sup>b</sup>	0.92
X-300-50-2	305	0.14	0.35	- <sup>a</sup>	0.35 <sup>b</sup>	0.94
X-300-70-2	295	0.13	0.30	- <sup>a</sup>	0.30 <sup>b</sup>	0.98
X-300-115-2	330	0.15	0.35	- <sup>a</sup>	0.35 <sup>b</sup>	0.95

Notes : -<sup>a</sup> non mesuré (échantillon micro-mésoporeux : l'adsorption-désorption d'azote contient toute l'information utile); -<sup>b</sup>  $\pm 0.05$  (échantillon micro-mésoporeux :  $V_{\text{v}} = V_{\text{p}}$ ).

Une isotherme d'adsorption-désorption d'azote correspondant à un échantillon de chaque série ( $R/C = 300, 500$  ou  $1000$ ) est présentée à la Fig. 3.9. Les gels produits à  $R/C = 300$  et  $R/C = 500$  sont micro-mésoporeux (combinaison d'une isotherme de type I avec une isotherme de type IV), tandis que les échantillons synthétisés à  $R/C = 1000$  sont micro-macroporeux (combinaison d'une isotherme de type I avec une isotherme de type II). Les isothermes sont semblables quelles que soient les conditions de séchage. La taille des pores est de l'ordre de 10-15 nm pour les échantillons synthétisés à  $R/C = 300$ , et de l'ordre de 35-40 nm pour ceux obtenus avec  $R/C = 500$ . La porosimétrie au mercure n'a été utilisée que pour les matériaux macroporeux ( $R/C = 1000$ ). La Fig. 3.10. montre les courbes de porosimétrie au mercure des échantillons de ce type. Toutes les courbes sont quasiment superposées. Les matériaux subissent de l'écrasement jusqu'à  $P = 30$  MPa environ, puis de l'intrusion jusqu'à la fin de la mesure. Le volume poreux mesuré,  $V_{\text{Hg}}$ , est compris entre 1.72 et 1.86  $\text{cm}^3/\text{g}$ . La différence entre les échantillons n'est pas significative. Par comparaison avec d'autres courbes de porosimétrie au mercure, on peut supposer que la taille des pores est de l'ordre de 50 à 80 nm environ, cette dernière donnée demeurant imprécise puisque la distribution de la taille des pores exacte ne peut être déduite des courbes de porosimétrie au mercure.

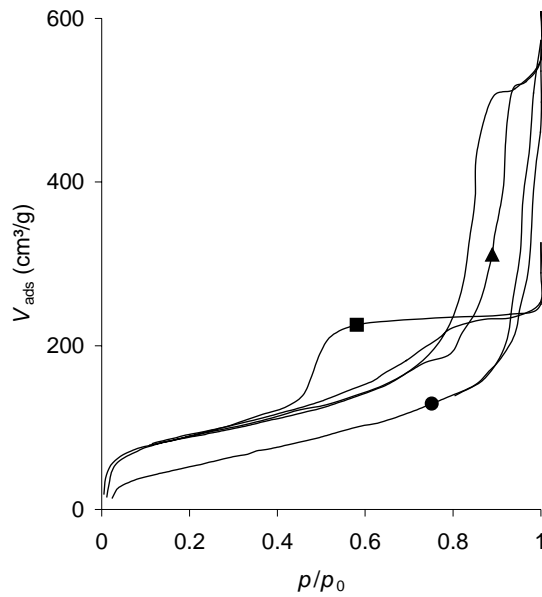


Fig. 3.9. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote. (●)  $R/C = 1000$ ; (▲)  $R/C = 500$ ; (■)  $R/C = 300$ .

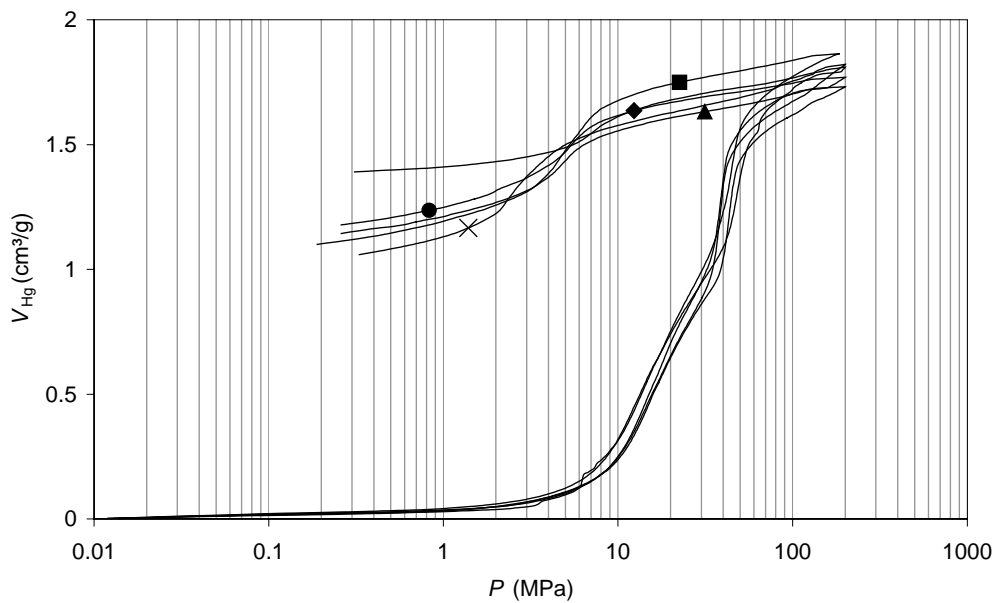


Fig. 3.10. Courbes de porosimétrie au mercure pour la série préparée à  $R/C = 1000$ . (■) X-1000-70-2; (◆) X-1000-115-1; (▲) X-1000-115-2; (●) X-1000-115-3; (×) X-1000-160-2.

### 3.4 DISCUSSION

Le comportement d'un matériau en cours de séchage peut être déduit de l'analyse des courbes de Krischer (flux vs. taux d'humidité). En théorie, ces courbes peuvent se diviser en trois ou quatre phases selon les cas (Fig. 3.11) [8] :

- (i) une période de préchauffage (A-B), très courte au regard du temps total de séchage, correspondant à l'augmentation de température du matériau jusqu'à ce que celui-ci atteigne la température humide de l'environnement séchant;
- (ii) une phase à vitesse ou flux constant (B-C), caractérisée par un plateau. Cette phase est dite 'isenthalpique' lorsque toute la chaleur échangée par convection est utilisée pour vaporiser le solvant. Ce qualificatif ne s'applique plus lorsqu'une partie de la chaleur est échangée par conduction ou radiation. L'évaporation s'effectue à la surface du matériau, couverte d'un film de liquide continu : l'eau extraite est libre, et la surface reste à la température humide. Cette phase se poursuit tant que la surface est suffisamment alimentée en eau provenant de l'intérieur du matériau, et les résistances au transfert sont presque uniquement concentrées dans la couche limite. Seules les conditions externes (température, vitesse superficielle de l'air, humidité de l'atmosphère, surface exposée) ont une influence sur la vitesse de séchage. Il faut remarquer que le flux peut être plus élevé pour une surface rugueuse que pour une surface plane [16];
- (iii) deux périodes de ralentissement successives (C-D et D-E, D-E' ou D-E'').

L'interprétation mécanistique des deux phases de ralentissement diffère selon le modèle, les principaux étant le 'receding front model' et le 'wetted-surface model'. Dans le premier cas, la première zone de ralentissement (C-D) commence lorsque la surface du matériau en contact avec l'air atteint le seuil hygroscopique, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus d'eau en surface.  $W_{crit}$  est défini comme étant la teneur en eau à partir de laquelle le ralentissement se produit. Le front de vaporisation se déplace dès lors vers l'intérieur du matériau, et la vitesse de séchage est limitée par les résistances internes au transfert de matière et de chaleur. Lorsqu'il n'y a plus que de l'eau liée, la seconde phase de ralentissement (D-E') commence. Au moment où le solide a atteint sa teneur en eau d'équilibre dans les conditions opératoires considérées, le séchage est terminé. Dans le cas d'un matériau non hygroscopique, la seconde zone de ralentissement n'existe pas : la première phase de décroissance se poursuit jusqu'à une teneur en eau nulle (D-E). Le second modèle considère que la vaporisation se déroule toujours en surface, mais que celle-ci est partiellement sèche. La première période de ralentissement (C-D) correspond à l'assèchement complet de la surface externe du matériau. La seconde (D-E' ou D-E'') est due à la limitation de la vitesse de séchage par diffusion de l'eau vers l'extérieur du matériau, à travers la porosité. Le séchage est complet à teneur en eau nulle pour les matériaux non hygroscopiques (zone D-E'') ou à la teneur d'équilibre pour les matériaux hygroscopiques (D-E').

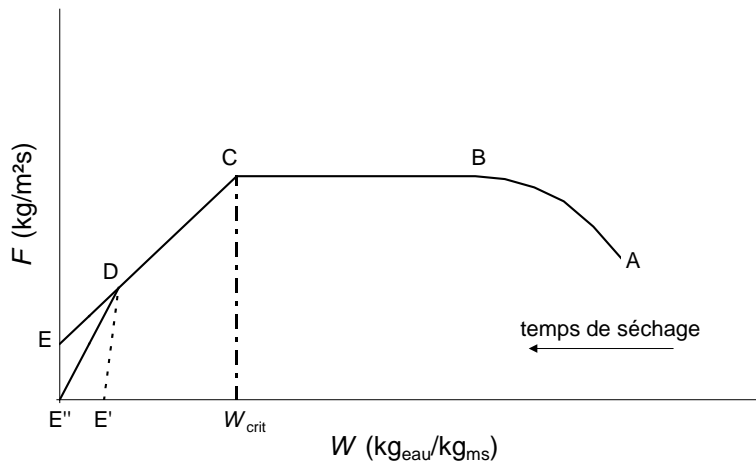


Fig. 3.11. Courbe de Krischer théorique.

Les courbes de Krischer obtenues à partir des données de retrait sont présentées aux Figs. 3.12 et 3.13. La Fig. 3.12a montre l'influence de la température de séchage sur l'évolution du flux en fonction du taux d'humidité de l'échantillon pour des gels synthétisés à  $R/C = 500$ . Quelle que soit la température de séchage, la courbe de Krischer présente d'abord un palier à flux constant, puis une phase de décroissance. Le plateau à flux constant ( $F_c$ ) est caractéristique d'un transfert de matière contrôlé par des résistances extragranulaires. En effet, en présence de limitations extragranulaires, le flux de séchage dépend du coefficient de transfert de matière  $k$  selon l'équation :

$$F_c = k\rho_a[Y_{\text{sat}}(T_h) - Y_a] \quad (3.10)$$

où  $\rho_a$  est la masse volumique de l'air humide,  $T_h$  la température humide,  $Y_{\text{sat}}(T_h)$  l'humidité de l'air à l'interface d'échange, à la saturation et à la température humide, et  $Y_a$  l'humidité absolue de l'air de séchage. L'augmentation du flux liée à l'augmentation de température provient de l'augmentation du potentiel de transfert : lorsque la température augmente, la température humide augmente également, ce qui a pour conséquence un accroissement de l'humidité de l'air à l'interface  $Y_{\text{sat}}(T_h)$ . Le palier à flux constant est situé à une valeur de  $F_c$  d'autant plus élevée que la température de séchage est grande, et l'effet de la température est visible depuis le début du séchage jusqu'à une valeur quasi nulle de  $W/W_0$ . Cela peut s'expliquer par le fait que la température a une influence sur la vitesse de diffusion du solvant à l'intérieur des pores du solide. La phase de décroissance débute par une phase rapide correspondant à un transfert mixte, c'est-à-dire limité par des résistances extra- et intragranulaires. Il est possible que le front de solvant pénètre à l'intérieur des pores à certains endroits tout en laissant des portions de surface encore irriguées. Cette hypothèse demande néanmoins vérification par calcul des profils d'humidité dans le gel, ce qui sort du cadre du présent travail. À mesure que le séchage progresse, les résistances intragranulaires deviennent prépondérantes et le flux de séchage diminue tandis que les gradients d'humidité deviennent maximaux. La transition entre ces deux phases se traduit par un changement de courbure aux alentours de  $W/W_0 = 0.4$  (Fig. 3.12a : droite verticale). Cette valeur du taux d'humidité correspond à l'apparition du plateau dans les courbes d'évolution du volume relatif,  $V/V_0$ , en fonction du taux d'humidité (Fig. 3.7). Tant que le volume continue à

diminuer, la surface du matériau reste suffisamment irriguée : ce n'est pas le front de solvant qui progresse à l'intérieur du matériau, mais bien le matériau qui se contracte. Lorsque le matériau cesse de se contracter, des gradients d'humidité apparaissent à l'intérieur de celui-ci et sont à l'origine de tensions d'autant plus élevées que le séchage est rapide. Le matériau peut soit se briser (X-500-115-2), soit résister à ces tensions (X-500-70-2 et X-500-92.5-2), le séchage se poursuivant jusqu'à son terme sans dommage apparent.

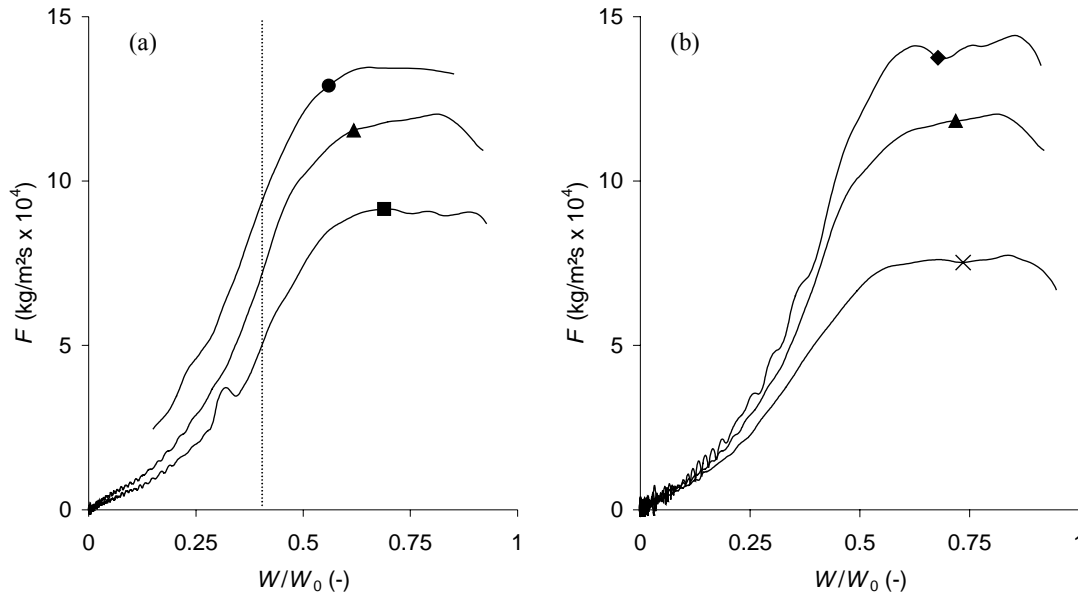


Fig. 3.12. Courbes de Krischer : influence (a) de la température de séchage et (b) de la vitesse superficielle de l'air pour  $R/C = 500$ . (■) X-500-70-2; (▲) X-500-92.5-2; (●) X-500-115-2 (incomplet car rupture); (×) X-500-92.5-1 ; (◆) X-500-92.5-3.

La Fig. 3.12b montre l'effet d'une variation de la vitesse superficielle de l'air, à nouveau pour des échantillons synthétisés à  $R/C = 500$ . Deux phases peuvent encore être remarquées : une phase à flux constant suivie d'une phase à flux décroissant. À mesure que la vitesse superficielle de l'air augmente, la valeur du flux correspondant au palier (flux constant  $F_c$ ) augmente. Cette variation montre encore une fois l'existence de limitations de transfert de matière de type extragranulaire. En effet, le flux de séchage dépend du coefficient de transfert de matière  $k$  (Éq. 3.10), qui lui-même augmente avec la vitesse superficielle de l'air [16]. Le flux de matière suit donc une évolution semblable à celle remarquée en cas de variation de la température de séchage : l'effet d'une augmentation de température ou de vitesse superficielle de l'air est d'augmenter le flux de séchage dans la partie de la courbe régie par les transferts de matière externes, c'est-à-dire durant le plateau à flux constant, et dans la première phase de décroissance, mêlant transferts extra- et intragranulaires. L'effet de la vitesse superficielle de l'air diminue néanmoins jusqu'à recouvrement total des courbes pour une valeur du taux d'humidité  $W/W_0 = 0.2$  environ lorsque  $v_{\text{air}} = 2$  et 3 m/s, et pour  $W/W_0 = 0.14$  environ lorsque  $v_{\text{air}} = 1$  m/s. À ce moment, le processus est contrôlé uniquement par les résistances au transfert de matière de type

intragranulaire. Le fait que la courbe obtenue à  $v_{\text{air}} = 1$  m/s rejoigne les autres pour une valeur plus basse du taux d'humidité pourrait s'expliquer par une apparition plus rapide des résistances intragranulaires lorsque la vitesse superficielle de l'air est plus rapide.

La Fig. 3.13 reprend les courbes de Krischer obtenues pour trois gels de composition différente ( $R/C = 300, 500$  ou  $1000$ ), séchés dans des conditions identiques ( $v_{\text{air}} = 2$  m/s,  $T = 70^\circ\text{C}$ ). Au niveau du palier, le flux de matière  $F_c$  est presque identique pour les gels synthétisés à  $R/C = 300$  et  $R/C = 500$ , mais est beaucoup plus faible pour  $R/C = 1000$ . Le palier est d'ailleurs quasiment inexistant dans ce cas. En théorie, si les trois matériaux possédaient le même comportement, les trois paliers à flux constant devraient apparaître pour une même valeur du flux. Ceci montre que les limitations intragranulaires apparaissent dès le début du séchage lorsque  $R/C = 1000$ , et réduisent donc la valeur du flux maximal. À  $R/C = 1000$ , le matériau se contracte très peu et le front d'eau entre très rapidement à l'intérieur des pores, ce qui provoque l'apparition presque immédiate des limitations de transfert de matière intragranulaires. Par contre, lorsque  $R/C = 300$  ou  $500$ , le matériau subit un retrait en début de séchage, ce qui permet de maintenir l'interface d'échange à la surface.

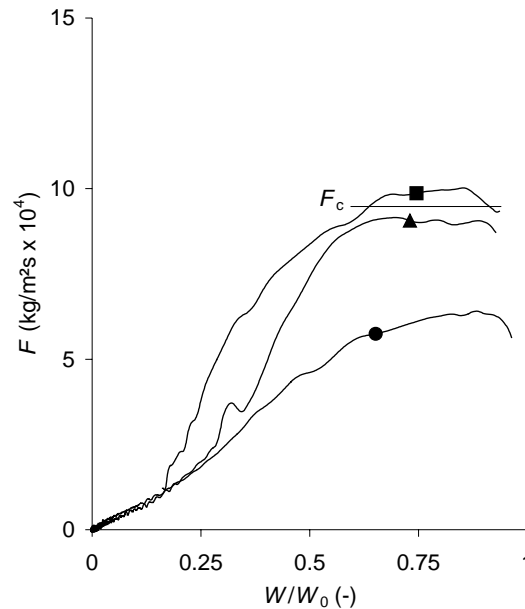


Fig. 3.13. Courbes de Krischer : effet du rapport  $R/C$  sur le flux.  $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{air}} = 2$  m/s. (●) X-1000-70-2; (▲) X-500-70-2; (■) X-300-70-2.

Dans les trois cas, la phase de décroissance commence par une diminution rapide du flux correspondant à une phase mixte régie par des limitations intra- et extragranulaires. Ensuite, les résistances intragranulaires prennent de l'importance et finissent par dominer entièrement le processus : le séchage commence à ralentir, ce qui se traduit encore par un changement de courbure au point de transition. Cette transition apparaît pour des valeurs du taux d'humidité différentes selon la composition du gel : le changement de courbure s'opère vers  $W/W_0 = 0.4$  pour  $R/C = 500$ , vers  $W/W_0 = 0.15$  pour  $R/C = 300$ , et n'est pas facilement détectable pour  $R/C = 1000$  (entre 0.3 et 0.5). À nouveau, ces valeurs sont à mettre en relation avec l'apparition du palier dans les courbes de retrait. Le début du palier à volume constant dans

ces courbes (Fig. 3.7 et 3.8) correspond aux valeurs de transition entre les deux phases de décroissance pour  $R/C = 300$  et  $500$ , tandis que le retrait est très faible pour  $R/C = 1000$ . Les courbes finissent par se recouvrir vers  $W/W_0 = 0.2$  : la diffusion de l'eau dans les pores du matériau est à ce moment très semblable pour les différents  $R/C$ .

L'analyse texturale a montré que la texture d'un échantillon sec ne dépend pas des conditions de séchage. En parallèle, les courbes de retrait des échantillons d'une même série (avec le même rapport  $R/C$ ) sont complètement superposées, quelles que soient la température et la vitesse de l'air. La texture du matériau obtenu après séchage dépend donc exclusivement de la texture du gel humide, qui détermine également le taux de retrait, et la texture finale du matériau sec. En d'autres termes, le séchage convectif peut être accéléré sans dommage pour la texture poreuse en augmentant à la fois la température de séchage et la vitesse superficielle de l'air. Par contre, il existe un risque de rupture de la pièce lorsque le séchage est trop rapide par rapport à la texture du gel humide. Plus les pores du gel d'origine sont étroits, plus il faut ralentir le séchage si l'on veut éviter la fissuration. La monolithicité n'est évidemment pas toujours nécessaire pour l'application envisagée, et le temps de séchage peut alors être diminué entre 1 et 3 h selon le type de matériau. Si la monolithicité et des pores étroits sont requis ( $R/C = 300$ ), le séchage peut durer jusqu'à 20 h et plus. Il pourrait éventuellement être raccourci en adaptant les conditions de séchage en cours de traitement.

### 3.5 CONCLUSIONS

Le séchage convectif sous air de gels résorcinol-formaldéhyde conduit à l'obtention de matériaux organiques secs qui peuvent rester très poreux. Ces matériaux peuvent être pyrolysés pour synthétiser des carbones poreux de grande surface spécifique et de grand volume poreux, exactement comme dans le cas du séchage sous vide. Les avantages de ce type de séchage sont qu'il est peu coûteux, couramment utilisé en industrie, et qu'il peut être utilisé en continu dans un procédé à grande échelle.

Le retrait des gels résorcinol-formaldéhyde en cours de séchage est tout à fait isotrope. Les variables de séchage telles que la température et la vitesse superficielle de l'air n'ont aucune influence sur le retrait final du matériau, ni sur la texture. Le retrait et la texture obtenue après séchage sont complètement prédéfinis par les variables de synthèse du gel, et donc par la texture originelle du gel humide. Toutes les conditions de synthèse restant fixées, le taux de retrait est fixé également. Ce taux de retrait est d'autant plus élevé que le rapport  $R/C$  du gel est petit (pH élevé) : comme le rapport  $R/C$  définit essentiellement la taille des pores dans le gel humide, le taux de retrait est lié à la taille des pores du matériau, les tensions capillaires dues à l'interface gaz-liquide étant plus élevées dans les pores de petite taille.

L'analyse des courbes de Krischer (flux de matière,  $F$ , vs. taux d'humidité de l'échantillon,  $W/W_0$ ) montre que le séchage des gels comprend généralement une phase à flux constant correspondant à la période de retrait du gel au cours de laquelle la surface du matériau reste humide : le séchage est contrôlé par le transfert de matière externe, et la température de séchage ainsi que la vitesse superficielle de l'air ont toutes deux une influence sur le flux de solvant. Cette phase est peu perceptible dans le cas des échantillons produits à  $R/C = 1000$ . La phase à flux constant est suivie d'une phase de ralentissement qui débute

lorsque le gel cesse de se contracter et que le front d'évaporation pénètre à l'intérieur des pores du matériau : les limitations de transfert de matière intragranulaires finissent par prendre le pas sur le transfert externe, ce qui se manifeste par une modification de la courbure du graphique  $F$  vs.  $W/W_0$ . Après cette transition, seules les limitations intragranulaires existent encore, ce qui se traduit par une indépendance des courbes vis-à-vis de la vitesse superficielle de l'air.

La perte de masse finale est identique pour tous les échantillons préparés à même taux de dilution (65-68% pour  $D = 5.7$ ). Augmenter la température de séchage et la vitesse superficielle de l'air permet de diminuer le temps de séchage. Si la monolithicité est requise, la vitesse du séchage est néanmoins limitée, un procédé trop rapide menant à la fissuration des pièces. Il est possible de sécher un cylindre macroporeux de 2.8 cm de diamètre et de 1 cm de hauteur en un peu plus d'une heure à 160°C et avec une vitesse superficielle de l'air de 2 m/s. Par contre, le même cylindre présentant des petits mésopores ( $R/C = 300$ , taille des pores de l'ordre de 10 à 15 nm après séchage) requiert 20 h à 30°C et à 2 m/s si l'on veut éviter la fissuration du matériau. Il faut noter que les gels produits à  $R/C = 1000$  peuvent aussi subir une fissuration lors du séchage, mais que les fissures se referment avant la fin de celui-ci.

L'étude du séchage convectif des gels résorcinol-formaldéhyde permet d'envisager la mise au point d'un procédé de fabrication de matériaux carbonés poreux de texture contrôlée simple et d'un coût abordable. Ce procédé élimine les étapes les plus onéreuses des procédés généralement utilisés dans la littérature (les échanges de solvants, principalement), et peut être mené en continu à pression ambiante et dans une gamme de température raisonnable. On pourrait envisager de poursuivre immédiatement le séchage par l'étape de pyrolyse, voire de combiner les deux traitements de manière à optimiser la synthèse des matériaux carbonés. Il serait également intéressant de poursuivre l'étude en examinant l'influence du taux d'humidité de l'air de séchage sur le procédé, notamment en matière de fissuration dans le cadre de la fabrication de pièces de grande taille par moulage.

## REMERCIEMENTS

Les mesures présentées dans ce chapitre ont été réalisées par M<sup>elle</sup> Françoise Sabatier, dans le cadre de son travail de fin d'études en vue de l'obtention du grade d'Ingénieur civil chimiste (2005) [17]. Ce travail a été mené en collaboration avec M<sup>me</sup> Angélique Léonard, Docteur en Sciences appliquées, du Laboratoire de Génie chimique (service du Professeur Michel Crine). Je tiens à les remercier pour leur aide précieuse dans l'étude du comportement des gels organiques soumis au séchage convectif.

## RÉFÉRENCES

- [1] R.W. Pekala. Low density resorcinol-formaldehyde aerogels. US Patent 4997804, 1991.
- [2] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv. Mater.* 15 (2003) 101.
- [3] R. Kocklenberg, B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J.-P. Pirard, R. Sobry, G. Van den Bossche. Texture control of freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels. *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 8.



- 
- [4] S.T. Mayer, J.L. Kaschmitter, R.W. Pekala. Method of low pressure and/or evaporative drying of aerogel. US Patent 5420168, WO 9422943, 1993.
- [5] J.-P. Pirard, R. Pirard, N. Job. Porous carbon material. Patent WO 03/026048 A1, 2003.
- [6] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon* 42 (2004) 619.
- [7] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, F. Béguin, J.-P. Pirard. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon* 43 (2005) 2481.
- [8] A. Léonard. Étude du séchage convectif de boues de station d'épuration. Suivi de la texture par microtomographie à rayons X. Thèse de doctorat, Université de Liège, Faculté des Sciences appliquées, 2003.
- [9] A. Léonard, S. Blacher, P. Marchot, M. Crine. Use of X-ray microtomography to follow the convective heat drying of wastewater sludges. *Drying Technol.* 20 (2002) 1053.
- [10] A. Léonard, S. Blacher, P. Marchot, J.-P. Pirard, M. Crine. Image analysis of X-ray microtomograms of soft materials during convective drying. *J. Microscopy* 212 (2003) 197.
- [11] A.J. Lecloux. Texture of catalysts. *In*: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis: Science and Technology*, vol. 2, Springer, Berlin, 1981, p. 171.
- [12] C. Alié, R. Pirard, A.J. Lecloux, J.-P. Pirard. Preparation of low density xerogels through additives to TEOS-based alcogels. *J. Non-Cryst. Solids* 246 (1999) 216.
- [13] E.W. Washburn. Note on a method of determining distribution of pore sizes in a porous material. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 7 (1921) 115.
- [14] R. Pirard, S. Blacher, F. Brouers, J.P. Pirard. Interpretation of mercury porosimetry applied to aerogels. *J. Mater. Res.* 10 (1995) 2114.
- [15] R. Pirard, B. Heinrichs, J.-P. Pirard. Mercury porosimetry applied to low density xerogels. *In*: B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (Eds.), *Characterization of Porous Solids IV*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, p. 460.
- [16] C.J. Geankopolis. *Transport processes and unit operations*. Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, New-Jersey, 1993.
- [17] F. Sabatier. Contribution à l'étude du séchage convectif des xérogels organiques formaldéhyde-résorcinol : influence des conditions opératoires sur la texture poreuse et sur la fissuration. Travail de fin d'études en vue de l'obtention du grade d'ingénieur civil chimiste, Université de Liège, Faculté des Sciences appliquées, 2005.



## Chapitre 4

# Optimisation de la synthèse des xérogels organiques produits par séchage convectif

---

Des matériaux carbonés très poreux peuvent être obtenus par séchage convectif et pyrolyse de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde à condition de choisir correctement le pH et le taux de dilution de la solution de précurseurs. La température et la durée de vieillissement ont jusqu'ici été fixées de manière arbitraire et peuvent être optimisées dans le but de simplifier la synthèse du point de vue de la durée totale du procédé. Ce chapitre va permettre de répondre aux questions suivantes :

*Peut-on raccourcir la durée de l'étape de synthèse du gel en augmentant la température de gélification-vieillessement ? Selon la température choisie, quelle est la durée minimale de vieillissement requise pour atteindre la stabilisation de la texture du xérogel obtenu après séchage convectif sous air ? Quel est l'impact d'une modification de la température de synthèse ou de la durée du vieillissement sur la texture du xérogel organique et sur la durée du procédé de séchage ?*

Cette étude a été publiée dans *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 24.

### **RÉSUMÉ**

Des gels résorcinol-formaldéhyde ont été synthétisés à 50, 70 et 90°C et pour trois valeurs différentes du rapport Résorcinol/Carbonate de sodium (500, 1000 et 2000). L'effet sur la texture poreuse des gels secs de la température de synthèse et de vieillissement, ainsi que celui de la durée du vieillissement, a été étudié pour les trois valeurs de  $R/C$  choisies afin d'optimiser les conditions de synthèse. Le séchage convectif sous air a été utilisé pour éliminer le solvant. La durée du procédé de séchage a été examinée en fonction des conditions de synthèse et de vieillissement. La durée de vieillissement n'a plus aucune influence sur la taille des pores et sur le volume poreux à partir du moment où la réaction de polymérisation atteint son terme, ce qui nécessite de 24 à 48 h à 70°C, selon le rapport  $R/C$ , et moins de 24 h à 90°C. L'étape de synthèse-vieillessement peut être raccourcie en augmentant la température de synthèse. Néanmoins, la taille des pores tend alors à diminuer, particulièrement lorsque  $R/C$  est élevé, mais cet effet peut être aisément compensé en augmentant la valeur du rapport  $R/C$ . De plus, des bulles apparaissent souvent dans le gel pour des températures de synthèse trop élevées, ce qui limite cette variable à 70°C dans le cas de la fabrication de pièces monolithiques de grandes dimensions. Le processus de séchage est plus lent lorsque la taille des pores diminue : pour un séchage opéré à 70°C et avec une vitesse superficielle de l'air de 2 m/s, l'élimination de 90% du solvant requiert 1 h de séchage lorsque la taille des pores est de 400-600 nm, 2.5 h pour des pores de 50 nm et 3 h lorsque la

taille des pores est de 15-20 nm. La durée du séchage n'excède jamais 8 h et pourrait être raccourcie en augmentant la température à la fin du traitement.

#### 4.1 INTRODUCTION

Les gels résorcinol-formaldéhyde ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis les premières études de Pekala [1, 2]. En particulier, les carbones poreux obtenus par séchage et pyrolyse de ces gels sont prometteurs pour de nombreuses applications. Les grandes surfaces spécifiques et la structure carbonée conductrice obtenues font de ces matériaux des candidats intéressants à l'élaboration d'électrodes pour supercapacités, batteries ou piles à combustible [3-5]; les faibles conductivités thermiques observées sont intéressantes dans le cadre du développement d'isolants thermiques; le contrôle aisé de la texture poreuse des matériaux carbonés constitue un grand avantage dans les domaines de la catalyse hétérogène et de l'adsorption [6-8]. Cependant, le procédé de synthèse originel développé par Pekala est long et difficile à mettre en oeuvre à grande échelle. En effet, la synthèse des matériaux organiques comprend un vieillissement des gels aqueux d'une durée de sept jours, un lavage à l'acide afin de compléter l'étape de polymérisation, des échanges de solvants (eau-acétone, puis acétone-CO<sub>2</sub>), et finalement un séchage sous conditions supercritiques à haute pression dans un autoclave. Il est évident qu'aucun procédé industriel ne pourra être développé sur base de cette méthode. C'est pourquoi les recherches actuelles tendent à simplifier le procédé.

La partie la plus compliquée du procédé originel est l'étape de séchage, en raison des échanges de solvants et de la nature discontinue du séchage dans des conditions supercritiques. Certaines études ont donc tenté de la simplifier. Les gels peuvent être directement synthétisés dans l'acétone [9] ou d'autres solvants de manière à contourner l'étape d'échange, mais comme de l'eau est produite pendant la réaction de polymérisation, les tensions de surface ne sont pas complètement évitées pendant le séchage supercritique, ce qui peut conduire au retrait du matériau. La lyophilisation a été envisagée comme alternative au séchage supercritique [10-12], mais la texture poreuse obtenue est souvent hétérogène, en particulier dans le cas des matériaux de faible densité, et la monolithicité ne peut être facilement conservée. Quelques études se sont tournées vers le séchage subcritique effectué sur des gels résorcinol-formaldéhyde après échange de solvants (eau-acétone) de manière à minimiser le retrait dû aux tensions de surface [13-15]. Enfin, il a été démontré que de grands volumes poreux peuvent être obtenus par séchage des gels aqueux par évaporation directe du solvant, sans le moindre prétraitement, à condition que les variables de synthèse soient correctement choisies (chapitres 1 et 2; [16-18]). En effet, il est possible de contrôler finement la texture poreuse du matériau, la variable-clé permettant ce contrôle étant le pH de la solution de précurseurs. De plus, le séchage convectif sous air, procédé utilisé communément en industrie, s'est avéré efficace pour la préparation de monolithes organiques qui peuvent ensuite être pyrolysés pour produire des pièces de carbone poreux (chapitre 3; [19]) : aucun échange de solvants n'est nécessaire, le procédé peut être mené en continu, et la durée du séchage est ramenée à quelques heures, ce qui est beaucoup plus court que dans le cas de toute autre méthode utilisée lors des travaux antérieurs.

Parallèlement aux conditions de séchage, la synthèse des gels aqueux de départ demande encore une optimisation. Dans de nombreuses études, la température de gélification est fixée à 85°C, selon les travaux de Pekala, et la durée de vieillissement est choisie a priori entre

72 h et une semaine selon les cas. Ces conditions varient d'une étude à l'autre, mais peu d'articles publiés dans la littérature ont pour but d'améliorer l'étape de synthèse du point de vue de la productivité. Très récemment, Wiener *et al.* [20] ont montré que, en choisissant un rapport Résorcinol/Carbonate de sodium,  $R/C$ , compris entre 1000 et 3000 et un taux de dilution de l'ordre de 5 à 10, la synthèse de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde peut être ramenée à 24 h en chauffant la solution de précurseurs directement à 90°C (période de vieillissement comprise). Dans ces conditions, la taille des nodules de polymère décroît légèrement par rapport au matériau de référence. Ce dernier est obtenu après une étape de gélification et de vieillissement composée de trois séquences : une journée à 22°C, une journée à 50°C et une journée à 90°C. La diminution de la taille des pores avec l'augmentation de température peut être compensée en augmentant le rapport  $R/C$  de la solution de précurseurs. Cette étude a été effectuée principalement sur des gels séchés par évaporation après échange de solvants eau-acétone.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'effet de la température de gélification et de la durée de vieillissement sur la texture poreuse des xérogels organiques produits par séchage convectif sous air de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde. Cette étude s'inscrit dans le cadre de la simplification de la méthode de synthèse des xérogels de carbone de manière à développer un procédé complet concevable à l'échelle industrielle. Des gels résorcinol-formaldéhyde monolithiques ont été synthétisés en utilisant trois valeurs du rapport Résorcinol/Carbonate de sodium. Ces gels ont été directement séchés, sans aucun prétraitement, par le procédé convectif sous air après différentes durées de vieillissement. L'expérience a été répétée pour trois températures de gélification-vieillessement. Notons que, dans cette partie du travail, les étapes de gélification et de vieillissement sont réunies en une seule opération, effectuée à température constante. C'est pourquoi le terme 'gélification-vieillessement' est utilisé. La durée de séchage requise a également été étudiée en fonction de la texture poreuse.

## 4.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 4.2.1 Synthèse et séchage des gels

Les gels organiques aqueux ont été préparés par polycondensation du résorcinol avec le formaldéhyde dans l'eau. Le rapport molaire Résorcinol/Formaldéhyde,  $R/F$ , et le taux de dilution,  $D$  (c'est-à-dire le rapport molaire solvants/résorcinol+formaldéhyde), ont été fixés respectivement à 0.5 et 5.7. La quantité de solvant entrant dans le calcul du taux de dilution tient compte à la fois de l'eau ajoutée, de l'eau contenue dans la solution de formaldéhyde (37% en poids de formaldéhyde), mais aussi du méthanol ajouté à cette solution (10-15% en poids) pour stabiliser le formaldéhyde et empêcher sa polymérisation pendant le stockage. En l'absence de tout retrait durant le séchage, un taux de dilution  $D = 5.7$  conduirait à un matériau sec présentant une masse spécifique globale de 0.35 g/cm<sup>3</sup>, et un volume poreux proche de 2.2 cm<sup>3</sup>/g [18]. Au chapitre 1, la texture du gel avait été fixée en ajustant le pH initial de la solution de précurseurs avec du NaOH, le pH étant mesuré au pH-mètre à température ambiante avant la mise à l'étuve de la solution. Cependant, le temps nécessaire à la mise à température de la solution dépend de la température choisie, de la taille de l'échantillon et des caractéristiques thermiques de l'étuve. Comme l'un des objectifs de cette partie du travail est d'étudier l'influence de la température de synthèse sur la texture poreuse des matériaux, cette procédure a été modifiée afin d'éliminer toute variation incontrôlée des

conditions opératoires : les gradients de température et l'inertie thermique de l'étuve en font partie. La méthode de synthèse retenue est donc celle décrite au chapitre 3 pour la synthèse de gels monolithiques cylindriques.

9.91 g de résorcinol (Vel, 99%) et le carbonate de sodium (UCB, 99.5%) ont d'abord été dissous dans 18.8 ml d'eau sous agitation. Le rapport molaire Résorcinol/Carbonate de sodium,  $R/C$ , a été choisi égal à 500, 1000 ou 2000. Les solutions résultantes, ainsi que la solution de formaldéhyde, ont ensuite été placées dans un bain thermostatique à la température de gélification désirée (50°C, 70°C ou 90°C). Après stabilisation de la température, 13.5 ml de formaldéhyde ont été ajoutés à la première solution. Ensuite, le mélange final a été versé par fractions de 6 ml dans quatre moules en verre cylindriques (diamètre intérieur = 28 mm). Un second moule cylindrique, légèrement plus étroit, a été introduit dans le premier de manière à ce que la surface de la solution ne soit pas en contact avec l'air. Toute évaporation du solvant a été évitée en couvrant l'extrémité des moules d'un film de paraffine. Les échantillons ont ensuite été replacés dans le bain thermostatique jusqu'à leur gélification. Cette procédure a pour seul but d'éliminer les variations indésirables des conditions de synthèse dues aux gradients de température au sein des échantillons dans le cadre de cette étude et n'est évidemment pas nécessaire dans le cas d'un procédé industriel standardisé.

Le temps de gel a été observé visuellement. Après gélification, un des échantillons a été retiré du bain. Les trois autres ont été maintenus à la température choisie pendant 24, 48 ou 72 h supplémentaires. Immédiatement après la période de vieillissement, chaque échantillon a été retiré du bain thermostatique et séché sans traitement préalable dans un microsécheur convectif classique [21], sous air à humidité ambiante, à 70°C et avec une vitesse superficielle de l'air de 2 m/s. Pendant toute la durée de l'étude, l'humidité de l'air est restée proche de  $0.007 \text{ kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{air sec}}$ . Étant donné la température de séchage choisie, les variations journalières du taux d'humidité de l'air peuvent être considérées comme négligeables. L'installation utilisée est la même que celle décrite au chapitre précédent (§ 3.2.2) : le microsécheur convectif est équipé d'un système de pesée qui enregistre la masse de l'échantillon toutes les 10 s jusqu'à stabilisation. Le séchage est considéré comme terminé lorsque la masse de l'échantillon est constante. À partir des données obtenues, on peut calculer la vitesse de séchage ( $\text{kg}_{\text{eau}}/\text{s}$ ), ou encore le flux de séchage ( $\text{kg}_{\text{eau}}/(\text{m}^2.\text{s})$ ) lorsque l'évolution de la surface externe de l'échantillon pendant le séchage et le retrait est connue [19]. Comme la variation des dimensions des gels n'a pas été mesurée dans cette partie du travail, l'étude se limitera à l'analyse de la vitesse de séchage en fonction du taux d'humidité de l'échantillon,  $W$  ( $\text{kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{matière sèche}}$ ).

#### 4.2.2 Caractérisation des échantillons

La texture poreuse des échantillons a été caractérisée par l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, déterminées à 77 K à l'aide d'un Sorptomatic Carlo Erba 1900. L'analyse des isothermes a été effectuée selon la méthode proposée par Lecloux [22] et a fourni la surface spécifique BET,  $S_{\text{BET}}$ , le volume des micropores calculé par l'équation de Dubinin-Radushkevich,  $V_{\text{DUB}}$ , et le volume poreux déterminé à partir de la quantité d'azote adsorbé à saturation,  $V_{\text{p}}$ . Avant l'adsorption d'azote, les échantillons ont été dégazés pendant 16 h à température ambiante et sous un vide de  $10^{-3}$  Pa. Les conditions de séchage convectif sous air étant moins sévères que dans le cas d'un traitement sous vide, il est possible que la totalité de l'eau ne soit pas évacuée, et le dégazage peut conduire à une perte

de masse supplémentaire. Généralement, le matériau perd encore 5 à 10% de masse lors du dégazage. La masse des échantillons, donnée nécessaire au calcul de la surface spécifique et du volume poreux, a donc été déterminée après dégazage et mesure d'adsorption-désorption d'azote. La porosimétrie au mercure, effectuée entre 0.01 et 200 MPa avec un porosimètre Thermofinnigan Pascal 140, a permis de déterminer le volume poreux correspondant aux pores de taille supérieure à 7.5 nm. Comme aux chapitres précédents, le volume de vide total,  $V_v$ , a été calculé en combinant l'adsorption d'azote et la porosimétrie au mercure [23] :

$$V_v = V_{DUB} + V_{cum < 7.5nm} + V_{Hg} \quad (4.1)$$

où  $V_{DUB}$  prend en compte les pores de taille inférieure à 2 nm,  $V_{Hg}$  est le volume spécifique mesuré par porosimétrie au mercure (pores de taille supérieure à 7.5 nm), et  $V_{cum < 7.5nm}$  est le volume cumulé des pores de taille comprise entre 2 et 7.5 nm déterminé par la théorie de Broekhoff-de Boer [22]. Pour les échantillons ne contenant que des micropores et des mésopores, et dont l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote présente un plateau à la saturation, l'adsorption d'azote est suffisante pour déterminer le volume poreux total :  $V_v$  et  $V_p$  sont égaux.

Dans le cas de matériaux mésoporeux, la taille maximale des pores,  $d_{p,max}$ , c'est-à-dire la limite de diamètre en dessous de laquelle les pores représentent 95% du volume poreux total, a été déduite des courbes de distribution de la taille des pores calculées par la méthode de Broekhoff-de Boer en supposant une géométrie de type cylindre ouvert. Dans le cas des matériaux macroporeux, la distribution de la taille des pores doit être déduite des mesures de porosimétrie au mercure. Lorsque seule l'intrusion du mercure dans la texture poreuse a lieu, la distribution de la taille des pores a été calculée par la loi de Washburn [24]. Néanmoins, l'échantillon peut également répondre à une pression croissante de mercure par de l'écrasement : dans ce cas, la loi de Washburn ne peut être utilisée. Comme indiqué précédemment (chapitre 1), la théorie de l'effondrement, développée par Pirard *et al.* [25] n'est pas applicable non plus car le mécanisme d'écrasement ne correspond pas aux hypothèses de l'effondrement. Bien que la distribution de la taille des pores ne puisse actuellement être calculée de manière pertinente, les courbes de porosimétrie au mercure peuvent être comparées les unes aux autres de manière à détecter des similarités et des différences entre les échantillons. Une comparaison qualitative des courbes peut aussi fournir une estimation de l'ordre de grandeur des pores. Notons que le volume poreux mesuré par porosimétrie au mercure,  $V_{Hg}$ , correspond bien au volume des pores d'un diamètre supérieur à 7.5 nm, quel que soit le mécanisme.

### 4.2.3 Nomenclature des échantillons

Pour cette partie du travail, les échantillons sont dénommés comme suit : la lettre 'X' (pour 'xérogel') est suivie de la valeur du rapport  $R/C$  et de la température de gélification-vieillessement. Afin de pouvoir faire la distinction entre des échantillons obtenus après différentes périodes de vieillessement, la durée de celui-ci est ajoutée à la fin. Par exemple, X-1000-70 se rapporte à la série d'échantillons préparés avec un rapport molaire Résorcino/Carbonate de sodium,  $R/C$ , égal à 1000 et à la température de 70°C; l'échantillon particulier X-1000-70-48, appartenant à cette série, a été laissé dans le bain thermostatique pendant 48 h après gélification avant d'être soumis au séchage.

## 4.3 RÉSULTATS

### 4.3.1 Cinétique de séchage : effet de la durée du vieillissement

Le Tableau 4.1 présente le temps de gel,  $t_g$ , observé pour chaque échantillon et la perte de masse totale,  $\Delta m$ , obtenue après stabilisation de la masse. Certains échantillons séchés directement après gélification ont éclaté durant le séchage; il n'a donc pas été possible de suivre le processus de séchage jusqu'à l'évacuation complète du solvant. Le temps de gel diminue lorsque la température de synthèse et  $R/C$  augmentent. L'intervalle de variation de  $t_g$  est très étendu : de 10 min pour les échantillons de la série X-500-90 à 570 min dans le cas de X-2000-50. La variation de masse est très similaire pour tous les échantillons (environ 70%), quels que soient la valeur de  $R/C$ , la température de synthèse et la durée de vieillissement, à l'exception des échantillons séchés directement après gélification. Cinq échantillons sur les sept séchés immédiatement après la prise du gel ont éclaté pendant le séchage : aucun gel préparé avec  $R/C = 500$  n'a pu être séché sans dommage dans les conditions choisies, et lorsque  $R/C = 1000$ , les deux échantillons synthétisés à 50 et 70°C se sont brisés avant la fin du traitement. Les quatre autres sont restés monolithiques, mais le séchage est si lent que la mesure a été interrompue après 15 h sans atteindre une stabilisation complète de la masse : la perte de masse de ces échantillons varie de 52.3% (X-1000-90) à 62.2% (X-2000-70) au lieu d'atteindre 70%.

Les courbes de séchage, c'est-à-dire l'évolution de la masse avec le temps, des échantillons synthétisés avec  $R/C = 1000$  et à deux températures différentes sont présentées aux Figs. 4.1a (50°C) et 4.1b (90°C) en fonction de la durée de vieillissement. Pour ces deux séries, les courbes de séchage des échantillons traités après 24, 48 et 72 h de vieillissement sont très similaires. Les échantillons atteignent la stabilisation de la masse après environ 6 h, quelle que soit la durée du vieillissement, lorsque l'échantillon est laissé dans le bain thermostatique au moins 24 h. Dans le cas de X-1000-50-0, le monolithe se brise avant la fin (Fig. 4.1a, point A) et la courbe de séchage ne peut plus être enregistrée au-delà de ce point. L'échantillon X-1000-90-0 n'a pas éclaté (Fig. 4.1b), mais la masse n'atteint pas la stabilisation après 15 h de séchage. Des résultats très similaires ont été obtenus avec  $R/C = 500$  et  $R/C = 2000$  : la durée du vieillissement n'influe pas sur l'allure de la courbe de séchage. D'une manière générale, pour les échantillons séchés après au moins 24 h de vieillissement, le processus de séchage est très rapide au début : en 2 h de traitement, l'échantillon perd environ 90% de sa masse initiale. Puis le séchage ralentit assez brusquement et se termine après 6 à 8 h. Les échantillons préparés à la même température et avec le même rapport  $R/C$  donnent lieu à des courbes de séchage très semblables. Tous les matériaux présentent la même perte de masse finale (70% environ, Tableau 4.1), quelle que soit la valeur de  $R/C$ . Par contre, le comportement des échantillons séchés directement après gélification est complètement différent : la courbe ralentit après une perte de masse beaucoup plus réduite (20-30%), puis le séchage continue très lentement. Les gels traités directement après gélification sont difficiles à sécher et peuvent se briser, surtout lorsque  $R/C$  et la température de synthèse sont tous deux peu élevés (Tableau 4.1).



Tableau 4.1. Temps de gel et pertes de masse

Échantillon	$t_g$ (min)	$\Delta m (t_g+0h)$ (%)	$\Delta m (t_g+24h)$ (%)	$\Delta m (t_g+48h)$ (%)	$\Delta m (t_g+72h)$ (%)
X-500-50	275	- <sup>a</sup>	67.3	68.4	70.1
X-500-70	50	- <sup>a</sup>	70.3	69.9	69.8
X-500-90	10	- <sup>a</sup>	70.1	67.6	68.0
X-1000-50	365	- <sup>a</sup>	67.4	69.1	68.5
X-1000-70	80	- <sup>a</sup>	69.8	69.8	69.3
X-1000-90	15	52.3 <sup>b</sup>	69.1	66.0	68.8
X-2000-50	570	54.4 <sup>b</sup>	70.7	71.3	70.3
X-2000-70	150	62.2 <sup>b</sup>	69.6	69.6	69.9
X-2000-90	22	60.2 <sup>b</sup>	70.4	69.6	68.6

$\Delta m (t_g+Xh)$  : perte de masse lorsque l'échantillon est laissé X h dans le bain thermostatique après gélification.

Notes : -<sup>a</sup> non mesurable à cause de l'éclatement de l'échantillon pendant le séchage; -<sup>b</sup> masse encore non stabilisée après 15 h.

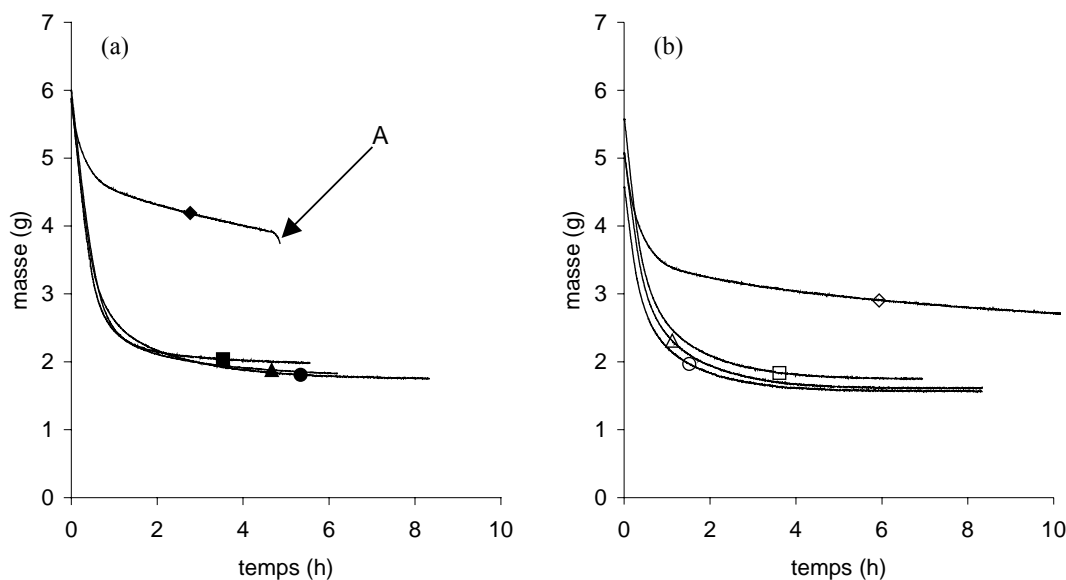


Fig. 4.1. Courbes de séchage des échantillons synthétisés avec  $R/C = 1000$ , (a) à  $50^\circ\text{C}$  et (b) à  $90^\circ\text{C}$ . (◆) X-1000-50-0; (■) X-1000-50-24; (▲) X-1000-50-48; (●) X-1000-50-72; (◇) X-1000-90-0; (□) X-1000-90-24; (△) X-1000-90-48; (○) X-1000-90-72. A : point de rupture de l'échantillon X-1000-50-0.

La Fig. 4.2a montre l'influence de la température de synthèse sur la courbe de séchage pour les échantillons obtenus avec  $R/C = 1000$  après 24 h de vieillissement. Les résultats indiquent que modifier la température de synthèse dans l'intervalle choisi ne modifie pas beaucoup la courbe de séchage. Les courbes obtenues pour les échantillons X-1000-70-24 et X-1000-90-24 sont presque superposées; celle de l'échantillon X-1000-50-24 ralentit de manière un peu plus abrupte après 1 h de séchage et la masse continue à diminuer lentement jusqu'à environ 6 h de traitement. La différence avec les autres courbes est néanmoins très

faible. Les échantillons produits avec  $R/C = 500$  ont un comportement similaire lorsqu'ils sont soumis au séchage, et leurs courbes de séchage ne sont donc pas présentées. Généralement, les matériaux synthétisés à  $50^\circ\text{C}$  sont un peu plus difficiles à sécher complètement, le séchage ralentissant plus tôt que dans le cas des gels synthétisés à plus haute température. À  $R/C = 2000$ , et après 24 h de vieillissement (Fig. 4.2b), les observations sont un peu différentes : les courbes obtenues pour les échantillons synthétisés à  $50^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$  ralentissent avant celle obtenue à  $70^\circ\text{C}$ . Les résultats sont identiques, quelle que soit la durée du vieillissement.

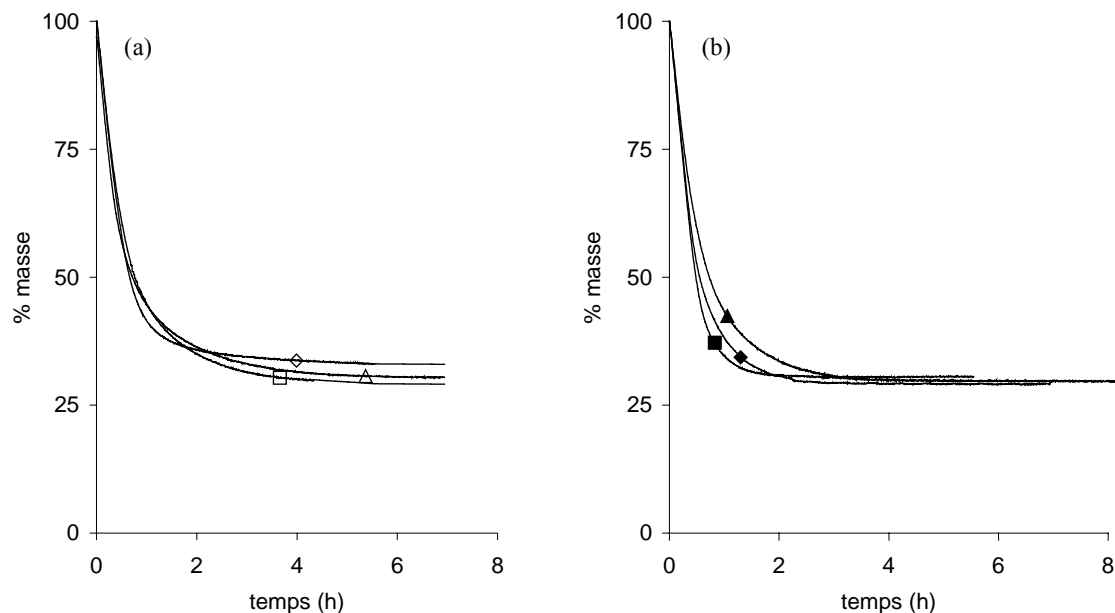


Fig. 4.2. Influence de la température de synthèse sur les courbes de séchage des échantillons après 24 h de vieillissement préparés (a) à  $R/C = 1000$  et (b) à  $R/C = 2000$ . ( $\diamond$ ) X-1000-50-24; ( $\square$ ) X-1000-70-24; ( $\triangle$ ) X-1000-90-24; ( $\blacklozenge$ ) X-2000-50-24; ( $\blacksquare$ ) X-2000-70-24; ( $\blacktriangle$ ) X-2000-90-24.

L'effet de la variable  $R/C$  est présentée aux Figs. 4.3a et 4.3b. Contrairement à la température de synthèse et à la durée du vieillissement, le rapport  $R/C$  a une influence considérable sur le processus de séchage : en effet, à mesure que  $R/C$  augmente, le temps nécessaire au traitement de séchage diminue d'environ 7 h (X-500-70-72) à moins de 3 h (X-2000-70-72) (Fig. 4.3a). Les courbes de séchage se superposent au début du procédé (entre 0 et 1 h), puis toutes les courbes montrent un ralentissement du séchage d'autant plus abrupt que  $R/C$  est élevé. Les cinétiques de séchage, c'est-à-dire la vitesse de séchage en fonction de l'humidité du matériau exprimée sur base sèche,  $W$  ( $\text{kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{matière sèche}}$ ), sont présentées à la Fig. 4.3b. Une longue phase à vitesse de séchage constante est observée lorsque  $R/C = 2000$  (jusqu'à  $W \cong 1 \text{ kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{matière sèche}}$ ), tandis que la vitesse de séchage diminue continûment lorsque  $R/C = 500$ . Un plateau très court apparaît pour  $R/C = 1000$ . L'influence de  $R/C$  est la même quelles que soient la température de synthèse et la durée de vieillissement choisies.

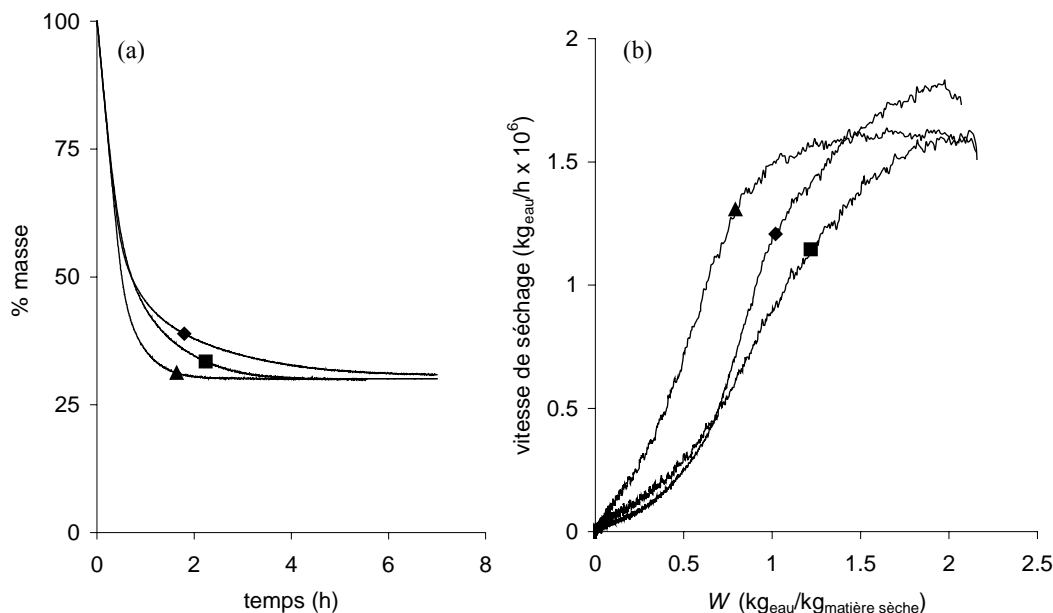


Fig. 4.3. Influence du rapport  $R/C$  sur les courbes de séchage. Échantillons X-500-70-72 (◆), X-1000-70-72 (■) et X-2000-70-72 (▲). (a) Résultats bruts et (b) vitesse de séchage en fonction du taux d'humidité du matériau.

D'une manière générale, le temps requis pour éliminer 90% du solvant n'excède jamais 2.5 h pour l'intervalle de valeurs de  $R/C$  choisi dans cette étude lorsque la période de vieillissement est de 24 h au moins. L'évacuation des 10% restants peut être longue : jusqu'à 6 heures supplémentaires pour les échantillons synthétisés à bas  $R/C$ . Néanmoins, ce procédé est beaucoup plus rapide que n'importe quelle autre méthode décrite précédemment dans la littérature.

### 4.3.2 Analyse de la texture poreuse des matériaux

Les paramètres texturaux de tous les matériaux secs sont rassemblés au Tableau 4.2. Tous les échantillons contiennent des micropores, bien que le volume y correspondant,  $V_{DUB}$ , ne dépasse jamais  $0.17 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Après séchage, les matériaux organiques peuvent être mésoporeux ou macroporeux. La dernière colonne du Tableau 4.2 donne la taille maximale des pores,  $d_{p,max}$ , lorsque celle-ci peut être déterminée, c'est-à-dire lorsque l'échantillon est mésoporeux (méthode de Broekhoff-de Boer), ou lorsqu'il subit une intrusion pure lors de la porosimétrie au mercure (application de la loi de Washburn). Dans les autres cas (écrasement pur ou écrasement suivi d'intrusion), les valeurs sont approximatives et c'est un intervalle de tailles de pores qui se trouve mentionné.

Tableau 4.2. Caractérisation de la texture poreuse des gels secs

Échantillon	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{DUB}}$	$V_{\text{p}}$	$V_{\text{Hg}}$	$V_{\text{v}}$	$d_{\text{p,max}}$
	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	(nm)
	$\pm 5$	$\pm 0.01$	$\pm 0.05$	$\pm 0.05$	$\pm 0.1$	$\pm 1$
X-500-50-0	110	0.05	0.11	- <sup>a</sup>	0.11 <sup>b</sup>	10
X-500-50-24	110	0.04	0.23	- <sup>a</sup>	0.23 <sup>b</sup>	14
X-500-50-48	125	0.06	0.27	- <sup>a</sup>	0.37 <sup>b</sup>	13
X-500-50-72	200	0.09	0.40	- <sup>a</sup>	0.40 <sup>b</sup>	15
X-500-70-0	245	0.11	0.57	0.40	0.6	17
X-500-70-24	295	0.13	0.66	0.53	0.8	18
X-500-70-48	285	0.14	0.86	0.66	0.9	21
X-500-70-72	325	0.15	0.87	0.70	0.9	22
X-500-90-0	210	0.09	0.63	- <sup>a</sup>	0.63 <sup>b</sup>	17
X-500-90-24	300	0.14	0.97	- <sup>a</sup>	0.97 <sup>b</sup>	24
X-500-90-48	370	0.17	0.96	- <sup>a</sup>	0.96 <sup>b</sup>	24
X-500-90-72	375	0.17	1.03	- <sup>a</sup>	1.03 <sup>b</sup>	26
X-1000-50-0	155	0.07	0.37	- <sup>a</sup>	0.37 <sup>b</sup>	17
X-1000-50-24	115	0.06	0.27	- <sup>a</sup>	0.27 <sup>b</sup>	18
X-1000-50-48	195	0.09	0.49	- <sup>a</sup>	0.49 <sup>b</sup>	23
X-1000-50-72	200	0.09	0.66	- <sup>a</sup>	0.66 <sup>b</sup>	27
X-1000-70-0	145	0.07	0.70	0.62	0.7	50-80 <sup>c</sup>
X-1000-70-24	160	0.07	0.90	1.67	1.7	50-80 <sup>c</sup>
X-1000-70-48	150	0.07	1.00	1.49	1.6	50-80 <sup>c</sup>
X-1000-70-72	195	0.09	1.23	1.46	1.6	50-80 <sup>c</sup>
X-1000-90-0	180	0.08	0.60	0.56	0.6	36
X-1000-90-24	275	0.13	1.23	1.18	1.2	44
X-1000-90-48	260	0.12	1.18	1.09	1.2	45
X-1000-90-72	275	0.13	1.23	1.06	1.2	40
X-2000-50-0	50	0.02	0.54	1.32	1.4	120-150 <sup>c</sup>
X-2000-50-24	75	0.03	0.69	1.29	1.4	180 <sup>d</sup>
X-2000-50-48	50	0.02	0.47	1.41	1.5	180 <sup>d</sup>
X-2000-50-72	75	0.03	0.44	1.32	1.4	170 <sup>d</sup>
X-2000-70-0	70	0.03	0.37	0.92	1.0	400 <sup>c</sup>
X-2000-70-24	25	0.01	0.41	1.39	1.4	600 <sup>c</sup>
X-2000-70-48	25	0.01	0.29	1.86	1.9	600 <sup>c</sup>
X-2000-70-72	30	0.01	0.30	1.98	2.0	600 <sup>c</sup>
X-2000-90-0	100	0.05	0.80	0.73	0.8	50-70 <sup>c</sup>
X-2000-90-24	195	0.06	0.70	1.99	2.0	60-80 <sup>c</sup>
X-2000-90-48	150	0.06	0.70	2.09	2.2	60-90 <sup>c</sup>
X-2000-90-72	130	0.06	0.67	1.99	2.1	80-120 <sup>c</sup>

Notes : -<sup>a</sup> non mesuré (échantillon micro-mésoporeux dont le volume poreux total est accessible par adsorption-désorption d'azote); -<sup>b</sup>  $\pm 0.05$  : comme  $V_{\text{v}} = V_{\text{p}}$  (échantillon mésoporeux), l'erreur est identique à celle considérée pour  $V_{\text{p}}$ ; -<sup>c</sup> non calculable avec précision à partir de la courbe de porosimétrie au mercure (échantillon macroporeux qui subit de l'écrasement pendant la mesure de porosimétrie au mercure); -<sup>d</sup>  $\pm 10$  nm, calculé par la loi de Washburn (intrusion pure).

La Fig. 4.4 montre l'évolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons synthétisés avec  $R/C = 1000$  à  $50^{\circ}\text{C}$  (Fig. 4.4a) et  $90^{\circ}\text{C}$  (Fig. 4.4b) en fonction de la durée du vieillissement. Afin que les courbes ne soient pas illisibles à cause de leur superposition, elles ont été décalées les unes des autres de  $150\text{ cm}^3/\text{g}$  : l'échelle de volume adsorbé correspond aux courbes des échantillons X-1000-50-0 et X-1000-90-0. Les isothermes sont presque superposées jusqu'à  $p/p_0 = 0.4$  lorsqu'elles ne sont pas décalées.

La Fig. 4.4a montre que les échantillons préparés à  $50^{\circ}\text{C}$  sont micro- et mésoporeux (combinaison d'une isotherme de type I avec une isotherme de type IV [22]), et que les mésopores se développent depuis  $t_{\text{gel}}$  (X-1000-50-0) jusqu'à  $t_{\text{gel}} + 72\text{ h}$  (X-1000-50-72); la structure mésoporeuse ne semble toutefois pas formée de manière définitive en dessous de 48 h de vieillissement, car l'hystérésis de l'échantillon X-1000-50-24 est moins développée que celle de X-1000-50-0. Comme la durée de l'étape de vieillissement n'a pas été prolongée jusqu'à ce que deux échantillons successifs conduisent à des isothermes identiques, il est possible que la réaction de polymérisation n'ait pas atteint son terme même pour l'échantillon X-1000-50-72. Le volume poreux total augmente un peu avec le temps, de  $0.37$  à  $0.66\text{ cm}^3/\text{g}$  (Tableau 4.2), ainsi que la taille des pores, de  $17$  à  $27\text{ nm}$  entre 0 et 72 h de vieillissement.

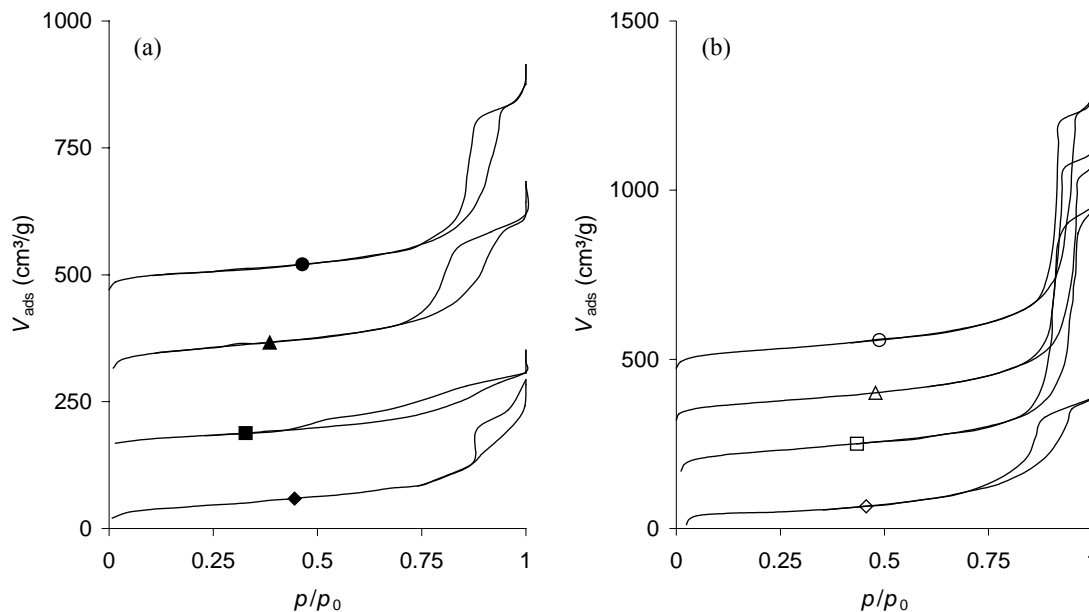


Fig. 4.4. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons synthétisés avec  $R/C = 1000$ , (a) à  $50^{\circ}\text{C}$  et (b) à  $90^{\circ}\text{C}$ . (◆) X-1000-50-0; (■) X-1000-50-24; (▲) X-1000-50-48; (●) X-1000-50-72; (◇) X-1000-90-0; (□) X-1000-90-24; (△) X-1000-90-48; (○) X-1000-90-72. Lorsqu'elles ne sont pas décalées, les isothermes sont presque superposées jusqu'à  $p/p_0 = 0.4$ .

La Fig. 4.4b montre les isothermes obtenues avec les gels préparés à  $90^{\circ}\text{C}$ . À nouveau, tous les échantillons sont micro- et mésoporeux, mais aucune évolution n'est remarquée entre 24 et 72 h de vieillissement : le volume poreux demeure stable après 24 h ( $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ ). Comme l'hystérésis est située dans le même intervalle de pressions relatives,  $p/p_0$ , pour ces trois échantillons, la taille maximale des pores change peu (de  $40$  à  $45\text{ nm}$ ). Cependant, l'échantillon obtenu directement après gélification est moins poreux, et la taille des pores est

un peu plus petite (X-1000-90-0 :  $V_v = 0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $d_{p,\text{max}} = 36 \text{ nm}$ ). À  $70^\circ\text{C}$ , des échantillons micro- et macroporeux ont été obtenus (Tableau 4.2). Le volume poreux total ne change plus après 24 h ( $1.6\text{-}1.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Les données obtenues par porosimétrie au mercure ne peuvent fournir que des informations qualitatives concernant l'effet du temps de vieillissement sur la taille des pores des échantillons obtenus à  $70^\circ\text{C}$  (Fig. 4.5a). De l'écrasement pur a lieu pour tous les matériaux et se produit à une pression plus élevée pour l'échantillon X-1000-70-0 : ceci indique soit que la taille des pores est plus petite que dans les autres xérogels, soit que la structure du polymère lui-même, encore non complètement formé, est plus résistante après séchage aux contraintes mécaniques. Comme tous les échantillons de la série sont macroporeux, l'adsorption-désorption d'azote ne permet pas de trancher entre ces deux hypothèses. Les autres courbes sont quasiment superposées, ce qui suggère que la taille des pores ne change plus après 24 h de vieillissement. Des comparaisons effectuées avec d'autres courbes de porosimétrie au mercure suggèrent que la taille des pores de ces matériaux devrait se situer entre 50 et 80 nm. Cet intervalle est néanmoins imprécis.

Pour les autres valeurs de  $R/C$ , les observations concernant la durée de vieillissement sont similaires. À  $R/C = 500$ , tous les échantillons sont à nouveau micro- et mésoporeux. La texture poreuse des matériaux synthétisés à  $50^\circ\text{C}$  évolue continûment jusqu'à 72 h de vieillissement, et aurait probablement continué à se modifier si les gels avaient été maintenus plus longtemps dans le bain thermostatique. Les échantillons préparés à  $70^\circ\text{C}$  se stabilisent après 48 h de vieillissement ( $V_v = 0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). À  $90^\circ\text{C}$ , le volume poreux est constant après 24 h (de  $0.97$  à  $1.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). La taille maximale des pores est plus petite à  $50^\circ\text{C}$  (de 10 à 15 nm au lieu de 17-26 nm à  $90^\circ\text{C}$ ) et augmente légèrement avec le temps de vieillissement, quelle que soit la température. L'évolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote est très similaire à celle observée pour les échantillons synthétisés à  $R/C = 1000$ , mais le volume poreux est inférieur, et la taille des pores est un peu plus petite. À  $R/C = 2000$ , tous les échantillons obtenus sont micro- et macroporeux (combinaison d'une isotherme de type I et d'une isotherme de type II [22]). Les gels secs préparés à  $50^\circ\text{C}$  ne montrent aucune évolution du volume poreux entre 0 et 72 h de vieillissement. La taille des pores n'a pu être calculée par la loi de Washburn pour l'échantillon X-2000-50-0 : le matériau s'écrase d'abord, puis de l'intrusion a lieu à environ 15 MPa. Des comparaisons avec d'autres données suggèrent que la taille des pores devrait se situer entre 120 et 150 nm pour cet échantillon. Cette valeur est un peu inférieure à celle obtenue après 24 à 72 h de vieillissement : comme ces matériaux ne subissent que de l'intrusion,  $d_{p,\text{max}}$  a été calculée par la loi de Washburn (170-180 nm). À  $70^\circ\text{C}$ , le volume poreux total,  $V_v$ , augmente continûment jusqu'à  $1.9\text{-}2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  (X-2000-70-48 et X-2000-70-72), valeur proche du volume poreux théoriquement obtenu pour des matériaux présentant un taux de dilution  $D = 5.7$  lorsqu'ils ne subissent aucun retrait durant le séchage ( $2.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  [18]). Par exemple, les courbes de porosimétrie au mercure des échantillons préparés à  $70^\circ\text{C}$  sont tracées à la Fig. 4.5b. Dans ce cas, de l'intrusion a lieu dans tous les matériaux et la théorie de Washburn est applicable. La taille des pores est beaucoup plus élevée que celle obtenue à plus basse température (400 à 600 nm au lieu de 120 à 180 nm à  $50^\circ\text{C}$ ). À  $90^\circ\text{C}$ ,  $V_v$  demeure pratiquement constant après 24 h de vieillissement ( $2.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  environ), et la taille des pores diminue à nouveau par rapport aux échantillons obtenus à  $70^\circ\text{C}$  (estimation : 60-120 nm).

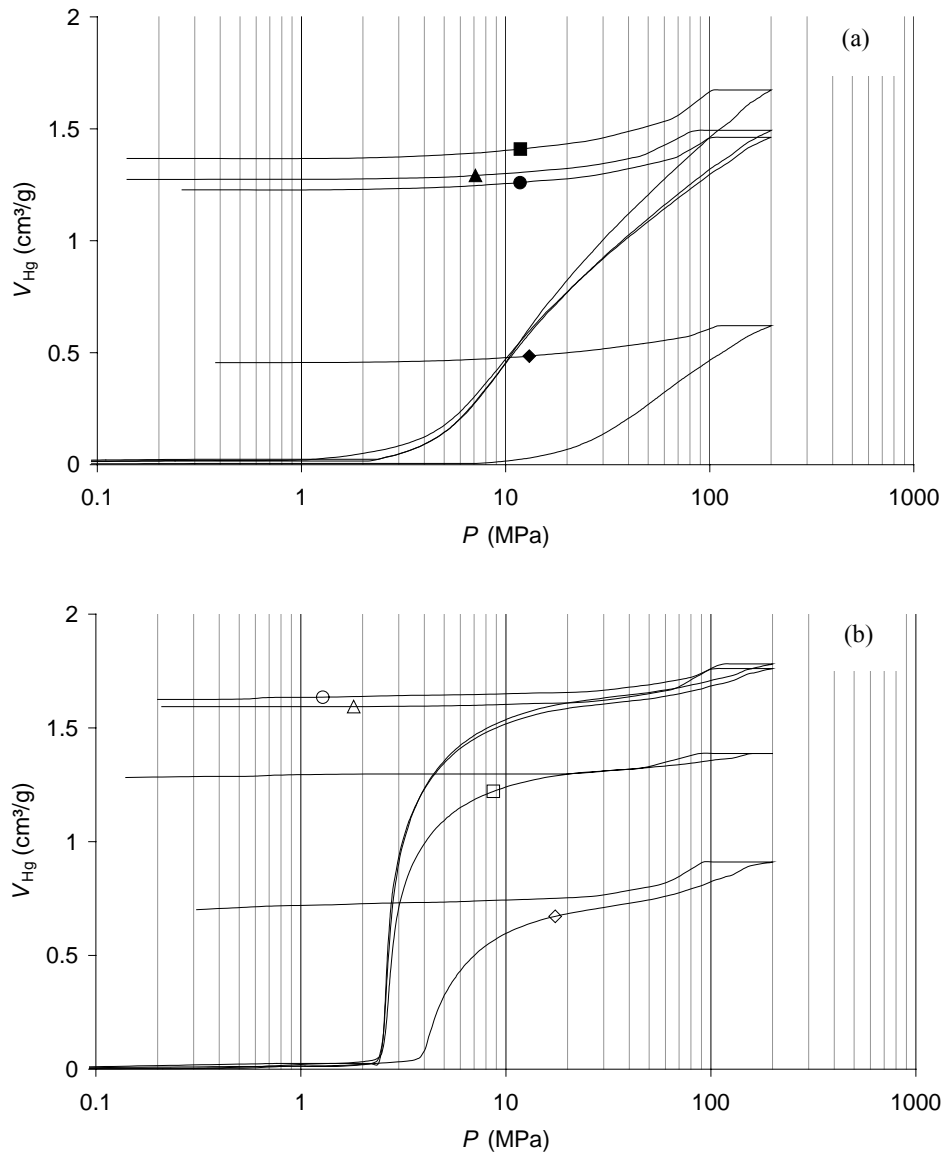


Fig. 4.5. Influence de la durée du vieillissement sur les courbes de porosimétrie au mercure des échantillons préparés à 70°C et avec (a)  $R/C = 1000$  ou (b)  $R/C = 2000$ . (◆) X-1000-70-0; (■) X-1000-70-24; (▲) X-1000-70-48; (●) X-1000-70-72; (◇) X-2000-70-0; (□) X-2000-70-24; (○) X-2000-70-48; (△) X-1000-70-72.

La température de synthèse ne semble pas jouer un rôle déterminant sur la texture poreuse des gels synthétisés à  $R/C = 500$ . Augmenter la température ne fait qu'accélérer la réaction de polymérisation, mais une fois que la texture poreuse est stable, l'écart entre deux échantillons obtenus à des températures différentes est très faible. Les échantillons préparés à 50°C n'ont probablement pas atteint la stabilité après 72 h. À 70°C, la texture poreuse ne se modifie plus après 24 h, et la même texture est obtenue à 90°C ( $V_v = 0.9$  à  $1.0$  cm<sup>3</sup>/g, taille de pores maximale comprise entre 22 et 26 nm, ce qui n'est pas significativement différent). À  $R/C = 1000$ , les différences entre les échantillons 'stables' à différentes températures sont

plus marquées. À nouveau, il n'est pas certain que la stabilité ait été atteinte après 72 h à 50°C. Le volume poreux et la taille des pores de X-1000-50-72 ( $V_v = 0.66 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  $d_{p,\text{max}} = 27 \text{ nm}$ ) sont néanmoins très inférieurs à ceux obtenus après stabilisation à 70°C ( $V_v = 1.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ , et présence de macropores). Une augmentation de température jusqu'à 90°C mène à des volumes poreux et des tailles de pores plus petits : le volume poreux total,  $V_v$ , diminue jusqu'à  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  et l'échantillon redevient mésoporeux ( $d_{p,\text{max}} = 40 \text{ à } 45 \text{ nm}$ ). Lorsque  $R/C = 2000$ , la texture poreuse obtenue à 50°C ne change pas beaucoup entre 0 et 72 h de vieillissement. Le temps de gel est très long (570 min), et il est possible qu'une durée de vieillissement plus longue soit nécessaire pour obtenir des différences de texture. À 70°C et 90°C, l'évolution est claire : la stabilisation a lieu après 48 h de vieillissement dans les deux cas. Le volume poreux obtenu après stabilisation est le même aux deux températures (X-2000-70-72 :  $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ ; X-2000-90-72 :  $2.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), mais l'augmentation de température de 70 à 90°C provoque une diminution de la taille des pores lorsque  $R/C = 2000$ .

L'influence de la valeur de  $R/C$  sur la taille des pores a été discutée dans plusieurs études précédentes (chapitres 1 et 2; [1-3, 15-18]). D'une manière générale, la taille des pores et le volume poreux augmentent lorsque  $R/C$  augmente. Accroître le rapport  $R/C$  mène à des nodules de polymère de plus grande taille, et donc à des pores plus grands dans le gel humide. Pendant le séchage, l'effet des tensions de surface est moindre lorsque les pores sont plus larges, ce qui conduit à un retrait plus limité [17, 18]. Les mêmes tendances sont observées dans cette partie du travail : quelle que soit la température de synthèse, le volume poreux obtenu après une durée de vieillissement donnée devient plus élevé lorsque  $R/C$  augmente. La seule exception concerne les échantillons X-1000-70-24 et X-2000-70-24, mais la stabilité n'est pas atteinte dans le second cas.

#### 4.4 DISCUSSION

La polycondensation du résorcinol avec le formaldéhyde comprend deux étapes principales [1-3] : (i) l'addition du formaldéhyde au résorcinol en position 2, 4 et/ou 6 du cycle benzénique, conduisant à la formation de dérivés hydroxyméthylés; et (ii) la condensation de ces groupements hydroxyméthyl pour former un réseau polymérique tridimensionnel, avec élimination d'eau. La vitesse de ces deux étapes dépend des variables de synthèse comme le taux de dilution,  $D$ , le pH de la solution, le rapport molaire résorcinol/formaldéhyde,  $R/F$ , et la température de synthèse. La texture finale du gel humide dépend du rapport des vitesses d'addition et de condensation. Évidemment, les deux étapes ont lieu simultanément, et comme le formaldéhyde peut s'additionner jusqu'à trois fois sur le même cycle benzénique, le même dérivé polyhydroxyméthylé peut condenser plusieurs fois pour d'abord donner naissance à des 'clusters' primaires, puis pour s'insérer dans le réseau. Lorsque l'étape d'addition est la plus rapide, de nombreux dérivés hydroxyméthylés sont produits avant que la gélification n'ait lieu, ce qui induit la formation de 'clusters' primaires de petite taille, de structures solides de petite taille et donc de petits pores, probablement via un phénomène de séparation de phase [26]. Lorsque l'étape de condensation est la plus rapide, chaque dérivé hydroxyméthylé formé par addition de formaldéhyde au résorcinol réagit rapidement avec un autre, ce qui mène à des 'clusters' de grande taille, des structures polymériques de grande taille et donc des pores de grandes dimensions.

Le chapitre 1 a montré que le pH de la solution de précurseurs joue un rôle déterminant dans le processus de polycondensation [2, 14, 17]. En effet, l'apparition des dérivés hydroxyméthylés est favorisée à haut pH et à bas pH, soit via la déprotonation du résorcinol



(l'anion résorcinolate étant plus sensible vis-à-vis de l'addition électrophile du formaldéhyde que le résorcinol), soit via la protonation du formaldéhyde (l'espèce protonée étant plus réactive que le formaldéhyde). En milieu basique, les additions dites 'de Michael' sont favorisées. En milieu acide, les ions  $H_3O^+$  catalysent la réaction de condensation entre les dérivés hydroxyméthylés et le résorcinol. Pour les pH intermédiaires, la solution contient de nombreuses espèces en équilibre, et la polycondensation peut se dérouler selon les deux types de mécanismes, à une vitesse plus lente qu'aux pH extrêmes puisque les espèces les plus réactives sont en concentration réduite. Le temps de gel,  $t_g$ , passe donc par un maximum lorsque le pH du mélange de départ augmente de 2 à 8 (Fig. 4.6). L'emplacement du maximum de la courbe dépend certainement de la température de synthèse. Comme le pH de la solution de précurseurs n'a pu être directement mesuré à cause du préchauffage des réactifs, cette variable a été ajustée en fixant la quantité de base introduite dans la solution, c'est-à-dire le rapport Résorcinol/Carbonate de sodium,  $R/C$ .

Dans la présente étude, les valeurs de  $R/C$  choisies correspondent à un pH mesuré à 25°C compris entre 5.2 ( $R/C = 2000$ ) et 6.4 ( $R/C = 500$ ). Les temps de gélification correspondants sont reportés à la Fig. 4.6 pour les trois températures choisies (50, 70 et 90°C), tandis que les points reliés par une courbe continue représentent les résultats antérieurement obtenus à 85°C sans préchauffage des réactifs dans le bain thermostatique (chapitre 1). Les conditions de synthèse choisies sont situées à droite du maximum de la courbe : le temps de gel diminue lorsque le pH augmente, c'est-à-dire lorsque  $R/C$  diminue, quelle que soit la température.

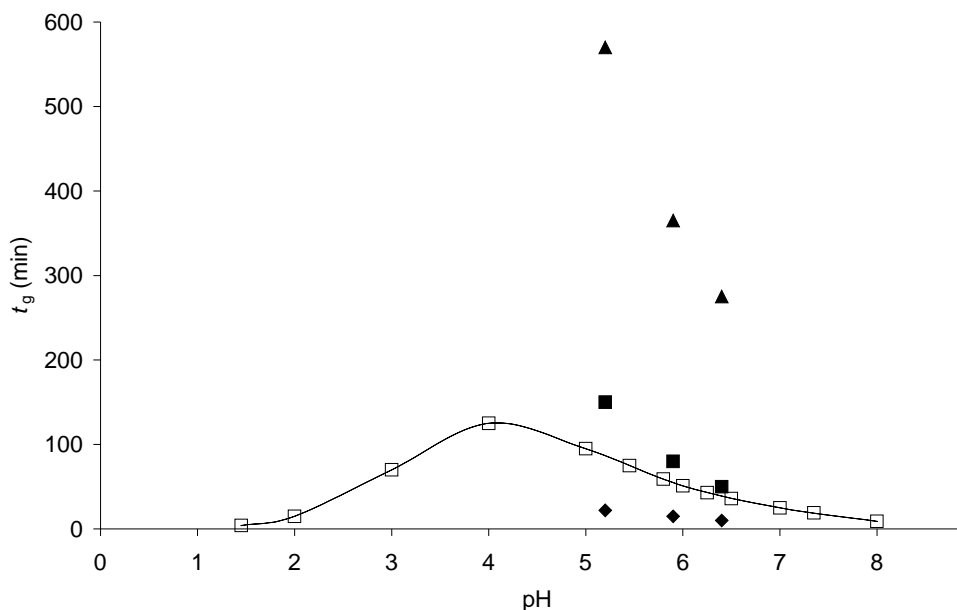


Fig. 4.6. Temps de gélification,  $t_g$ , en fonction du pH de la solution de précurseurs mesuré à 25°C. (□) Relation obtenue avec une température de synthèse de 85°C et sans préchauffage des solutions (chapitre 1). Avec préchauffage des réactifs :  $T$  de synthèse fixée à (◆) 90°C, (■) 70°C et (▲) 50°C.

Cependant, le fait que la solution gélifie ne signifie pas pour autant que la réaction est terminée. Une période de vieillissement est, dans tous les cas, nécessaire pour compléter la formation du polymère de manière à ce que le réseau solide puisse supporter l'effet des tensions de surface dues à l'apparition d'interfaces courbes gaz-liquide pendant le traitement

de séchage. Juste après la prise du gel, celui-ci ressemble à de la gelée assez dense ou à de la gomme, mais ne durcit qu'avec le temps. À ce moment, le polymère est probablement composé de chaînes organiques liées entre elles par des liaisons faibles (ponts hydrogène) : les liaisons entre 'clusters' ne sont pas encore complètement établies. Les courbes de séchage montrent clairement que l'élimination de l'eau est beaucoup plus difficile lorsque l'échantillon est séché directement après gélification : l'évacuation complète du solvant nécessite un traitement beaucoup plus long, ce qui indique soit que les pores ne sont pas complètement formés et que l'eau est emprisonnée dans le gel, soit que l'eau de condensation n'est pas encore produite. Comme la polycondensation n'est pas encore terminée, une partie de l'eau à éliminer se trouve encore sous la forme de groupements -OH des dérivés hydroxyméthylés. La condensation n'est donc pas achevée et continue durant le séchage : l'évaporation du solvant est limitée par la vitesse de la réaction de condensation, ce qui ralentit considérablement le séchage. Prolonger le traitement de séchage conduirait probablement à une perte de masse totale équivalente à celle observée après 24 à 72 h de vieillissement, mais certainement pas à une texture poreuse identique puisque la réaction de polycondensation se trouve influencée par l'élimination de l'eau et par la température. Le Tableau 4.2 montre que le volume poreux total,  $V_v$ , obtenu pour les échantillons séchés directement après gélification, est dans chaque cas inférieur à celui correspondant aux échantillons soumis au vieillissement. Ce phénomène est dû au fait que, juste après gélification, le gel est encore mou et ne résiste pas aux tensions capillaires, ce qui conduit à un retrait plus important et par conséquent à un volume poreux total et à des pores plus petits.

On peut supposer que la réaction de polymérisation atteint son terme lorsqu'aucune modification de texture n'est plus observée en augmentant encore la durée du vieillissement. Le temps requis pour atteindre la fin de la réaction dépend à la fois de la température de synthèse et du pH initial de la solution de précurseurs, fixé par la variable  $R/C$ . La réaction n'est probablement pas terminée après 72 h à 50°C pour les échantillons préparés à  $R/C = 500$  et  $R/C = 1000$ . En effet, le volume poreux augmente continûment avec le temps. À  $R/C = 2000$  et 50°C, la texture poreuse a l'air stable dans le temps, mais ces conditions (basse température,  $R/C$  élevé tout en se situant à la droite du maximum de temps de gel) devraient conduire à la vitesse de réaction globale la moins élevée. C'est pourquoi on peut supposer que la texture poreuse continue aussi à évoluer lentement. À 70°C, la polymérisation est terminée après 24 h ( $R/C = 500$  ou 1000) ou 48 h ( $R/C = 2000$ ), tandis que 24 h maximum sont nécessaires à 90°C, quelle que soit la valeur de  $R/C$ . Considérant uniquement ces observations, il serait logique de recommander la gélification à haute température afin de raccourcir le processus de polymérisation. Néanmoins, on observe souvent l'apparition de bulles dans les échantillons lorsque la température est trop élevée. Le problème s'aggrave à mesure que la taille de l'échantillon augmente, probablement parce que les vapeurs ne peuvent aisément sortir de la masse du gel en formation. L'apparition de bulles a pour conséquence l'obtention d'un gel parcouru de fissures ou de cavités. Cet inconvénient est néanmoins sans importance lorsque la monolithicité n'est pas requise. Selon des essais effectués à 85 ou 90°C sur des échantillons de gel de 100 cm<sup>3</sup> et plus, la texture poreuse demeure quasiment inchangée lorsque des bulles apparaissent. Mais ce phénomène conduit à devoir diminuer la température de synthèse lorsque des pièces homogènes d'assez grandes dimensions doivent être fabriquées. À 70°C, aucune formation de bulles n'a été constatée, même pour des échantillons de 100 à 300 cm<sup>3</sup>.

L'effet de la température de synthèse sur la taille des pores pourrait s'expliquer par la dépendance de la vitesse des réactions d'addition et de condensation vis-à-vis de ce

paramètre. La distribution de la taille des pores des matériaux préparés avec  $R/C = 500$  montre que la taille maximale des pores augmente lorsque la température augmente de 50 à 70°C, puis reste quasiment constante lorsque la température de synthèse est encore augmentée jusqu'à 90°C. L'évolution de la texture entre 70 et 90°C n'est pas très marquée. Lorsque  $R/C = 1000$ , le volume poreux total est maximal à 70°C. Par contre, il se peut que la polycondensation n'ait pas atteint son terme après 72 h à 50°C : le polymère est toujours peu résistant et ne peut supporter les pressions capillaires induites par le séchage, ce qui conduit à des tailles de pores et des volumes poreux moins élevés. Le même phénomène est observé à  $R/C = 2000$ , mais la différence de taille de pores est accentuée par rapport aux résultats obtenus à 70°C. Considérons les échantillons obtenus à 70 et 90°C. Le mécanisme de polymérisation (chapitre 1) suggère que la formation de pores de petite taille est favorisée lorsque la réaction de condensation est lente ( $5 < \text{pH} < 7$ ), et que la taille des pores augmente à mesure que la condensation s'accélère ( $\text{pH} < 5$ ). Comme la taille des pores diminue lorsque la température augmente, la taille des nodules de polymère est plus petite également, ce qui indique qu'augmenter la température favorise plus la réaction d'addition électrophile que la réaction de condensation. Ceci est probablement dû à l'augmentation de la constante de vitesse d'addition avec la température, mais aussi au fait que la concentration des espèces réactives est plus élevée. En effet, les concentrations des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  augmentent avec la température à cause de l'augmentation de la constante de dissociation de l'eau ( $K_e(50^\circ\text{C}) = 8.0 \times 10^{-14}$ ;  $K_e(70^\circ\text{C}) = 21.2 \times 10^{-14}$ ;  $K_e(90^\circ\text{C}) = 52.5 \times 10^{-14}$  [27]). Les équilibres  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  se trouvent affectés de la même façon. De plus, la constante de dissociation du résorcinol est également plus élevée à plus haute température. Ceci conduit à faciliter l'étape d'addition via les ions résorcinolate, et à diminuer la taille des nodules de polymère. À  $R/C = 500$ , la vitesse d'addition est probablement très élevée par rapport à la vitesse de condensation, et comme le polymère passe probablement par une séparation de phase avant de gélifier, il est possible que le choix de la température affecte moins la texture finale que dans le cas de rapports  $R/C$  plus élevés. Comme déjà mentionné par Wiener *et al.* [20], une diminution indésirable de la taille des pores due à une température de synthèse plus élevée peut être aisément compensée en augmentant la valeur de  $R/C$ , c'est-à-dire en diminuant le pH de la solution de précurseurs.

En ce qui concerne le traitement de séchage convectif sous air, la vitesse de séchage dépend de la taille des pores du matériau. Un ralentissement du séchage se produit lorsque les limitations diffusionnelles apparaissent, et ces limitations sont d'autant plus prononcées que les pores sont étroits. Les courbes de séchage montrent que le temps requis pour cette opération est presque indépendant de la durée du vieillissement après une période de 24 h minimum dans le bain thermostatique, toute autre variable de synthèse étant maintenue constante. Le Tableau 4.2 ne montre pas de grandes différences entre les échantillons obtenus à différentes durées de vieillissement. La température de synthèse a peu d'influence à  $R/C = 500$  et  $R/C = 1000$  : seuls les échantillons préparés à basse température peuvent présenter des courbes de séchage plus lentes, la réaction de polymérisation n'étant pas terminée. La différence de taille de pores entre des échantillons préparés à 70°C et 90°C n'est pas suffisamment prononcée pour provoquer une modification importante des courbes de séchage. À  $R/C = 2000$ , l'élimination de l'eau est la plus lente dans le cas des matériaux synthétisés à 90°C, c'est-à-dire lorsque la taille des pores a sensiblement diminué (X-2000-90 : 50-120 nm; X-2000-70 :  $d_{p,\text{max}} = 400-600$  nm). La durée du vieillissement n'a pas du tout d'influence sur les courbes de séchage des échantillons préparés à  $R/C = 500$  car la variation de la taille des pores n'excède jamais quelques nanomètres. La même conclusion s'applique aux matériaux préparés à 90°C et avec  $R/C = 1000$ , la taille des pores ne variant

que de 40 à 44 nm. À 50°C et  $R/C = 1000$ , l'échantillon obtenu après 24 h de vieillissement est un peu plus difficile à sécher que celui obtenu après 72 h. Ceci est lié au fait que la réaction de polymérisation n'est probablement pas totalement terminée après 24 h, ce qui conduit à un retrait plus important dû à la viscosité résiduelle du polymère, et à des pores plus étroits (X-1000-50-24 :  $d_{p,max} = 18$  nm; X-1000-50-72 :  $d_{p,max} = 27$  nm).

Le procédé de séchage devient significativement plus long lorsque le rapport  $R/C$  diminue, c'est-à-dire dans le cas de pores plus petits dans le gel humide d'origine. 90% de l'eau à éliminer est évacuée après 1 h pour les échantillons préparés à  $R/C = 2000$  et après 2.2 h lorsque  $R/C = 500$ . L'évaporation des 10% restants peut prendre beaucoup plus de temps, particulièrement lorsque les pores sont de petite taille (de 3 h avec  $R/C = 1000$  à 6 h avec  $R/C = 500$ ). On pourrait néanmoins essayer de raccourcir cette période en augmentant la température de séchage après 90% de perte d'eau. Pendant cette dernière phase de séchage, les transferts de matière et de chaleur sont strictement limités par les résistances diffusionnelles intragranulaires (chapitre 3). Par conséquent, seule une augmentation de température peut accélérer la diffusion de l'eau, et donc la vitesse de séchage. La Fig. 4.3b montre que la vitesse de séchage diminue rapidement pour les échantillons X-500-70-72 et X-1000-70-72, tandis que la vitesse de séchage reste quasiment constante jusqu'à 1  $\text{kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{matière sèche}}$  dans le cas de l'échantillon X-2000-70-72. La diminution de la vitesse pour les échantillons X-500-70-72 et X-1000-70-72 est due non seulement aux limitations de transfert de matière, mais aussi à la diminution de la surface d'échange entre l'échantillon et l'atmosphère consécutive au retrait du matériau. Dans le cas de X-2000-70-72, il n'y a presque aucun retrait, la surface d'échange reste presque constante, et la diminution de la vitesse de séchage observée en dessous de 1  $\text{kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{matière sèche}}$  est exclusivement liée aux limitations de transfert de matière dans le réseau de pores.

## 4.5 CONCLUSIONS

Des gels organiques ont été synthétisés à différentes températures (50, 70 et 90°C) et pour trois valeurs du rapport  $R/C$  (500, 1000 et 2000). L'effet de ces variables combiné avec celui de la durée du vieillissement a été étudié afin d'optimiser les conditions de synthèse des gels résorcinol-formaldéhyde. Le procédé de séchage convectif sous air a été utilisé pour extraire le solvant, et la durée de l'étape de séchage a été examinée en fonction des conditions de synthèse.

La durée du vieillissement n'a pratiquement pas d'influence sur la taille des pores et le volume poreux lorsque la polymérisation a atteint son terme. Le temps nécessaire pour que la réaction de polymérisation soit complète dépend principalement de la température de synthèse. La stabilisation n'est pas atteinte après 72 h à 50°C, quelle que soit la valeur de  $R/C$ . Elle nécessite entre 24 et 48 h à 70°C, selon le rapport  $R/C$ , et moins de 24 h à 90°C. La taille des pores et le volume poreux dépendent fortement de la variable  $R/C$ , comme indiqué par des travaux précédents [1-6]. De manière générale, la taille des pores et le volume poreux augmentent lorsque  $R/C$  augmente. La texture poreuse dépend aussi de la température de synthèse, en particulier lorsque  $R/C$  est élevé. La taille des pores tend à diminuer lorsque la température de synthèse augmente.

La rapidité du séchage est principalement affectée par la taille des pores de l'échantillon. De manière générale, le procédé est plus lent lorsque la taille des pores diminue. L'élimination de 90% du solvant dure environ 1 h lorsque la taille des pores est de 400 à 600

nm, mais nécessite environ 2.5 h pour des pores de 50 nm, et 3 h lorsque la taille de ceux-ci diminue jusqu'à 15-20 nm. L'extraction des 10% restants peut être longue en comparaison : jusqu'à 8 h supplémentaires pour des échantillons présentant des pores de petite taille. Cette dernière étape pourrait être raccourcie en augmentant la température après évacuation de 90% du solvant.

En conclusion, l'étape de gélification-vieillessement peut être limitée à 24 h (ou même moins) en augmentant la température de synthèse jusqu'à 90°C. Une augmentation de température conduit généralement à des pores de plus petite taille (lorsque  $R/C = 1000$  et  $2000$ ), mais cet effet peut être compensé en augmentant le rapport  $R/C$ , c'est-à-dire en diminuant le pH de la solution de précurseurs. Néanmoins, la prudence est de mise lorsque des monolithes de grande taille (50 cm<sup>3</sup> et plus) sont requis, car des bulles peuvent apparaître dans le gel pour une température trop élevée. Dans le cas de monolithes, 70°C est préférable, bien que diminuer la température prolonge la durée nécessaire de vieillissement lorsque  $R/C$  est élevé (48 h à  $R/C = 1000$ ). L'étape de séchage n'excède jamais 8 h pour une température de traitement de 70°C et une vitesse superficielle de l'air de 2 m/s, et pourrait encore être raccourcie en augmentant la température de séchage à la fin du procédé. En particulier, on pourrait envisager de coupler la pyrolyse avec le séchage en commençant celle-ci lorsque 90% du solvant est évacué : à ce moment, le séchage est régi par les transferts de matière interne qui peuvent être accélérés en augmentant la température, et une augmentation progressive de température, avec remplacement de l'air par un gaz inerte, pourrait constituer le début de la pyrolyse. Le cycle combiné séchage-pyrolyse de monolithes de quelques cm<sup>3</sup> pourrait ainsi être réalisé en 4 à 8 h, selon la texture du matériau.

## REMERCIEMENTS

La majorité des mesures présentées dans ce chapitre ont été effectuées par Mr Fabian Panariello dans le cadre de son travail de fin d'études en vue de l'obtention du grade d'Ingénieur civil chimiste [28]. Ce travail a été mené en collaboration avec le Dr Angélique Léonard, du Laboratoire de Génie chimique (service du Professeur Michel Crine). Je tiens à les remercier pour leur aide dans l'étude de l'optimisation des conditions de synthèse.

## RÉFÉRENCES

- [1] R.W. Pekala, F.M. Kong. A synthetic route to organic aerogels - Mechanism, structures and properties. *Rev. Phys. Appl.* 24(C4) (1989) 33.
- [2] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv. Mater.* 15 (2003) 101.
- [3] R.W. Pekala, J.C. Farmer, C.T. Alviso, T.D. Tran, S.T. Mayer, J.M. Miller, B. Dunn. Carbon aerogels for electrochemical applications. *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 74.
- [4] J.L. Kaschmitter, R.L. Morrison, S.T. Mayer, R.W. Pekala. Method for making thin carbon foam electrodes. US Patent 5932185, WO 9506002, 1999.
- [5] J.L. Kaschmitter, S.T. Mayer, R.W. Pekala. Carbon aerogel electrodes for direct energy conversion. US Patent 5601938, WO 9520246, 1995.
- [6] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar. Carbon aerogels for catalysis applications: an overview. *Carbon* 43 (2005) 455.
- [7] P.V. Samant, J.B. Fernandes, C.M. Rangel, J.L. Figueiredo. Carbon xerogel supported Pt and Pt-Ni catalysts for electro-oxidation of methanol in basic medium. *Catal. Today* 102-103 (2005)173.

- [8] N. Job, B. Heinrichs, F. Ferauche, F. Noville, J. Marien, J.-P. Pirard. Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on Pd-Ag catalysts supported on tailored texture carbon xerogels. *Catal. Today* 102-103 (2005) 234.
- [9] G.M. Pajonk, A. Venkateswara Rao, N. Pinto, F. Ehrburger-Dolle, M. Bellido Gil. Monolithic carbon aerogels for fuel cell electrodes. *In: B. Delmon et al. (Eds.), Preparation of Catalysts VII, Stud. Surf. Sci. Catal.* 118, Elsevier, Amsterdam, 1998, p. 167.
- [10] B. Mathieu, B. Michaux, O. Van Cantfort, F. Noville, R. Pirard, J.-P. Pirard. Synthesis of resorcinol-formaldehyde aerogels by the freeze-drying method. *Ann. Chim. Fr.* 22 (1997) 19.
- [11] B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J.-P. Pirard, B. Sahouli, F. Brouers. Freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels. *J. Non-Cryst. Solids* 212 (1997) 250.
- [12] R. Kocklenberg, B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J.-P. Pirard, R. Sobry, G. Van den Bossche. Texture control of freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels. *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 8.
- [13] S.T. Mayer, J.L. Kaschmitter, R.W. Pekala. Method of low pressure and/or evaporative drying of aerogel. US Patent 5420168, WO 9422943, 1993.
- [14] C. Lin, J.A. Ritter. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon* 35 (1997) 1271.
- [15] R. Saliger, V. Bock, R. Petričević, T. Tillotson, S. Geis, J. Fricke. Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde. *J. Non-Cryst. Solids* 221 (1997) 144.
- [16] J.-P. Pirard, R. Pirard, N. Job. Porous carbon material. Patent WO 03/026048 A1, 2003.
- [17] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon* 42 (2004) 619.
- [18] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, F. Béguin, J.-P. Pirard. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon* 43 (2005) 2481-2494.
- [19] A. Léonard, N. Job, S. Blacher, J.-P. Pirard, M. Crine, W. Jomaa. Suitability of convective air drying for the production of porous resorcinol-formaldehyde and carbon xerogels. *Carbon* 43 (2005) 1808.
- [20] M. Wiener, G. Reichenauer, T. Scherb, J. Fricke. Accelerating the synthesis of carbon aerogel precursors. *J. Non-Cryst. Solids* 350 (2004) 126.
- [21] A. Léonard, S. Blacher, P. Marchot, M. Crine. Use of X-ray microtomography to follow the convective heat drying of wastewater sludges. *Drying Technol.* 20 (2002) 1053.
- [22] A.J. Lecloux. Texture of catalysts. *In: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Catalysis: Science and Technology*, vol. 2, Springer, Berlin, 1981, p. 171.
- [23] C. Alié, R. Pirard, A.J. Lecloux, J.-P. Pirard. Preparation of low density xerogels through additives to TEOS-based alcogels. *J. Non-Cryst. Solids* 246 (1999) 216.
- [24] E.W. Washburn. Note on a method of determining distribution of pore sizes in a porous material. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 7 (1921) 115.
- [25] R. Pirard, S. Blacher, F. Brouers, J.P. Pirard. Interpretation of mercury porosimetry applied to aerogels. *J. Mater. Res.* 10 (1995) 2114.
- [26] R.W. Pekala, D.W. Schaefer. Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling. *Macromolecules* 26 (1993) 5487.
- [27] C.W. Robert (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 57<sup>th</sup> edition, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1976-1977.
- [28] F. Panariello. Influence des conditions de synthèse des gels organiques résorcinol-formaldéhyde sur la texture des xérogels. Travail de Fin d'Études en vue de l'obtention du grade d'ingénieur civil chimiste, Université de Liège, Faculté des Sciences appliquées, 2005.

## Chapitre 5

# Catalyseurs Pt/C préparés par imprégnation de xérogels de carbone

---

Les chapitres 1 à 4 ont permis de mettre au point une méthode simple et peu coûteuse de synthèse de matériaux carbonés poreux de texture contrôlée et de grande pureté. Entre autres applications, ils pourraient être utilisés comme supports de catalyseurs pour nombre de réactions chimiques. Dans le cadre de la catalyse hétérogène, la maîtrise de la texture est certainement un avantage par rapport aux charbons actifs, essentiellement microporeux : il devrait être possible de réduire, voire de supprimer les limitations diffusionnelles dans le support carboné en choisissant une texture poreuse appropriée. De plus, la synthèse de ces matériaux est reproductible, ce qui n'est pas le cas pour des charbons actifs dérivés de sources naturelles. En effet, la texture de ceux-ci dépend fortement du type et de l'origine de la matière première utilisée, sans qu'on puisse garantir la constance des propriétés texturales ou de la composition de surface. Rien ne s'oppose à ce que les xérogels de carbone soient utilisés comme supports de catalyseurs, mais il faut encore y disperser l'espèce active, un métal de transition par exemple. Les catalyseurs Pt/charbon actif sont couramment utilisés dans des procédés industriels, notamment pour des réactions d'hydrogénation, et ont fait l'objet de nombreuses études. Ce chapitre va permettre de répondre aux questions suivantes :

*Peut-on obtenir des catalyseurs Pt/xérogel de carbone par imprégnation d'un support carboné de ce type ? Le platine est-il bien dispersé sur le support ? La texture du xérogel a-t-elle une influence sur la dispersion du métal ? Quelle est l'activité des catalyseurs obtenus par rapport à un catalyseur Pt/charbon actif classique ?*

Cette étude a été publiée dans *Journal of Catalysis* 240 (2006) 160.

### RÉSUMÉ

Des catalyseurs Pt/C ont été préparés par imprégnation de xérogels de carbone par des solutions aqueuses d'acide hexachloroplatinique. Après imprégnation, les catalyseurs ont été séchés et réduits. Trois supports de texture poreuse différente ont été utilisés : deux xérogels micro-mésoporeux (taille maximale des pores = 10 et 40 nm), et un support micro-macroporeux (taille maximale des pores = 70 nm). Les catalyseurs obtenus ont été testés pour la réaction d'hydrogénation du benzène en phase gazeuse. Les catalyseurs Pt/C obtenus sont extrêmement bien dispersés : les particules métalliques ont une taille de 1 à 1.5 nm de diamètre maximum. La quasi totalité des atomes de platine est accessible pour le matériau contenant des mésopores de grande taille (40 nm). Dans le cas des deux autres supports, une partie du métal est inaccessible à cause de l'insertion de celui-ci dans les micropores et du

bouchage partiel de la microporosité. Malgré une perte d'accessibilité du métal pour deux des trois catalyseurs, l'activité catalytique obtenue pour l'hydrogénation du benzène est, selon le catalyseur testé, de quatre à dix fois plus élevée que dans le cas de catalyseurs supportés sur charbon actif classique préparés en suivant une méthode d'imprégnation similaire. La dispersion très élevée du platine est liée à deux facteurs. D'une part, la texture du matériau, qui présente un grand volume de méso- ou de macropores, permet l'accès aisé de la solution d'imprégnation à la quasi totalité du volume et de la surface internes du support. D'autre part, la surface contient peu de fonctions oxygénées qui ne sont pas dégradées lors de la réduction, et qui peuvent favoriser le frittage du métal. Par conséquent, le métal est très bien dispersé après imprégnation et réduction sous hydrogène à 350°C, et les performances catalytiques obtenues sont meilleures que dans le cas de catalyseurs Pt/charbon actif préparés par imprégnation.

## 5.1 INTRODUCTION

Les catalyseurs supportés sur carbone sont utilisés dans l'industrie chimique pour de nombreuses réactions. Les supports carbonés les plus répandus sont les charbons actifs, bien que des noirs de carbone ou du graphite soient parfois employés [1]. Le catalyseur lui-même est le plus souvent un métal de transition (généralement, groupes VIIIb et Ib), et les espèces les plus actives sont généralement des métaux rares, et donc coûteux, comme le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium ou l'iridium. Lorsqu'une réaction est catalysée par un métal, seule la surface de celui-ci est effectivement engagée dans le processus catalytique, les atomes situés à l'intérieur des particules métalliques étant inaccessibles aux réactifs. L'utilisation d'un support permet de disperser finement l'espèce active de manière à ce que la surface exposée soit la plus élevée possible pour une masse donnée, mais aussi d'empêcher le frittage des particules en les stabilisant [2]. Les principaux avantages du carbone sont les suivants : (i) il est stable aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique; (ii) il peut être utilisé à des températures élevées; (iii) le métal précieux peut être aisément récupéré par combustion du support.

La méthode classique d'incorporation de métaux dans un support est l'imprégnation d'un support poreux préexistant par une solution de sel du métal considéré. Diverses méthodes d'imprégnation existent : elles diffèrent principalement dans le choix du précurseur métallique utilisé, du solvant (polaire ou non-polaire) et des traitements post-imprégnation appliqués [1-3]. Les propriétés du support, principalement sa composition de surface et sa texture poreuse, ont une influence reconnue sur la dispersion finale du métal [1-6], bien que les différents auteurs ne soient pas toujours d'accord sur leur importance relative. Après imprégnation, le catalyseur est traité de manière à obtenir la phase active, c'est-à-dire le métal à l'état réduit, dispersée sur le support. Les métaux sont réduits sous hydrogène à une température généralement comprise entre 200 et 500°C selon le métal.

Les matériaux carbonés issus du séchage et de la pyrolyse de gels résorcinol-formaldéhyde n'ont encore été que très peu étudiés en tant que supports de catalyseurs. Quelques travaux seulement ont porté sur l'utilisation d'aérogels de carbone, c'est-à-dire de matériaux obtenus par séchage supercritique et pyrolyse de gels organiques [7-11]. Les exemples concernant les xérogels de carbone sont encore plus rares, et très récents [12-14]. Les xérogels sont, dans ce cas, préparés par séchage par évaporation après échange de solvants. En principe, rien n'empêche l'utilisation de xérogels de carbone obtenus par simple



séchage par évaporation du solvant, sans prétraitement, de gels organiques résorcinol-formaldéhyde. En tant que supports de catalyseurs, leurs atouts principaux sont une grande flexibilité du point de vue de la texture poreuse et une haute pureté. En effet, les charbons actifs généralement utilisés sont obtenus par pyrolyse de sources naturelles, la plupart du temps des sous-produits issus de l'agriculture (écales de noix, noyaux de fruits, bois, etc.). Ils sont essentiellement microporeux, avec très peu de méso- ou de macropores, et leur texture n'est pas aisément modulable puisqu'elle dépend fortement de la texture du matériau organique de départ. Des traitements chimiques ou thermiques permettent, dans une certaine mesure, de transformer la texture poreuse, mais le contrôle de la texture finale demeure très limité par rapport aux xérogels de carbone. La teneur en cendres des charbons actifs peut être très élevée (jusqu'à 15%), bien que la quantité de matière minérale puisse être minimisée par un choix adéquat du précurseur organique. Enfin, la température à laquelle la pyrolyse a lieu est généralement élevée (de 1000 à 1500°C, voire plus), et le carbone obtenu après traitement thermique est souvent assez hydrophobe [4]. Ces propriétés ne sont pas idéales pour l'imprégnation avec un solvant tel que l'eau, et les supports sont souvent traités de manière à augmenter la méso- ou macroporosité, ainsi que le nombre de groupements oxygénés de surface. Le traitement consiste généralement en une oxydation partielle, par l'acide nitrique ou l'eau oxygénée en phase liquide, ou par l'oxygène en phase gazeuse. Une voie alternative consiste à utiliser des solvants moins ou non polaires, comme l'acétone ou le cyclohexane, mais il est préférable d'éviter l'utilisation de solvants organiques pour des raisons environnementales. La texture poreuse des xérogels de carbone peut par contre être ajustée à volonté (chapitre 1; [15]), et ces matériaux sont généralement hydrophiles dès la fin de l'étape de pyrolyse. En effet, un xérogel de carbone micro- mésoporeux ou micro-macroporeux, pyrolysé à 800°C, absorbe 95% de son volume poreux en eau en quelques instants, quelle que soit sa texture. Ce type de support devrait donc conduire à une bonne dispersion du métal.

Le but du travail présenté dans ce chapitre est de tester des xérogels de carbone en tant que supports pour des catalyseurs monométalliques Pt/C. Des catalyseurs Pt/xérogel de carbone ont été préparés par imprégnation de supports de texture variée avec des solutions aqueuses contenant du platine, sous forme d'ion hexachloroplatinate. Après séchage et réduction, les catalyseurs obtenus ont été analysés par microscopie électronique à transmission, diffraction des rayons X et chimisorption du CO. Les performances de ces catalyseurs pour l'hydrogénation du benzène ont été comparées à celles de catalyseurs supportés sur des charbons actifs commerciaux préparés par différentes méthodes de synthèse. Les résultats obtenus ont été analysés en fonction de la texture et des propriétés de surface des supports carbonés.

## **5.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE**

### **5.2.1 Synthèse des supports et des catalyseurs Pt/xérogel de carbone**

Les catalyseurs Pt/xérogel de carbone ont été synthétisés par imprégnation d'un support préexistant. Trois xérogels de carbone, préparés en suivant la méthode de synthèse décrite au chapitre 1, ont été sélectionnés : un support micro-mésoporeux avec de petits mésopores (10 nm), un support micro-mésoporeux avec de grands mésopores (40 nm), et un support micro-macroporeux (70 nm).

Les trois xérogels de carbone ont été obtenus par polycondensation du résorcinol avec le formaldéhyde dans l'eau. Le rapport molaire Résorcinol/Formaldéhyde,  $R/F$ , et le taux de dilution,  $D$ , ont été choisis égaux à 0.5 et 5.7, respectivement. Le pH des trois solutions a été ajusté à 5.25, 5.60 et 6.25. La gélification a été effectuée à 85°C, et la durée du vieillissement a été fixée à 72 h. Les trois gels obtenus ont ensuite été séchés à 60°C, sous vide progressif, de  $10^5$  Pa à  $10^3$  Pa, sans aucun prétraitement. Le séchage a été prolongé pendant 72 h à 150°C sous une pression de  $10^3$  Pa. Les matériaux secs ont ensuite été pyrolysés à 800°C sous courant d'azote suivant le programme établi au chapitre 1 : (i) rampe de 1.7°C/min jusqu'à 150°C et palier de 15 min; (ii) rampe de 5°C/min jusqu'à 400°C et palier de 60 min; (iii) rampe de 5°C/min jusqu'à 800°C et palier de 120 min; et (iv) refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Les supports carbonés ont ensuite été broyés et tamisés afin d'obtenir des pellets de diamètre compris entre 1000 et 1250  $\mu\text{m}$ . Ces pellets ont été imprégnés par une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Un premier essai a été effectué en utilisant la méthode d'imprégnation à volume poreux, c'est-à-dire en imprégnant le support d'une quantité de solution correspondant à son volume poreux total, et contenant la masse de métal dont on veut imprégner le support. L'avantage de cette méthode est que, normalement, tout le métal mis en solution se retrouve effectivement sur le support : la teneur réelle en métal du catalyseur final est donc connue. L'essai préliminaire a néanmoins conduit à un mélange peu homogène : une partie du support est restée complètement sèche tandis que le reste s'agglomérait en retenant une partie de la solution entre les pellets, et ce malgré un mélange prolongé. C'est pourquoi il a été décidé d'opter pour une méthode d'imprégnation par trempage. Chaque support broyé a été immergé dans un excès de solution d'acide hexachloroplatinique dont la concentration a été ajustée de telle façon que la quantité de métal déposée soit théoriquement de 1% en masse. La concentration de chaque solution a été calculée en fonction du volume poreux total du matériau en supposant : (i) que la concentration de la solution en excès après imprégnation, éliminée par filtration, est identique à celle de la solution initiale; (ii) que le métal a accès à toute la porosité du carbone; et (iii) que le métal qui est entré à l'intérieur du support y reste après filtration et séchage. La première de ces hypothèses n'est valable que si les ions métalliques ne s'adsorbent pas à la surface du support. Dans le cas contraire, la quantité de métal déposée est plus élevée que la teneur nominale de 1%. Il est également possible que la solution d'imprégnation ne puisse pénétrer dans les pores les plus petits, ce qui entraînerait alors une diminution de la teneur réelle en métal par rapport à la teneur nominale. L'inconvénient de ce procédé est donc que la quantité de métal effectivement déposée sur le matériau n'est pas connue, et qu'il faut la déterminer a posteriori.

Trois ou quatre grammes de support, selon la disponibilité de celui-ci, ont été immergés dans 10  $\text{cm}^3$  de solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique de concentration adaptée au volume poreux du carbone utilisé. Dans le cas de X-525-Pt, la quantité de solution a été doublée, 10  $\text{cm}^3$  de solution n'étant pas suffisants pour obtenir un mélange homogène. Une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de concentration égale à 100 g/l a été préalablement préparée, puis diluée de manière à atteindre la concentration nécessaire. La composition des solutions d'imprégnation et la quantité de carbone imprégné sont données au Tableau 5.1. Le volume poreux total de chaque échantillon, nécessaire pour le calcul de la concentration en  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  des solutions, est également mentionné. Il a été déterminé par combinaison des données d'adsorption-désorption d'azote et de porosimétrie au mercure (*cf.* § 5.2.2).

Après imprégnation, le catalyseur a été filtré afin de retirer l'excès de solution, puis séché à l'air ambiant pendant 24 h. Le séchage a été complété sous vide, à  $10^3$  Pa et à  $60^\circ\text{C}$ , pendant 12 h supplémentaires. Une fois le séchage terminé, une partie de chaque échantillon, destinée à la caractérisation, a subi un traitement de réduction sous hydrogène d'une durée de 3 h à  $350^\circ\text{C}$ . Le débit d'hydrogène a été choisi égal à  $0.025$  mmol/s, et la vitesse de chauffe depuis la température ambiante jusqu'à  $350^\circ\text{C}$  a été fixée à  $350^\circ\text{C/h}$ .

Le nom des supports de type xérogels de carbone comprend la lettre 'X' suivie du pH multiplié par 100 de la solution de précurseurs. Par exemple, X-525 est un xérogel de carbone obtenu par séchage par évaporation du solvant et pyrolyse d'un gel aqueux préparé à  $\text{pH} = 5.25$ . 'Pt' est ajouté à la suite du nom du support pour désigner le catalyseur final, après imprégnation, séchage et réduction (par exemple, X-525-Pt).

Tableau 5.1. Composition des solutions d'imprégnation

Catalyseur	$V_v$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\text{Pt}_{\text{th}}$ (% mass.)	$m_{\text{support}}$ (g)	$V_{\text{HCP}}$ ( $\text{cm}^3$ )	$V_{\text{eau}}$ ( $\text{cm}^3$ )
X-525-Pt	2.08	1	4	2.56	17.44
X-560-Pt	1.33	1	3	2.00	8.00
X-625-Pt	0.41	1	4	6.41	3.59

$V_v$  = volume poreux total du support;  $\text{Pt}_{\text{th}}$  = teneur massique nominale en platine;  $m_{\text{support}}$  = masse de support imprégné;  $V_{\text{HCP}}$  = volume de solution de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de concentration égale à  $100$  g/l;  $V_{\text{eau}}$  = volume d'eau désionisée ajoutée.

## 5.2.2 Caractérisation des supports et des catalyseurs Pt/C

La texture poreuse des supports a été caractérisée avant et après imprégnation, séchage et réduction par mesures d'adsorption-désorption d'azote, effectuées à  $77$  K avec un Sorptomatic Carlo Erba 1900. Avant la mesure d'adsorption, les échantillons ont été dégazés pendant 16 h à  $10^3$  Pa. L'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote a été effectuée par la méthodologie proposée par Lecloux [16] et a permis d'obtenir la surface spécifique BET,  $S_{\text{BET}}$ , le volume des micropores calculé par l'équation de Dubinin-Radushkevich,  $V_{\text{DUB}}$ , et le volume poreux calculé à partir du volume adsorbé à saturation,  $V_p$ . Pour les échantillons ne contenant que des micropores et des mésopores, et dont l'isotherme présente un plateau à la saturation, la technique d'adsorption-désorption d'azote est suffisante pour la détermination du volume poreux total,  $V_v$ , alors égal à  $V_p$ . Pour les matériaux macroporeux, le volume poreux obtenu à partir de la quantité d'azote adsorbé à saturation est imprécis. La porosimétrie au mercure a donc été utilisée afin de mesurer le volume poreux correspondant aux pores de taille supérieure à  $7.5$  nm. Après dégazage de l'échantillon à température ambiante pendant 2 h sous un vide de  $10^3$  Pa, les mesures de porosimétrie au mercure ont été effectuées entre  $0.01$  et  $0.1$  MPa à l'aide d'un porosimètre manuel, et entre  $0.1$  et  $200$  MPa avec un Carlo Erba Porosimeter 2000. Le volume poreux total,  $V_v$ , a été obtenu par combinaison des résultats de l'adsorption-désorption d'azote et de la porosimétrie au mercure [17] :

$$V_v = V_{\text{DUB}} + V_{\text{cum}<7.5\text{nm}} + V_{\text{Hg}} \quad (5.1)$$

où  $V_{\text{DUB}}$  tient compte des pores de taille inférieure à  $2$  nm,  $V_{\text{Hg}}$  est le volume poreux spécifique mesuré par porosimétrie au mercure, et  $V_{\text{cum}<7.5\text{nm}}$  est le volume cumulé des pores

de taille comprise entre 2 et 7.5 nm, déterminé par la théorie de Broekhoff-de Boer [16]. Pour les matériaux mésoporeux, la taille maximale des pores,  $d_{p,max}$ , c'est-à-dire la limite de diamètre en dessous de laquelle les pores représentent 95% du volume poreux total, a été déduite des courbes de distribution de la taille des pores calculées par la méthode de Broekhoff-de Boer en supposant une géométrie de type cylindre ouvert. Comme les matériaux carbonés macroporeux choisis ne subissent que de l'intrusion de mercure lors de l'augmentation de pression, la détermination de la distribution de la taille des pores a été effectuée via la théorie de Washburn [18]. La masse spécifique globale des matériaux,  $\rho_{bulk}$ , a été mesurée par pycnométrie au mercure.

Les groupements de surface des supports bruts ont été caractérisés par désorption à température programmée (DTP). Pour chaque analyse, 500 mg de support carboné ont été chauffés sous hélium, depuis la température ambiante jusqu'à 800°C, à une vitesse de chauffe de 5°C/min. Les quantités de CO et de CO<sub>2</sub> libérées au cours du temps ont été mesurées grâce à un spectromètre de masse, la calibration de l'appareil étant préalablement effectuée avec une masse donnée d'oxalate de calcium hydraté. La température à laquelle le CO et le CO<sub>2</sub> se désorbent est caractéristique de groupements de surface spécifiques [19-20].

La teneur réelle en métal des catalyseurs obtenus après imprégnation, filtration, séchage et réduction a été mesurée par spectrophotométrie d'émission atomique (ICP-AES, Iris avantage Thermo Jarrel Ash). 0.1 g de catalyseur ont été attaqués par 20 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%) et 10 ml de HNO<sub>3</sub> (70%), puis portés à 300°C jusqu'à ce que la solution soit limpide (16 h environ). Après dissolution complète du carbone, la solution obtenue a été laissée à évaporer jusqu'à un volume de 1 ml environ. 3 ml de HNO<sub>3</sub> (70%) et 9 ml d'une solution de HCl (38%) ont ensuite été ajoutés. Après chauffage durant quelques minutes et transfert dans un ballon de 100 ml, la solution a été portée au trait de jauge par de l'eau désionisée, puis dosée par ICP.

Les catalyseurs réduits ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à transmission (MET) et chimisorption du CO. Les diffractogrammes des rayons X ont été collectés avec un goniomètre Siemens D5000 en utilisant la raie Cu-K<sub>α</sub> (filtre Ni). L'échantillon est d'abord finement broyé puis disposé en pastille sur un support. Les micrographies ont été obtenues avec un microscope électronique à transmission Jeol 200 CX (200 kV). Les échantillons ont été broyés et dispersés dans de l'éthanol avant dépôt sur une grille de cuivre recouverte d'un film polymère.

Une méthode volumétrique statique a été utilisée pour la chimisorption du CO [21, 22]. Les mesures ont été réalisées avec un Sorptomatic Fisons 1990 équipé d'une pompe à vide turbomoléculaire qui permet d'atteindre un vide de 10<sup>-3</sup> Pa. Le catalyseur encore non réduit a été préalablement réduit sous hydrogène *in situ* : le débit d'hydrogène étant égal à 0.0372 mmol/s, les échantillons ont été chauffés de 25 à 350°C à une vitesse de 350°C/h, puis maintenus pendant 3 h à 350°C. Après dégazage sous vide de 16 h à 340°C, l'adsorption de monoxyde de carbone a été réalisée à 30°C. Comme la chimisorption à la surface des atomes de platine et la physisorption sur les sites métalliques et la surface du support ont lieu simultanément, il est nécessaire de séparer les effets de ces deux phénomènes. Une première isotherme d'adsorption du CO a donc été réalisée de manière à mesurer la quantité totale de CO adsorbé (chimisorbé + physisorbé). Le catalyseur étudié a ensuite été dégazé sur l'unité de mesure à 30°C pendant 2 h sous 10<sup>-3</sup> Pa, puis une seconde isotherme d'adsorption a été mesurée afin d'évaluer la quantité de CO physisorbée. La quantité totale de CO chimisorbée

a été déduite en soustrayant la seconde courbe de la première et en extrapolant la courbe résultante linéaire et quasi horizontale à  $p/p_0 = 0$ .

### 5.2.3 Tests catalytiques : hydrogénation du benzène

Les catalyseurs ont été testés pour l'hydrogénation du benzène à 120, 130, 140 et 150°C, à la pression atmosphérique. Le rapport molaire  $H_2/C_6H_6$  a été fixé à 11, et le débit de  $C_6H_6$  a été maintenu à 0.0455 mmol/h. Un schéma de l'installation est présenté à la Fig. 5.1. L'alimentation en gaz est fixée par un débitmètre massique Bronkhorst. Le débit de benzène liquide est contrôlé par une pompe HPLC Gilson 305. Le réacteur, de type BTRS Autoclave Engineers, est enfermé dans une enceinte chauffante dont la température est contrôlée à 0.1°C près. Un système de boucles placé en amont du réacteur et à l'intérieur de l'enceinte chauffée assure la vaporisation du benzène et le mélange des réactifs. Deux thermocouples permettent de mesurer les températures du réacteur et du lit catalytique. Le premier, à l'intérieur de l'enveloppe du réacteur, sert de référence permettant d'ajuster la température du four par un contrôleur PID. Le second, placé juste au-dessus du lit catalytique, permet de vérifier que la température du catalyseur n'est pas supérieure à la température de consigne, la réaction d'hydrogénation du benzène étant fortement exothermique ( $-\Delta H_r = 213$  kJ/mol [23]). Les compositions de l'alimentation et de l'effluent ont été analysées par un chromatographe équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

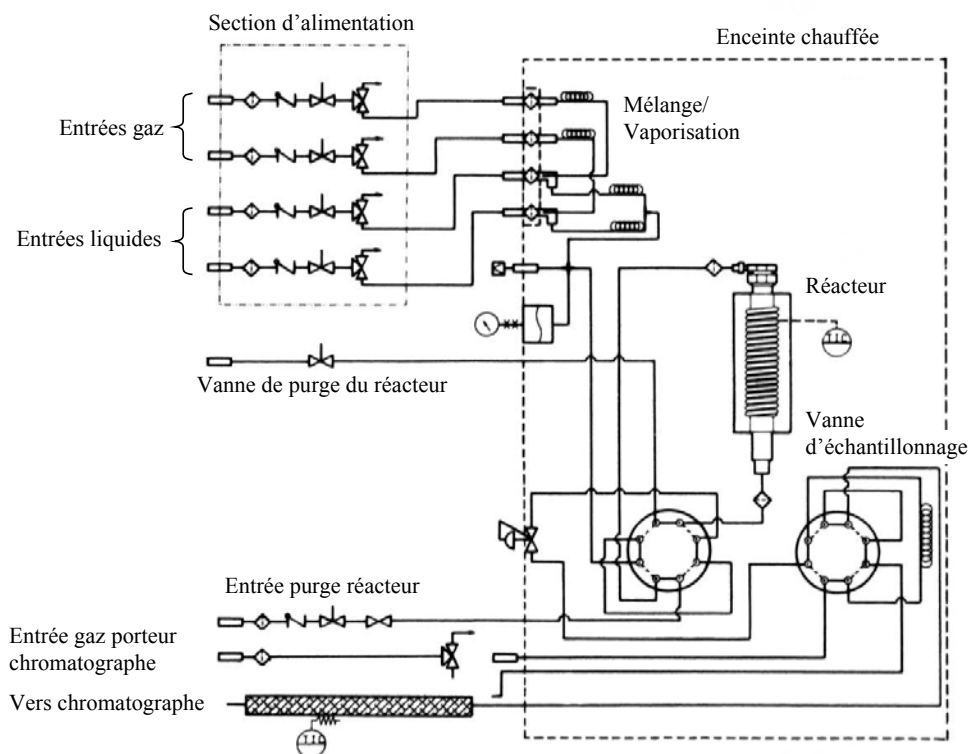


Fig. 5.1. Installation d'hydrogénation du benzène. M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Engenharia Química de l'Université de Porto (Portugal).

Pour chaque test, 0.05 g de catalyseur frais, broyé entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ , ont été introduits dans le réacteur. La réduction du catalyseur sous hydrogène a été réalisée *in situ* dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les échantillons destinés à la caractérisation, c'est-à-dire sous un débit d'hydrogène égal à 0.025 mmol/s, à 350°C et pendant 3 h, après une rampe de température de 350°C/h. Chaque test catalytique a débuté à 120°C. Cette température a été maintenue jusqu'à ce qu'un état quasi stationnaire soit atteint, soit après une durée de 2 h environ. Ensuite, la température a été augmentée de 10°C en 10°C, et la réaction a été suivie à chaque palier de température pendant 30 min supplémentaires. Pour chaque palier, un état quasi stationnaire a été observé.

L'activité des différents catalyseurs a été calculée comme étant la quantité de benzène transformé en cyclohexane par gramme de platine et par unité de temps. Comme la réaction d'hydrogénation du benzène est insensible à la structure des particules de platine [24-26], l'activité du catalyseur est directement liée à la quantité de métal exposée, c'est-à-dire à la surface de métal disponible. L'activité catalytique est donc une mesure indirecte de la dispersion du métal, celle-ci étant définie comme la quantité d'atomes de métal accessibles par rapport à la quantité totale de métal présente sur le support. L'énergie d'activation de la réaction catalysée par le platine a également pu être déterminée à partir des mesures effectuées aux différentes températures (120, 130, 140 et 150°C).

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec les données publiées dans la littérature pour des supports de type charbon actif, les conditions de réaction choisies sont identiques à celles utilisées par Aksoylu *et al.* [24-26], à l'exception de la masse totale de catalyseur testé (0.05 g au lieu de 0.25 g). En effet, les conversions obtenues avec 0.25 g de catalyseur étaient systématiquement égales à 100%, pour toutes les températures : la masse de catalyseur a donc été diminuée jusqu'au minimum permis par la configuration de l'installation existante.

## 5.3 RÉSULTATS

### 5.3.1 Caractérisation des supports et des catalyseurs

Les caractéristiques texturales des trois xérogels de carbone, déterminées préalablement à l'étape d'imprégnation, sont reprises au Tableau 5.2. Les xérogels obtenus ont une texture très différente selon le pH de la solution : le volume poreux total,  $V_v$ , varie de 2.1 à 0.41  $\text{cm}^3/\text{g}$  selon le pH de la solution de précurseurs. La Fig. 5.2 montre la distribution de la taille des mésopores et des macropores pour les trois xérogels. La série des xérogels de carbone comprend un matériau micro-macroporeux avec des macropores de 70 nm de diamètre maximum (X-525), un carbone micro-mésoporeux avec des mésopores de 40 nm de diamètre maximum (X-560), et un support micro-mésoporeux avec des mésopores de 10 nm de diamètre maximum (X-625).

Tableau 5.2. Caractéristiques texturales des trois supports carbonés et des catalyseurs après imprégnation, séchage et réduction

Échantillon	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{DUB}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{p}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{Hg}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{v}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$d_{\text{p,max}}$ (nm)	$\rho_{\text{bulk}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
	$\pm 5$	$\pm 0.01$	$\pm 0.05$	$\pm 0.05$	$\pm 0.1$	$\pm 1$	$\pm 0.02$
Support avant imprégnation							
X-525	645	0.26	1.17	1.72	2.1	70 <sup>c</sup>	0.40
X-560	615	0.25	1.29	1.06	1.29 <sup>b</sup>	40 <sup>d</sup>	0.56
X-625	600	0.25	0.41	- <sup>a</sup>	0.41 <sup>b</sup>	10 <sup>d</sup>	1.15
Catalyseur							
X-525-Pt	545	0.22	1.14	1.73	2.0	70 <sup>c</sup>	0.40
X-560-Pt	545	0.24	1.30	1.05	1.30 <sup>b</sup>	40 <sup>d</sup>	0.57
X-625-Pt	355	0.16	0.29	- <sup>a</sup>	0.29 <sup>b</sup>	10 <sup>d</sup>	1.19

Notes : -<sup>a</sup> non mesurable (échantillon mésoporeux – pores de très petite taille); -<sup>b</sup>  $\pm 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$  (échantillon micro-mésoporeux pour lequel  $V_{\text{v}} = V_{\text{p}}$ ); -<sup>c</sup> obtenu par la loi de Washburn (porosimétrie au mercure); -<sup>d</sup> obtenu par la théorie de Broekhoff-de Boer (adsorption-désorption d'azote) .

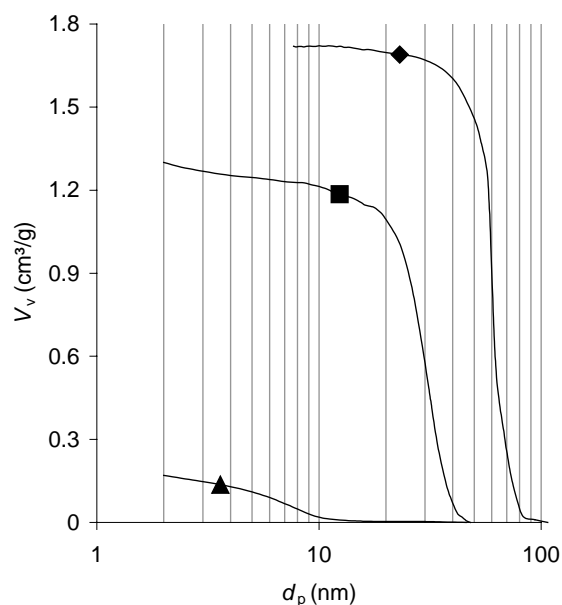


Fig. 5.2. Distributions de la taille des mésopores et des macropores des trois supports : (◆) X-525, (■) X-560 et (▲) X-625.

La Fig. 5.3 regroupe les résultats de la désorption à température programmée pour les trois supports carbonés. L'élimination du CO (Fig. 5.3a) et du CO<sub>2</sub> (Fig. 5.3b) ont été suivies par spectrométrie de masse. Les différents pics de désorption peuvent être attribués à des groupements oxygénés de surface spécifiques [19-20]. Ces groupements sont représentés à la Fig. 5.4. Dans le cas des xérogels de carbone, qui ont été préalablement pyrolysés à 800°C, ces groupements se forment par chimisorption de l'oxygène lorsque le matériau est mis en contact avec l'atmosphère [4]. Pour le CO, les groupements phénol et éther désorbent vers 600-700°C, et les fonctions carbonyle et quinone ne sont éliminées qu'au-delà de 700°C. Le pic à 300°C environ est parfois attribué aux anhydrides carboxyliques. Dans le cas du CO<sub>2</sub>, les pics de désorption situés entre 200 et 400°C correspondent aux acides carboxyliques. Les anhydrides carboxyliques sont généralement répertoriés entre 600 et 700°C, mais certains auteurs ont observé leur dégradation vers 300-400°C. Il faut noter que

les groupements anhydride carboxylique peuvent provenir de la condensation entre deux acides carboxyliques contigus. Le pic détecté entre 700 et 800°C correspond à la fonction lactone. D'une manière générale, les compositions de surface des trois supports ne présentent pas de différences notables. Les résultats quantitatifs obtenus sont rassemblés au Tableau 5.3. Les quantités de CO et de CO<sub>2</sub> dégagées,  $n_{CO}$  et  $n_{CO_2}$ , sont très proches et peu élevées :  $n_{CO}$  est compris entre 375 et 530  $\mu\text{mol/g}_C$  et  $n_{CO_2}$  varie de 119 à 192  $\mu\text{mol/g}_C$ . Pour des charbons actifs préalablement oxydés, à l'acide nitrique ou à l'oxygène par exemple, la quantité de CO désorbée peut aller jusqu'à 6000-6500  $\mu\text{mol/g}_C$  et celle de CO<sub>2</sub> jusqu'à 1000-1500  $\mu\text{mol/g}_C$  [20]. Les variations observées entre les trois xérogels de carbone sont très minimales, et la composition de surface peut être considérée comme quasi constante.

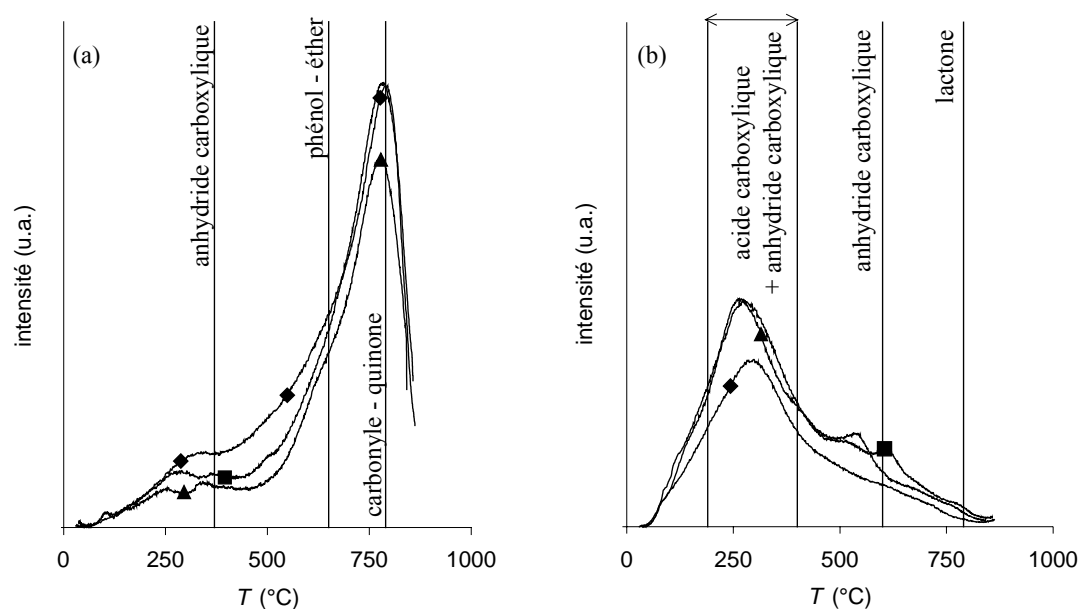


Fig. 5.3. Désorption à température programmée (DTP) sous courant d'hélium pour les trois supports carbonés. Vitesse de chauffe = 5°C/min. (a) CO; (b) CO<sub>2</sub>. (◆) X-525; (■) X-560; (▲) X-625.

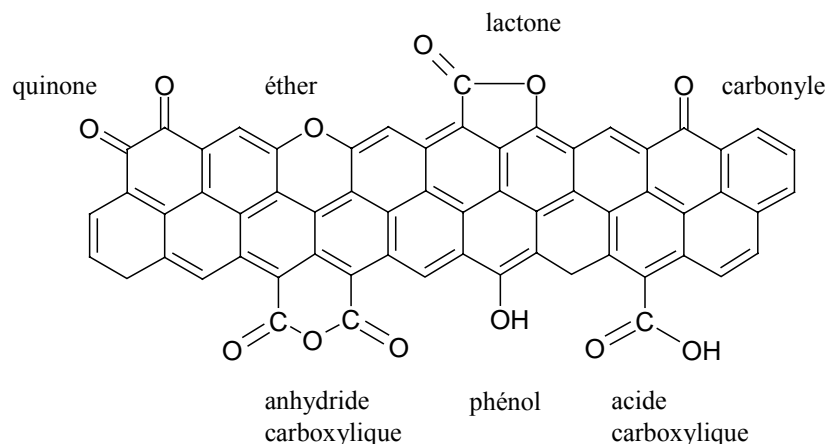


Fig. 5.4. Groupements de surface généralement observés dans les carbones.



Tableau 5.3. Résultats de la DTP

Support	CO ( $\mu\text{mol/g}_C$ )	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g}_C$ )
X-525	530	119
X-560	447	177
X-575	374	192

Après imprégnation, séchage et réduction, les paramètres texturaux des supports carbonés changent peu (Tableau 5.2). On remarque une légère diminution de la surface spécifique,  $S_{\text{BET}}$ , et du volume des micropores,  $V_{\text{DUB}}$ . Cette diminution est surtout marquée pour le catalyseur X-625-Pt :  $V_{\text{DUB}} = 0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$  au lieu de  $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour le support brut. Elle est quasi nulle pour X-560-Pt, et assez réduite pour X-525-Pt ( $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$  au lieu de  $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Le volume correspondant aux mésopores et aux macropores, c'est-à-dire  $V_v - V_{\text{DUB}}$ , reste pratiquement constant. La taille maximale des pores,  $d_{p,\text{max}}$ , n'évolue pas. La Fig. 5.5 montre les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des supports de départ (Fig. 5.5a) et des catalyseurs après imprégnation, séchage et réduction (Fig. 5.5b). La forme de l'hystérésis reste identique, mais le volume adsorbé à basse pression relative, caractéristique de la microporosité, diminue pour X-625-Pt.

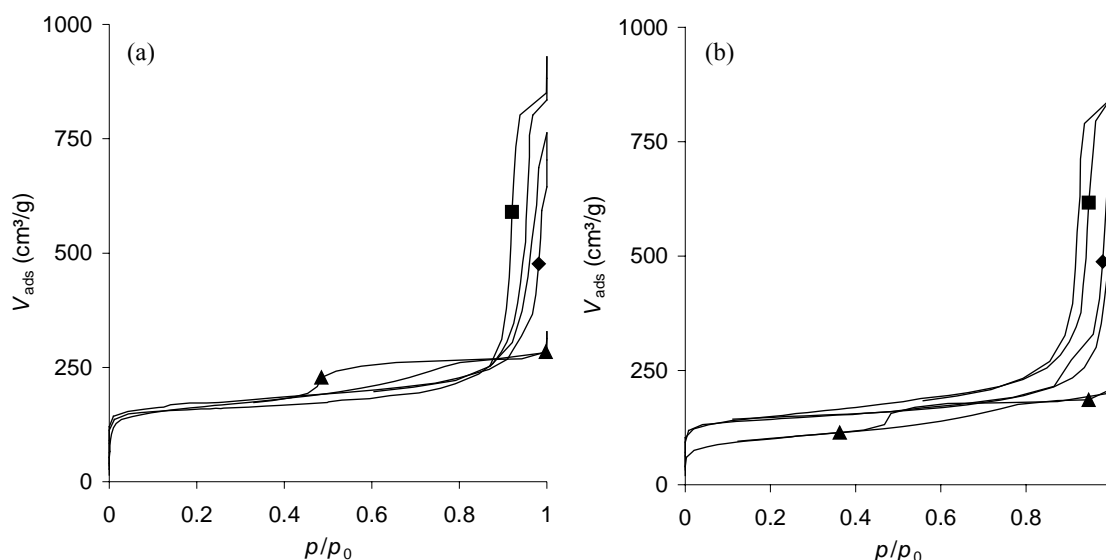


Fig. 5.5. Évolution des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des trois supports. (a) Support brut et (b) catalyseur final. (◆) X-525; (■) X-560; (▲) X-625.

Le Tableau 5.4 rassemble les données de l'analyse de la teneur en platine par ICP et les résultats de la chimisorption du CO. La teneur en métal observée par mesure ICP,  $\text{Pt}_{\text{ICP}}$ , est systématiquement supérieure à la valeur nominale,  $\text{Pt}_{\text{th}}$  (de 1.9 à 4.5% au lieu de 1.0%). La teneur en platine est d'autant plus grande, par rapport à la valeur nominale, que la concentration de la solution d'acide hexachloroplatinique est élevée. Ce résultat suggère l'existence d'interactions entre le support et les ions hexachloroplatinate. Par conséquent, la solution en excès doit s'appauvrir au fur et à mesure que ceux-ci s'adsorbent sur le support.

En effet, la solution d'imprégnation, à l'origine jaune vif, se décolore rapidement au contact de tous les supports carbonés. La fraction de platine effectivement déposée sur le support,  $Pt_{\%}$ , peut être calculée à partir de la quantité totale de platine contenue dans la solution d'imprégnation, de la quantité de carbone imprégné, et de la teneur réelle en platine dans les catalyseurs finaux. Pour tous les xérogels de carbone,  $Pt_{\%}$  est identique (de 75 à 77%).

Tableau 5.4. Teneurs nominale et maximale en platine et résultats des analyses ICP, DRX, et de la chimisorption du CO

Catalyseur	$Pt_{th}$ (% mass.)	$Pt_{max}$ (% mass.)	ICP		DRX	CO
			$Pt_{ICP}$ (% mass.)	$Pt_{\%}$ (%)	$d_{DRX}$ (nm)	$n_{s,m}$ (mmol/g <sub>Pt</sub> )
X-525-Pt	1.0	2.4	1.9	77	< 2	1.92
X-560-Pt	1.0	2.5	1.9	75	< 2	3.14
X-625-Pt	1.0	6.0	4.5	75	< 2	2.15

$Pt_{th}$  : teneur nominale en platine;  $Pt_{max}$  : teneur maximale en platine en considérant l'excès de solution;  $Pt_{ICP}$  : teneur réelle en platine mesurée par ICP;  $Pt_{\%}$  : fraction de la quantité de platine contenue dans la totalité de la solution d'imprégnation qui s'est effectivement déposée sur le carbone;  $d_{DRX}$  : taille des particules métalliques obtenue par diffraction des rayons X (loi de Scherrer);  $n_{s,m}$  : quantité de CO nécessaire à la formation d'une monocouche chimisorbée à la surface des atomes de Pt.

Les résultats de la diffraction des rayons X sont présentés à la Fig. 5.6. Pour comparaison, un catalyseur dispersé sur charbon actif microporeux, préparé par une méthode d'imprégnation similaire, est également présenté. Les raies de Bragg les plus intenses du platine et du carbone graphite sont représentées par les deux droites verticales. La raie (111) du platine est bien visible pour le catalyseur dispersé sur charbon actif. La taille moyenne des particules métalliques,  $d_{DRX}$ , peut être calculée à partir de l'élargissement du pic par la formule de Scherrer [22] :

$$d_{DRX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.2)$$

où  $k$  est un facteur de forme, généralement considéré égal à 1 pour l'analyse de nanoparticules dispersées,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic et  $\theta$  sa position. Dans le cas du catalyseur supporté sur charbon actif, le diamètre moyen des particules métalliques est égal à 4.2 nm, ce qui est assez classique pour les catalyseurs au Pt supportés sur charbon actif obtenus par cette méthode d'imprégnation [24-26]. Il faut noter que la DRX est sensible au volume des particules : si le métal n'est pas dispersé de manière uniforme, les particules les plus grosses ont une influence plus marquée sur le signal de diffraction, et la taille des particules obtenues par la loi de Scherrer est surestimée. La taille moyenne des cristallites calculée à partir de l'élargissement du pic de diffraction correspond alors à un diamètre moyen en volume  $\sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3$  [22], où  $n_i$  est le nombre de particules de diamètre  $d_i$ . Dans le cas des catalyseurs supportés sur xérogel de carbone, on devine à peine la raie correspondant au platine pour X-625-Pt, et celle-ci est totalement invisible pour les échantillons X-560-Pt et X-525-Pt. La limite de détection du pic de platine est d'environ 2 nm, ce qui indique que la taille des particules obtenues avec les xérogels de carbone comme support est inférieure à cette valeur.

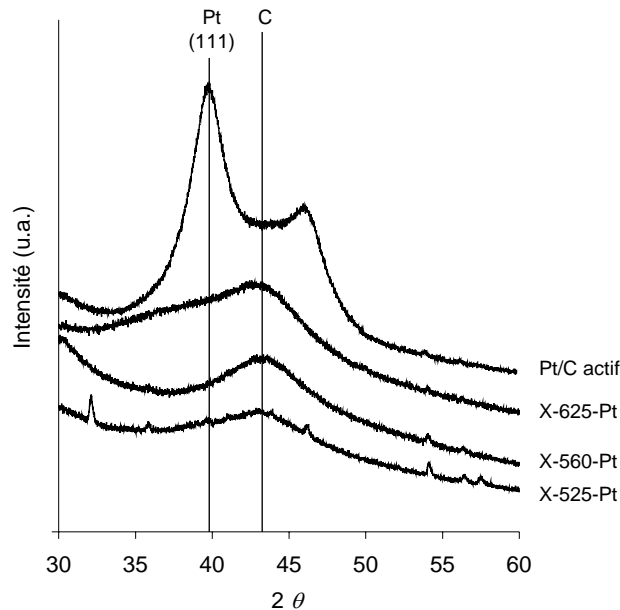


Fig. 5.6. Diffraction des rayons X effectuée sur les catalyseurs réduits. Les droites verticales représentent les raies les plus intenses du platine ( $2\theta = 39.85$ ) et du carbone graphite ( $2\theta = 43.25$ ). Les courbes ont été décalées pour éviter leur superposition.

La quantité de CO chimisorbé ramenée à l'unité de masse de platine,  $n_{s,m}$ , varie de 1.92 à 3.14 mmol/g<sub>Pt</sub> pour la série des xérogels. Ces résultats confirment à nouveau la présence du platine sur le support, et montrent que la surface de platine accessible, ramenée à l'unité de masse du métal, est particulièrement élevée pour l'échantillon X-560-Pt ( $n_{s,m} = 3.14$  mmol/g<sub>Pt</sub> au lieu de 1.92 et 2.15 mmol/g<sub>Pt</sub> pour les catalyseurs X-525-Pt et X-625-Pt). L'analyse de la dispersion du métal, c'est-à-dire de la surface accessible, sera abordée au § 5.4.

La Fig. 5.7 montre les images obtenues par microscopie électronique à transmission pour les trois catalyseurs après réduction du métal. Les particules métalliques sont à peine discernables, quel que soit le support (Fig. 5.7a, b et c), la taille de celles-ci étant à la limite de la détection. Les particules métalliques ont, dans tous les cas, un diamètre inférieur à 2 nm, et probablement même inférieure à 1 nm pour X-560-Pt et X-525-Pt. Pour des questions de distorsion d'image liée à l'astigmatisme, il n'a pas été possible d'observer les échantillons à grossissement plus élevé. Une mesure plus précise de la taille des particules pour les catalyseurs X-525-Pt, X-560-Pt et X-625-Pt n'est donc pas possible par cette technique qui confirme néanmoins les résultats de la diffraction des rayons X et de l'analyse ICP : le métal est bien présent dans le support carboné, mais il est extrêmement bien divisé. Dans le cas du catalyseur Pt/charbon actif dont l'analyse par diffraction des rayons X a été présentée pour comparaison, les particules ont un diamètre compris entre 2 et 5 nm (Fig. 5.7d).

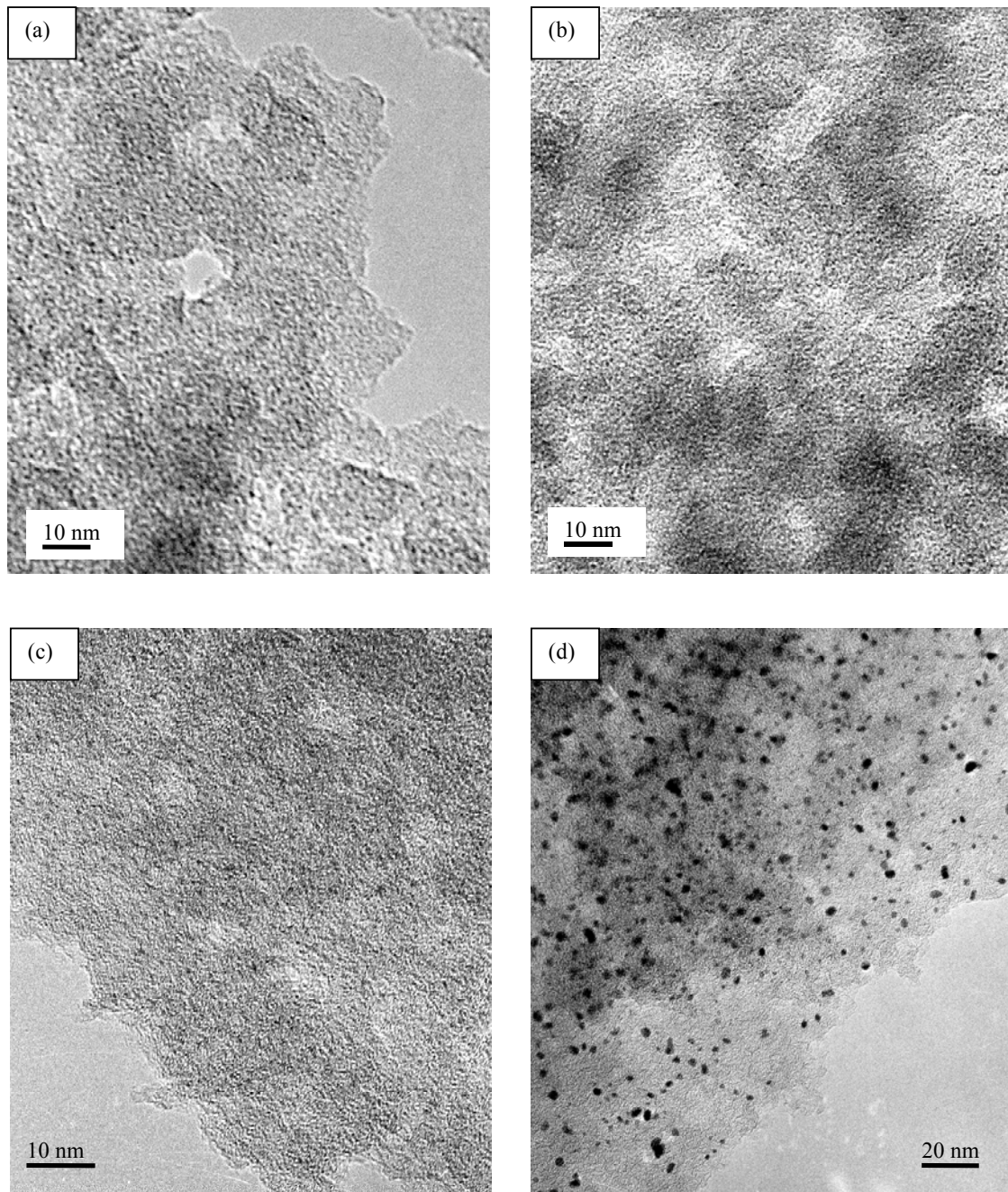


Fig. 5.7. Microscopie électronique à transmission. (a) X-525-Pt; (b) X-560-Pt; (c) X-625-Pt; (d) Pt/charbon actif (4% en masse).

### 5.3.2 Tests catalytiques : hydrogénation du benzène

Les résultats des tests catalytiques obtenus pour les quatre températures sont présentés au Tableau 5.5. L'hydrogénation du benzène sur les catalyseurs Pt/xérogel de carbone a conduit à des conversions très élevées, même avec des quantités de catalyseur très faibles. Les conditions de réactions sont identiques à celles utilisées dans le cadre des travaux de Aksoylu

*et al.* [24-26], à l'exception de la quantité de catalyseur utilisée, diminuée de 0.250 à 0.050 g de manière à ce que la conversion ne dépasse pas 50%. Étant donné les dimensions du réacteur (diamètre = 6 mm), il n'a pas été possible de réduire la quantité de catalyseur introduite en deçà de 0.050 g sans craindre un contact insuffisant entre le catalyseur et les réactifs. La vitesse de réaction apparente par unité de masse de métal,  $r_a$ , a été calculée pour chaque catalyseur et pour chaque température à partir de la conversion mesurée.

Tableau 5.5. Résultats des tests catalytiques

Catalyseur	$r_a$ ( $\mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{s})$ )			
	120°C	130°C	140°C	150°C
X-525-Pt	869	1203	1808 <sup>a</sup>	2339 <sup>a</sup>
X-560-Pt	1842	2513 <sup>a</sup>	2840 <sup>a</sup>	- <sup>b</sup>
X-625-Pt	1122	1175 <sup>a</sup>	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>

$r_a$  : vitesse de réaction apparente pour l'hydrogénation du benzène, rapportée à l'unité de masse de platine.

Notes : -<sup>a</sup> conversion > 50%; -<sup>b</sup> conversion > 70% (résultats non retenus).

Pour les catalyseurs supportés sur xérogel de carbone, les vitesses de réaction apparentes varient de 869 à 1842  $\mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{s})$  à 120°C, et de 1175 à 2513  $\mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{s})$  à 130°C. À partir de 140°C, la conversion observée est supérieure à 50% pour tous les catalyseurs. Elle dépasse 70% à 150°C pour les catalyseurs X-560-Pt et X-625-Pt, et les valeurs de la vitesse apparente n'ont pas été retenues. Ces valeurs de la vitesse apparente, rapportées à l'unité de masse de platine, sont extrêmement élevées en comparaison de celles obtenues dans d'autres études pour des catalyseurs Pt/charbon actif préparés par imprégnation après différents traitements du support carboné destinés à augmenter la dispersion du métal. À titre de comparaison, Aksoyul *et al.* [24-26] mentionnent des vitesses apparentes de l'ordre de 50 à 450  $\mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{s})$  pour des catalyseurs obtenus par imprégnation de charbons actifs, oxydés ou non, avec des solutions d'acide hexachloroplatinique et testés à la même température, dans les mêmes conditions. L'activité des catalyseurs X-525-Pt et X-625-Pt est du même ordre de grandeur que celle de catalyseurs Pt/charbon actif préparés par dépôt d'organométalliques en phase vapeur [26], méthode plus performante mais beaucoup plus compliquée que l'imprégnation d'un support par une solution aqueuse d'un sel de platine. La vitesse apparente obtenue pour l'échantillon X-560-Pt à 120°C (1842  $\mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{s})$ ) est presque dix fois plus élevée que celle de charbons actifs imprégnés, et deux fois plus élevée que celle des catalyseurs obtenus par dépôt d'organométalliques.

Les vitesses observées ne sont évidemment que des vitesses apparentes de réaction. Elles ne sont égales à la vitesse intrinsèque que dans le cas où il n'existe aucune limitation diffusionnelle, et si le réacteur est différentiel. Si l'on peut encore, en première approximation, considérer le réacteur comme différentiel pour les mesures cinétiques effectuées à 120°C (conversion < 40%), cette hypothèse n'est certainement plus justifiée à des températures plus élevées ( $T = 130^\circ\text{C}$  : conversion comprise entre 40 et 60%). Les résultats seront traités plus loin en considérant le réacteur comme étant différentiel à 120°C, et comme étant intégral lorsque les mesures à 130, 140 et 150°C sont utilisées. L'existence de limitations diffusionnelles peut être mise en évidence par le calcul du module de Weisz  $\Phi$  [27] :

$$\Phi = \frac{r_a \rho_{\text{bulk}} L^2}{D_e C_s} \quad (5.3)$$

où  $r_a$  est la vitesse de réaction observée (mmol/(kg.s)),  $\rho_{\text{bulk}}$  est la masse spécifique globale du catalyseur (kg/m<sup>3</sup>),  $L$  est le rapport entre le volume et la surface externe de l'objet poreux considéré (m),  $D_e$  est le coefficient de diffusion effective du benzène (m<sup>2</sup>/s) et  $C_s$  est la concentration en benzène à la surface externe du pellet de catalyseur (mmol/m<sup>3</sup>). Dans le cas de pellets sphériques,  $L = d/6$ , où  $d$  est le diamètre du pellet. Le module de Weisz compare la vitesse de réaction observée à la vitesse de diffusion. Lorsque  $\Phi \ll 1$ , la diffusion dans les pores n'a pas d'effet significatif, et la vitesse de réaction observée,  $r_a$ , est égale à la vitesse de réaction intrinsèque. Lorsque  $\Phi \gg 1$ , les limitations diffusionnelles modifient la cinétique apparente, et  $r_a$  peut être très différent de la vitesse de réaction intrinsèque. Le coefficient de diffusion effective,  $D_e$ , peut être développé comme une combinaison de la diffusion moléculaire,  $D_m$ , et de la diffusivité de Knudsen, selon l'équation de Bosanquet [27]:

$$D_e = \left( \frac{1}{D_m} + \frac{2}{97 \times 10^{-3} d_p \sqrt{T/M}} \right)^{-1} \quad (5.4)$$

où  $\varepsilon$  est la fraction de vide du pellet de catalyseur,  $d_p$  la taille des pores,  $M$  la masse molaire du benzène ( $78.11 \times 10^{-6}$  kg/mmol),  $T$  la température (K), et  $D_m$  la diffusivité moléculaire du benzène dans la phase fluide, considérée égale à la diffusivité du benzène dans l'hydrogène.  $D_m$  peut être calculé selon la température du fluide par l'équation de Chapman-Enskog [27] : entre 120 et 150°C,  $D_m$  est compris entre  $1.61 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s et  $1.39 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s. Le pellet de catalyseur peut être considéré comme constitué de deux niveaux, possédant chacun sa taille de pores, sa masse spécifique, sa fraction de vide et sa dimension caractéristique  $L$  propres : un premier niveau correspondant au pellet lui-même, et un second correspondant aux nodules. Un calcul détaillé du module de Weisz pour les deux niveaux, ainsi que les hypothèses de calcul retenues pour des supports identiques, sont présentés au chapitre 7 pour la réaction d'hydrodécholoration du 1,2-dichloroéthane sur des alliages Pd-Ag supportés sur des xérogels de carbone. Le calcul ne sera donc pas complètement détaillé ici.

Au niveau du pellet,  $\rho_{\text{bulk}}$  est donné au Tableau 5.2 (X-525-Pt : 400 kg/m<sup>3</sup>; X-560-Pt : 570 kg/m<sup>3</sup>; X-625-Pt : 1190 kg/m<sup>3</sup>). Afin de considérer le cas le plus défavorable, c'est-à-dire les conditions pour lesquelles la diffusion est la plus lente,  $d_p$  est choisi égal à la plus petite taille de méso- ou de macropores, c'est-à-dire la taille au-dessus de laquelle les pores représentent 95% du volume poreux.  $d_p$  est donnée par la Fig. 5.2 (X-525-Pt :  $d_p = 40$  nm; X-560-Pt :  $d_p = 20$  nm; X-625-Pt :  $d_p = 4$  nm). Quant à la fraction de vide, elle est comprise entre 0.70 (X-525-Pt) et 0.15 (X-625-Pt). Si l'on considère qu'il n'y a pas de limitations de transport externe de matière,  $C_s$  est égale à la concentration dans le courant de fluide. À nouveau, les conditions les plus défavorables sont rencontrées lorsque la concentration est minimale, c'est-à-dire en considérant  $C_s$  comme étant la concentration à la sortie du réacteur. Celle-ci varie de 900 à 1600 mmol/m<sup>3</sup>. Par cette méthode, on obtient des modules de Weisz au niveau du pellet de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-5}$ , selon les conditions de réaction et le catalyseur utilisé. Au niveau des nodules de carbone, dont la dimension caractéristique  $L$  varie de 10 à 100 nm, et pour lesquels la masse spécifique et la fraction de vide sont constantes quel que soit le support ( $\varepsilon = 0.2$  et  $\rho_{\text{bulk}} = 1400$  kg/m<sup>3</sup>), le module de Weisz est inférieur à  $10^{-8}$ . On peut donc considérer que le catalyseur fonctionne en régime chimique, la diffusion des réactifs étant suffisamment rapide pour ne pas avoir d'effet sur la cinétique observée.

Pour un réacteur isotherme intégral à l'état stationnaire, et si la réaction peut être considérée comme d'ordre 1 par rapport au benzène, on démontre qu'il existe la relation suivante entre la conversion ( $f$ ) et l'énergie apparente d'activation de la réaction ( $E_a$ ) :

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-f}\right) = \ln C - \frac{E_a}{RT} \quad (5.5)$$

$C$  étant une constante,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température. L'énergie d'activation apparente de la réaction d'hydrogénation du benzène sur le platine a été calculée pour les catalyseurs à partir des données expérimentales obtenues entre 120 et 150°C. Les valeurs calculées de  $E_a$  sont de 57 à 64 kJ/mol, ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs mentionnées dans la littérature (30-70 kJ/mol [28]).

## 5.4 DISCUSSION

Selon plusieurs études antérieures effectuées sur des catalyseurs au platine supportés sur charbon actif, la dispersion du métal est essentiellement liée à deux paramètres : la texture poreuse du support et sa composition de surface [1-6]. La composition de surface détermine les interactions entre le support et l'espèce à disperser, mais aussi les interactions entre le solvant et le support. Ainsi, l'existence dans le support carboné de groupements de surface oxygénés, tels que les fonctions acide carboxylique, phénol, lactone ou anhydride carboxylique, permettent d'obtenir des dispersions plus élevées après l'étape d'imprégnation [4-6]. L'augmentation de la dispersion est attribuée : (i) aux interactions entre l'ion métallique et la surface du carbone, via des sites d'adsorption; (ii) lorsqu'un solvant polaire comme l'eau est utilisé, à l'augmentation du caractère hydrophile du support, permettant ainsi à la solution d'imprégnation de mieux pénétrer dans la porosité. Dans le même ordre d'idée, la texture poreuse du matériau choisi comme support constitue un paramètre important lors de l'imprégnation. D'une part, la surface interne du support est d'autant plus accessible à la solution d'imprégnation que les pores sont de grande taille [1, 4]. D'autre part, lorsque la surface totale accessible est élevée, les interactions entre particules métalliques sont moindres et celles-ci ont tendance à rester de petite taille après la réduction.

La composition de surface du carbone a également une grande importance lors de la réduction du métal, qui a généralement lieu entre 200 et 500°C. En effet, le frittage des particules métalliques dépend fortement de leur interaction avec le support, définie par les fonctions chimiques présentes à la surface. À ce titre, les groupements oxygénés semblent avoir un effet négatif sur la dispersion du platine après la réduction [4]. Cet effet est attribué à une modification de la délocalisation, par les oxygènes, des électrons  $\pi$  des cycles benzéniques du support carboné, responsables de l'ancrage des particules métalliques. Ceci indique que la même propriété d'un matériau carboné peut avoir des effets diamétralement opposés sur la dispersion du métal lors des traitements successifs, et qu'une bonne dispersion résulte généralement d'un compromis : les groupements oxygénés sont nécessaires pour que la solution d'imprégnation puisse pénétrer dans le matériau, mais il faut que ceux-ci soient éliminés lors de la réduction pour éviter le frittage des particules métalliques. Rodríguez-Reinoso [4] arrive à la conclusion que la dispersion du platine sur les charbons actifs est d'autant meilleure que le support ne contient que des groupements oxygénés qui se dégradent à relativement basse température. Ces groupements oxygénés permettent à la solution d'imprégnation de pénétrer dans le support, mais ne résistent pas au traitement de réduction.

Lorsqu'on compare la texture des xérogels de carbone à celle des charbons actifs classiques, on remarque que les charbons actifs sont en général beaucoup moins homogènes que les carbones synthétiques. Les charbons actifs peuvent être représentés par des zones entièrement microporeuses d'assez grandes dimensions, séparées par des mésopores ou des macropores de taille très variable (de quelques nanomètres à plusieurs micromètres) occupant généralement un volume plutôt restreint par rapport aux micropores. En revanche, les xérogels de carbone présentent des méso- et des macropores, répartis de manière homogène dans toute la masse du support. La texture poreuse des xérogels de carbone est donc beaucoup plus propice à l'absorption d'un liquide que celle d'un charbon actif, et il est possible que la présence de groupements oxygénés soit moins cruciale pour une pénétration optimale du solvant à l'intérieur de la texture poreuse dans le cas des xérogels de carbone. La teneur en groupements oxygénés des xérogels de carbone, mesurée par désorption à température programmée, est faible en comparaison de celle des charbons actifs traités de manière à augmenter leur caractère hydrophile et à faciliter l'imprégnation. Généralement, les supports de type charbon actif sont préalablement oxydés à l'acide nitrique ou à l'eau oxygénée en phase liquide, à l'oxygène ou au protoxyde d'azote en phase gazeuse [20], et la teneur en oxygène obtenue peut être de l'ordre de 10 fois supérieure à celle rencontrée dans les xérogels de carbone non traités. Néanmoins, malgré la faible teneur en groupements de surface oxygénés, la solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique n'a aucun mal à pénétrer à l'intérieur de la porosité des xérogels de carbone, ceux-ci étant capables d'absorber une quantité d'eau correspondant à 95% de leur volume poreux en quelques minutes.

Suivant les conclusions de Rodríguez-Reinoso [4], cette situation est optimale pour obtenir une dispersion du platine très élevée, puisque la quantité de groupements oxygénés résistant au traitement de réduction à 350°C (phénol, éther, carbonyle, quinone et lactone) est encore plus réduite. La présence dans les xérogels de carbone de grands volumes de méso- ou de macropores et de faibles quantités de groupements de surface pourraient ainsi expliquer la diminution drastique de la taille des particules de platine dispersées sur les xérogels de carbone par rapport aux résultats obtenus par la même méthode de synthèse avec des charbons actifs, oxydés ou non. Il faut également noter que la teneur en platine réelle est plus élevée que la teneur nominale (1.9 à 4.5% en masse au lieu de 1% en masse), ce qui indique l'existence d'interactions entre le support et les ions métalliques. L'étude de ces interactions n'a pas été développée dans le cadre de ce travail, mais devrait être abordée ultérieurement en vue de les quantifier et de déterminer la nature des sites d'ancrage.

La dispersion du platine,  $D_{Pt}$ , c'est-à-dire le nombre d'atomes de platine de surface par rapport au nombre total d'atomes de platine, est calculé par [22] :

$$D_{Pt} = n_{s,m} M_{Pt} X_{Pt-CO} \times 10^{-3} \quad (5.6)$$

où  $n_{s,m}$  est la quantité de CO nécessaire à la formation d'une monocouche chimisorbée sur les sites de platine, exprimée en mmol/g<sub>Pt</sub>, et  $M_{Pt}$  est la masse atomique du platine (195.09 g/mol).  $X_{Pt-CO}$  représente la stoechiométrie moyenne de chimisorption, c'est-à-dire le nombre moyen d'atomes de platine sur lesquels s'adsorbe une molécule de CO. L'analyse des données obtenues en chimisorption requiert le choix d'une stoechiométrie d'adsorption pour la molécule de CO sur les sites de platine. En effet, le CO peut former soit une liaison linéaire, soit une liaison pontée avec les atomes de platine de surface (Fig. 5.8). D'autres types de liaisons existent (par exemple, la liaison 'en couronne' entre trois atomes de Pt et une



molécule de CO [22]), mais sont fortement minoritaires par rapport aux liaisons linéaires et pontées. La proportion entre ces deux types de liaisons dépend de la taille des particules de platine et de la structure de celles-ci, notamment des imperfections cristallographiques et du nombre d'arêtes à la surface des particules métalliques.

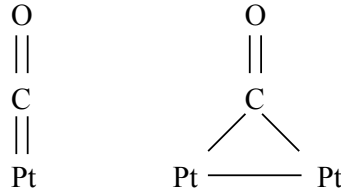


Fig. 5.8. Chimisorption du monoxyde de carbone sur le platine : CO linéaire (à gauche) et CO ponté entre deux atomes de Pt (à droite).

Dans la plupart des études rencontrées dans la littérature, effectuées sur des catalyseurs Pt/C dont la dispersion varie classiquement de 15 à 25%, la stoechiométrie  $X_{\text{Pt-CO}}$  est considérée comme égale à 1 (par exemple [29]). Néanmoins, Rodríguez-Reinoso *et al.* [30] ont montré que, pour des dispersions élevées ( $25\% < D_{\text{Pt}} < 50\%$ ),  $X_{\text{Pt-CO}}$  augmente : des liaisons pontées se forment au détriment des liaisons linéaires. Une comparaison entre la chimisorption du monoxyde de carbone et la chimisorption de l'hydrogène a mis en évidence une modification de la pente de la droite de corrélation entre la quantité de CO chimisorbé et la quantité d'atomes d'hydrogène chimisorbés sur les mêmes échantillons lorsque la dispersion dépasse 25%. En supposant que la stoechiométrie de chimisorption de l'hydrogène est d'un atome d'hydrogène par atome de platine, on trouve que la stoechiométrie d'adsorption du CO obtenue sur des particules de platine présentant une dispersion supérieure à 25% est de 1.61 atomes de Pt par molécule de CO, c'est-à-dire  $X_{\text{Pt-CO}} = 1.61$ . Ce résultat indique l'existence de liaisons pontées entre le Pt et le CO. L'explication avancée est que la formation de liaisons pontées est favorisée par l'augmentation du nombre d'atomes de platine situés à des défauts ou à des arêtes des cristaux, et que le nombre de ce type de sites d'adsorption augmente lorsque la taille des particules diminue. La taille des particules métalliques examinées dans l'étude de Rodríguez-Reinoso *et al.* [30] n'est cependant jamais inférieure à 2 nm, et il se peut que la stoechiométrie à considérer dans le cadre du présent travail s'écarte de  $X_{\text{Pt-CO}} = 1.61$ . Les données de chimisorption du CO ont donc été traitées en considérant trois valeurs du rapport stoechiométrique : (i)  $X_{\text{Pt-CO}} = 1.00$ , c'est-à-dire que le CO s'adsorbe sur le Pt via des liaisons de type linéaire uniquement; (ii)  $X_{\text{Pt-CO}} = 1.61$ , les liaisons linéaires et pontées existant dans le même rapport qu'observé par Rodríguez-Reinoso *et al.* [30]; et (iii)  $X_{\text{Pt-CO}} = 2.00$ , ce qui implique que le CO et le Pt forment des liaisons pontées uniquement. Un diamètre moyen des particules,  $d_{\text{CO}}$ , conduisant à une surface équivalente à celle détectée par la chimisorption, peut être calculée par [22] :

$$d_{\text{CO}} = \frac{6(v_m/a_m)}{D_{\text{Pt}}} \quad (5.7)$$

où  $v_m$  est le volume moyen occupé par un atome de platine dans la masse d'une particule de métal (pour Pt :  $v_m = 0.0151 \text{ nm}^3$ ) et  $a_m$  est la surface moyenne occupée par un atome de

platine à la surface de la particule (pour Pt :  $a_m = 0.0807 \text{ nm}^2$ ). Les valeurs de  $D_{\text{Pt}}$  et  $d_{\text{CO}}$  obtenues pour les trois stoechiométries de chimisorption sont rassemblées au Tableau 5.6.

Tableau 5.6. Dispersion et taille équivalente des particules

Catalyseur	$X_{\text{Pt-CO}} = 1$		$X_{\text{Pt-CO}} = 1.61$		$X_{\text{Pt-CO}} = 2$	
	$D_{\text{Pt}}$ (%)	$d_{\text{CO}}$ (nm)	$D_{\text{Pt}}$ (%)	$d_{\text{CO}}$ (nm)	$D_{\text{Pt}}$ (%)	$d_{\text{CO}}$ (nm)
X-525-Pt	34	3.3	54	2.1	67	1.7
X-560-Pt	61	1.8	99	1.1 <sup>a</sup>	122 <sup>b</sup>	- <sup>c</sup>
X-625-Pt	41	2.8	66	1.7	82	1.4

$X_{\text{Pt-CO}}$  = stoechiométrie de chimisorption du CO sur le platine;  $D_{\text{Pt}}$  = dispersion du platine;  $d_{\text{CO}}$  = diamètre équivalent des particules métalliques obtenu par chimisorption du CO.

Notes : -<sup>a</sup> valeur maximale, tous les atomes de Pt étant accessibles; -<sup>b</sup> valeur absurde puisque supérieure à 100%; -<sup>c</sup> non calculé, la valeur de dispersion obtenue étant absurde.

Les résultats obtenus en considérant  $X_{\text{Pt-CO}} = 1$  conduisent à des tailles de particules  $d_{\text{CO}}$  nettement supérieures à celles observées par microscopie électronique et diffraction des rayons X. Dans le cas de X-525-Pt et X-625-Pt,  $d_{\text{CO}} = 3.3$  et  $2.8$  nm, respectivement. Or, des particules de l'ordre de 3 nm devraient être détectées par diffraction des rayons X, et les images MET montrent que les particules métalliques ont une taille de l'ordre de 1 à 1.5 nm maximum. Dans le cas de X-560-Pt, le résultat obtenu est plausible par rapport aux résultats de DRX ( $d_{\text{CO}} = 1.8$  nm, difficilement détectable par DRX), mais la taille des particules, difficilement observables par MET, est plutôt de l'ordre de 1 nm voire moins. Ces résultats indiquent soit qu'une partie du métal n'est pas accessible, soit que la stoechiométrie de chimisorption  $X_{\text{Pt-CO}}$  est sous-estimée. Dans le cas de X-525-Pt et X-625-Pt, il est possible qu'une partie du métal soit enfermée dans des micropores bouchés par d'autres particules métalliques, une diminution de la surface spécifique,  $S_{\text{BET}}$ , ayant été constatée. Ce n'est pas le cas pour X-560-Pt, pour lequel toutes les particules de platine devraient être accessibles.

Considérer  $X_{\text{Pt-CO}} = 2$  mène à un résultat absurde pour l'échantillon X-560-Pt ( $D_{\text{Pt}} > 100\%$ ); la seule explication possible est que la stoechiométrie d'adsorption choisie n'est pas appropriée. Les résultats obtenus avec les autres catalyseurs sont, par contre, en assez bon accord avec les tailles de particules observées par les autres techniques si l'on admet que tout le métal est accessible. Cette hypothèse est probablement valable pour l'échantillon X-560-Pt, pour lequel aucune diminution de la surface spécifique, ni du volume poreux, n'est observée. Elle est plus discutable dans le cas de X-525-Pt et X-625-Pt, pour lesquels le volume poreux passe respectivement de  $0.26$  à  $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$  et de  $0.25$  à  $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Finalement, la stoechiométrie intermédiaire ( $X_{\text{Pt-CO}} = 1.61$ ) conduit à des résultats plausibles pour les trois xérogels de carbone. Il faut noter que la dimension des particules métalliques calculée pour le catalyseur X-560-Pt avec une stoechiométrie d'adsorption  $X_{\text{Pt-CO}} = 1.61$  est une valeur maximale. En effet, à partir du moment où tout le métal est accessible, il n'est plus possible de calculer une taille de particule métallique moyenne : que les particules aient une taille de 1.1 nm ou de 0.6 nm par exemple, le nombre d'atomes accessibles est le même. Étant donné la taille d'un atome de platine (0.276 nm de diamètre), il faut probablement considérer que le catalyseur X-560-Pt est constitué de groupements de quelques atomes de platine, entre 2 et 10 unités. Ils ne peuvent être isolés, sinon la liaison pontée n'est pas possible et la stoechiométrie d'adsorption à considérer serait  $X_{\text{Pt-CO}} = 1$ .

Ces résultats illustrent la difficulté de l'analyse de la surface de métal accessible par la chimisorption du CO. Étant donné que les valeurs extrêmes de stoechiométrie d'adsorption ( $X_{\text{Pt-CO}} = 1$  ou  $2$ ) conduisent à des tailles de particules incompatibles avec les observations par MET ou à des résultats absurdes, la stoechiométrie intermédiaire paraît la mieux adaptée. Néanmoins, il est également possible que la stoechiométrie à considérer ne soit pas exactement la même pour tous les catalyseurs.

La réaction d'hydrogénation du benzène est insensible à la structure du platine [24-26]. Autrement dit, la vitesse de réaction est en principe directement proportionnelle à la surface de platine accessible, c'est-à-dire à sa dispersion. Par conséquent, la vitesse de réaction exprimée en  $\mu\text{mol}$  de benzène transformé par unité de temps et par unité de masse de catalyseur, support inclus, devrait être proportionnelle à la quantité de CO chimisorbé par unité de masse de catalyseur uniquement si la stoechiométrie de chimisorption est la même pour tous les échantillons. La Fig. 5.9a montre que cette relation est bien linéaire, et suggère que l'on peut donc considérer la même stoechiométrie pour les trois catalyseurs Pt/xérogel de carbone. Comme la stoechiométrie  $X_{\text{Pt-CO}} = 1.61$  semble la mieux adaptée pour l'échantillon X-560-Pt, c'est cette valeur qui est finalement retenue. Les résultats obtenus sont donc bien en accord avec ceux présentés par Rodríguez-Reinoso *et al.* [30]. La Fig. 5.9b montre que la relation entre l'activité catalytique, exprimée en  $\mu\text{mol}$  de benzène transformé par unité de masse de platine et par unité de temps à  $120^\circ\text{C}$ , et la dispersion du platine,  $D_{\text{Pt}}$ , est proche d'une droite passant par l'origine. L'écart peut provenir de légères différences de stoechiométrie d'adsorption, mais plus probablement de l'erreur dont est entachée la mesure de l'activité du catalyseur, le réacteur n'étant pas tout à fait différentiel, même à  $120^\circ\text{C}$ .

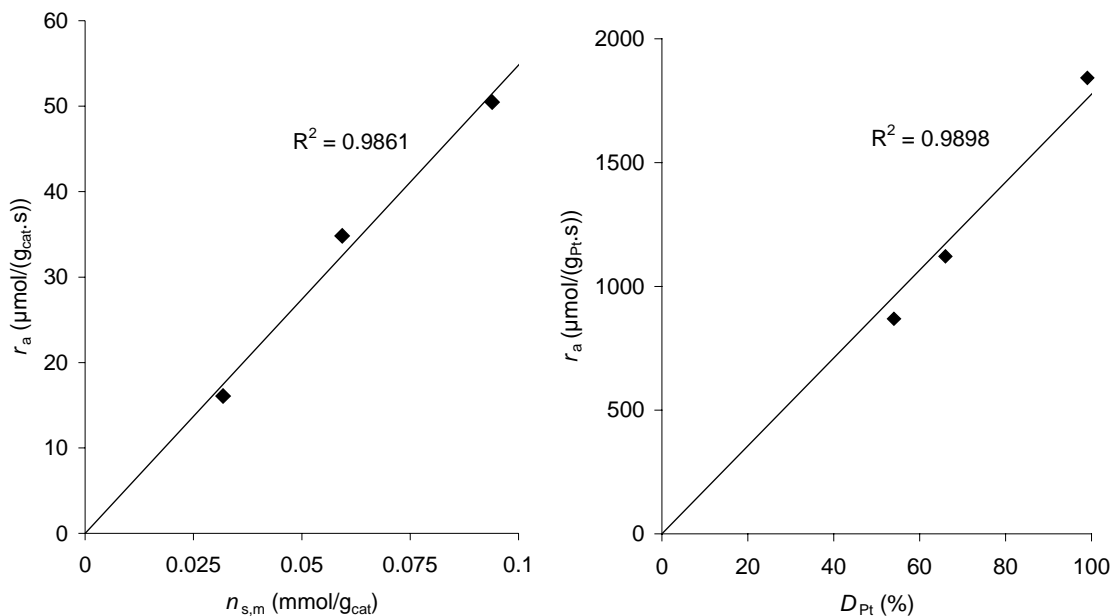


Fig. 5.9. (a) Relation entre la vitesse de réaction apparente,  $r_a$ , et la quantité de CO chimisorbée,  $n_{s,m}$ , exprimée par unité de masse de catalyseur; (b) relation entre la vitesse de réaction apparente,  $r_a$ , et la dispersion du platine,  $D_{\text{Pt}}$ , en considérant  $X_{\text{Pt-CO}} = 1.61$ .

*N.B.* : Les vitesses de réaction apparente,  $r_a$ , sont celles obtenues à  $120^\circ\text{C}$ , pour lesquelles le réacteur se rapproche le plus d'un réacteur différentiel.

## 5.5 CONCLUSIONS

Des catalyseurs Pt/C extrêmement bien dispersés ont été obtenus par simple immersion de xérogels de carbone dans une solution d'acide hexachloroplatinique suivie d'un séchage et d'un traitement de réduction sous hydrogène à 350°C. Trois supports de texture poreuse différente ont été utilisés : deux xérogels micro-mésoporeux avec une taille de pores maximale de 10 et 40 nm, et un support micro-macroporeux présentant une taille de pores maximale de 70 nm. Après élimination de la solution en excès par filtration, séchage et réduction du métal sous hydrogène, les particules métalliques ont une taille de l'ordre de 1 à 1.5 nm de diamètre maximum. Le terme particule n'est probablement plus approprié : le platine est dispersé en agrégats de quelques atomes (jusqu'à une dizaine).

La surface accessible du métal dépend de la texture du matériau. La dispersion maximale a été obtenue pour le matériau contenant des mésopores de grande taille (40 nm maximum) : en effet la quasi totalité des atomes de platine est accessible, et la vitesse de réaction mesurée par unité de masse de métal est maximale. Dans le cas du support macroporeux, une partie du métal est inaccessible à cause de l'insertion de celui-ci dans les micropores et du bouchage partiel de la microporosité : certaines particules métalliques ne sont probablement accessibles que d'un seul côté, voire enfermée dans des micropores bouchés. Dans le cas du support présentant des petits mésopores, la taille des particules métalliques observées est un peu plus élevée (environ 1.5 nm de diamètre), mais la teneur en métal est plus élevée aussi (4.5% en masse au lieu de 1.9% en masse pour les deux autres catalyseurs). La diminution de la dispersion (de 99% pour le catalyseur le mieux dispersé à 66%) est due à l'augmentation de la taille des particules métalliques, mais surtout à l'inaccessibilité d'une partie de celles-ci, la microporosité étant partiellement bouchée. Malgré une perte d'accessibilité du métal pour deux des trois catalyseurs, les vitesses de réaction rapportées à l'unité de masse de métal obtenues pour l'hydrogénation du benzène sont de quatre à dix fois plus élevées que dans le cas de catalyseurs supportés sur charbon actif préparés suivant un mode opératoire similaire.

La dispersion très élevée du platine obtenue en imprégnant des xérogels de carbone avec des solutions aqueuses d'acide hexachloroplatinique est liée à deux facteurs : la texture du matériau et sa composition de surface. Malgré la faible teneur en groupements oxygénés, la présence de grands volumes de mésopores ou de macropores permet à la solution d'imprégnation de pénétrer aisément dans le support. Les groupements oxygénés, dont on cherche généralement à augmenter la quantité dans les charbons actifs afin de les rendre plus hydrophiles, ont cependant pour effet de favoriser le frittage des particules métalliques lorsqu'ils ne sont pas détruits lors du traitement de réduction. Par rapport aux charbons actifs oxydés via des traitements à l'oxygène, à l'acide nitrique ou à l'eau oxygénée, les xérogels de carbone contiennent peu de groupements oxygénés non dégradables à basse température (< 400°C) comme les fonctions lactone, quinone, phénol, éther, carbonyle ou anhydride carboxylique. Par conséquent, le métal reste très bien dispersé après réduction sous hydrogène à 350°C, et les performances catalytiques obtenues sont meilleures.

Ces premiers résultats obtenus pour des catalyseurs Pt/xérogels de carbone sont très encourageants : ils montrent l'intérêt de ce type de support pour la catalyse hétérogène du point de vue de la dispersion du métal. Les perspectives de recherche sont nombreuses. L'influence de la composition de surface sur la dispersion du catalyseur, notamment, devrait être étudiée en vue de mieux comprendre les mécanismes permettant d'obtenir des

catalyseurs extrêmement bien dispersés sur des supports carbonés, et ainsi d'étendre à d'autres métaux la méthode de préparation des catalyseurs supportés sur xérogel de carbone. De plus, les catalyseurs présentés dans ce chapitre ont été préparés par une méthode très simple; les conditions d'imprégnation, de séchage et de réduction n'ont pas été optimisées. L'étude de ces paramètres, qui sort du cadre de ce travail, devrait être abordée dans des travaux ultérieurs.

## REMERCIEMENTS

Les images de microscopie électronique à transmission présentées dans ce chapitre ont été réalisées par le Dr Jean-François Colomer, chercheur au Laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur. Les mesures cinétiques d'hydrogénation du benzène ont été effectuées au Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Engenharia Química de l'Université de Porto, par le Dr Fernando Pereira, sous la direction du Professeur José Luis Figueiredo. L'analyse des supports par désorption à température programmée a été réalisée par M<sup>elle</sup> Amandine Cabiac, doctorante à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, sous la direction du Professeur Gérard Delahay. Je tiens à les remercier pour leur aide dans le cadre de la présente étude.

## RÉFÉRENCES

- [1] F. Rodríguez-Reinoso. Carbon as a catalyst support. *In*: J.W. Patrick (Ed.), Porosity in Carbons, Wiley, UK, 1995, p. 253.
- [2] M. Che, O. Clause, C. Marcilly. Supported catalysts. *In*: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 191.
- [3] R. Schlögl. Bulk catalysts and supports – Carbons. *In*: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 138.
- [4] F. Rodríguez-Reinoso. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 36 (1998) 159.
- [5] C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodríguez-Reinoso, C. Salinas-Martínez de Lecea. The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/Carbon catalysts. *J. Catal.* 115 (1989) 98.
- [6] M.A. Fraga, E. Jordão, M.J. Mendes, M.M.A. Freitas, J.L. Faria, J.L. Figueiredo. Properties of carbon-supported platinum catalysts: role of carbon surface sites. *J. Catal.* 209 (2002) 355.
- [7] G.M. Pajonk, A. Venkateswara Rao, N. Pinto, F. Ehrburger-Dolle, M. Bellido Gil. Monolithic carbon aerogels for fuel cell electrodes. *In*: B. Delmon *et al.* (Eds.), Preparation of catalysts VII, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 118, Elsevier, Amsterdam, 1998, p. 167.
- [8] F.J. Maldonado-Hódar, M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla. Synthesis and textural characterization of organic aerogels, transition-metal-containing aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon* 37 (1999) 1199.
- [9] F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, A.F. Pérez-Cadenas. Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels. *Appl. Catal. B* 54 (2004) 217.

- [10] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar. Carbon aerogels for catalysis applications: an overview. *Carbon* 43 (2005) 455.
- [11] M.N. Padilla-Serrano, F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla. Influence of Pt particle size on catalytic combustion of xylenes on carbon aerogel-supported Pt. *Appl. Catal. B* 61 (2005) 253.
- [12] H.T. Gomes, P.V. Samant, P. Serp, P. Kalck, J.L. Figueiredo, J.L. Faria. Carbon nanotubes and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B* 54 (2004) 175.
- [13] P.V. Samant, J.B. Fernandes, C.M. Rangel, J.L. Figueiredo. Carbon xerogel supported Pt and Pt–Ni catalysts for electro-oxidation of methanol in basic medium. *Catal. Today* 102–103 (2005) 173.
- [14] P.V. Samant, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo. Mesoporous carbon supported Pt and Pt–Sn catalysts for hydrogenation of cinnamaldehyde. *Catal. Today* 102–103 (2005) 183.
- [15] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon* 42 (2004) 619.
- [16] A.J. Lecloux. Texture of catalysts. *In: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Catalysis: Science and Technology*, vol. 2, Springer, Berlin, 1981, p. 171.
- [17] C. Alié, R. Pirard, A.J. Lecloux, J.-P. Pirard. Preparation of low density xerogels through additives to TEOS-based alcogels. *J. Non-Cryst. Solids* 246 (1999) 216.
- [18] E.W. Washburn. Note on a method of determining distribution of pore sizes in a porous material. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 7 (1921) 115.
- [19] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv. Colloid Interface Sci.* 76–77 (1998) 271.
- [20] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37 (1999) 1379.
- [21] J.R. Anderson. Structure of metallic catalysts. Academic Press, London, 1975.
- [22] G. Bergeret, P. Gallezot. Particle size and dispersion measurement. *In: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 439.
- [23] R.J. Farrauto, C.H. Bartholomew. Fundamentals of industrial catalytic processes, Blackie Academic & Professionals, Chapman & Hall, London, UK, 1997, p. 436.
- [24] A.E. Aksoylu, M. Madalena, A. Freitas, J.L. Figueiredo. Bimetallic Pt–Sn catalysts supported on activated carbon: I. The effects of support modification and impregnation strategy. *Appl. Catal. A* 192 (2000) 29.
- [25] A.E. Aksoylu, M. Madalena, A. Freitas, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo. The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts. *Carbon* 39 (2001) 175.
- [26] A.E. Aksoylu, J.L. Faria, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, P. Serp, J.-C. Hierso, R. Feurer, Y. Kihn, P. Kalck. Highly dispersed carbon supported platinum catalysts prepared by OMCVD: a comparison with wet impregnated catalysts. *Appl. Catal. A* 243 (2003) 357.
- [27] C.N. Satterfield. Mass transfer in heterogeneous catalysis, MIT Press, Cambridge, 1970.
- [28] S.D. Lin, M.A. Vannice. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons over supported Pt catalysts. I. Benzene hydrogenation. *J. Catal.* 143 (1993) 539.
- [29] C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodríguez-Reinoso, C. Salinas-Martínez de Lecea. Effect of carbon support and mean Pt particle size on hydrogen chemisorption by carbon-supported Pt catalysts. *J. Catal.* 128 (1991) 397.
- [30] F. Rodríguez-Reinoso, I. Rodríguez-Ramos, C. Moreno-Castilla, A. Guerrero-Ruiz, J.D. López-González. Platinum catalysts supported on activated carbons. I. Preparation and characterization. *J. Catal.* 99 (1986) 171.

## Chapitre 6

# Synthèse de catalyseurs bimétalliques Pd-Ag/C par imprégnation de xérogels de carbone

---

Le chapitre 5 a montré qu'il était possible d'obtenir des catalyseurs monométalliques Pt/C très dispersés par imprégnation de xérogels de carbone issus du séchage et de la pyrolyse de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde. C'est pourquoi il semble intéressant d'examiner le potentiel de ce support pour le dépôt simultané de deux métaux. En effet, afin d'améliorer les performances des catalyseurs en termes d'activité et de sélectivité, les alliages bi- voire tri-métalliques ont fait et font toujours actuellement l'objet de nombreuses recherches. Par exemple, des catalyseurs Pt-Rh ont été mis au point pour l'aromatisation de cycloalcanes dès les années 60 [1]. La même paire de métaux est utilisée pour l'épuration des gaz d'échappement automobiles [2]. En pétrochimie, des catalyseurs Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été développés pour le réformage catalytique [3]. Au Laboratoire de Génie chimique, l'hydrodécholoration sélective du 1,2-dichloroéthane en éthylène sur des catalyseurs Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> ou Pd-Cu/SiO<sub>2</sub> a été étudiée dans trois thèses de doctorat antérieures [4-6]. Le mécanisme réactionnel de l'hydrodécholoration du 1,2-dichloroéthane est bien connu, les techniques d'analyses mises au point, et un banc de test disponible. C'est pourquoi cette réaction a été choisie comme réaction-test pour étudier des catalyseurs bimétalliques déposés sur les xérogels de carbone. La possibilité d'ajuster finement la texture des matériaux carbonés poreux issus de gels organiques [7-9] devrait constituer un avantage intéressant par rapport aux charbons actifs classiques dont la texture, essentiellement microporeuse et fortement dépendante de l'origine du matériau naturel de départ, conduit souvent à des limitations diffusionnelles lors de la réaction chimique. Mais avant d'aborder l'étude des transferts de matière, il faut d'abord synthétiser des catalyseurs adéquats. L'étude des catalyseurs bimétalliques Pd-Ag supportés sur xérogel de carbone effectuée au cours de ce travail comprend donc deux parties. La première, développée dans ce chapitre, porte sur la synthèse et la caractérisation de ces catalyseurs. La seconde, qui fait l'objet du chapitre 7, concerne la caractérisation des supports de type xérogel de carbone du point de vue des transferts de matière. Le présent chapitre va permettre de répondre aux questions suivantes :

*Est-il possible d'obtenir des alliages Pd-Ag bien dispersés par imprégnation de xérogels de carbone ? Comment la composition des particules d'alliage et la composition de surface de celles-ci évoluent-elles avec la teneur globale en argent ? Quel est l'impact de cette même variable sur l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs ?*

Cette étude a été publiée dans *Catalysis Today* 102-103 (2005) 234.

## RÉSUMÉ

Un xérogel de carbone de texture déterminée a été utilisé comme support de catalyseur Pd-Ag. Le support choisi est un xérogel de carbone micro- et mésoporeux obtenu par séchage sous vide et pyrolyse d'un gel aqueux résorcinol-formaldéhyde de composition adéquate. Du palladium et de l'argent ont été déposés sur ce matériau de texture contrôlée par co-imprégnation avec une solution de nitrates d'argent et de palladium dans de l'acide nitrique et de l'eau. Cinq catalyseurs de teneur variable en Pd et Ag ont été préparés. Des particules d'alliage ont été détectées dans tous les catalyseurs bimétalliques. Une combinaison de techniques d'analyses variées a permis de déterminer la taille, la composition globale et la composition de surface de ces particules bimétalliques. Les données de caractérisation ont été mise en relation avec les résultats des tests catalytiques obtenus pour l'hydrodéchloration sélective du 1,2-dichloroéthane en éthylène. Les résultats montrent que lorsque l'argent constitue plus de 50% en masse de la teneur totale en métal du catalyseur, des particules d'Ag pur sont formées. La composition de l'alliage atteint alors un plafond correspondant à 50% de Pd environ, celui-ci étant toujours englobé dans l'alliage. La composition de surface atteint elle-aussi une limite (90% d'Ag environ). Les tests catalytiques conduisent donc à des résultats identiques pour les catalyseurs dont la charge métallique présente une teneur globale en argent égale ou supérieure à 50% en masse.

## 6.1 INTRODUCTION

En tant que supports de catalyseurs, les matériaux carbonés produits par séchage par évaporation du solvant et pyrolyse de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde présentent une particularité très intéressante par rapport aux charbons actifs classiques : leur texture poreuse peut être finement ajustée dans le domaine méso- et macroporeux via les variables de synthèse du gel de départ. Ainsi, selon le pH de la solution de précurseurs principalement, il est possible d'obtenir un matériau dont la taille maximale des pores varie de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres sans compromettre la résistance mécanique du support. Les phénomènes de transfert de matière à l'intérieur de ce type de matériau pendant une réaction chimique n'ont encore jamais été étudiés. Il devrait en principe être possible d'ajuster la texture du xérogel de manière à réduire, voire à éliminer les limitations diffusionnelles rencontrées dans la plupart des supports de type charbon actif, essentiellement microporeux. Afin de pouvoir étudier ces phénomènes particuliers, il faut cependant disposer d'une combinaison 'catalyseur métallique-réaction chimique' connue et éprouvée.

Le choix de la réaction chimique s'est porté sur l'hydrodéchloration sélective du 1,2-dichloroéthane en éthylène, les catalyseurs bimétalliques Pd-Ag supportés sur silice ayant été étudiés en profondeur au Laboratoire de Génie chimique pour cette réaction [4-6]. Ces travaux antérieurs s'inscrivent dans l'étude d'une gestion optimale des rejets chlorés de l'industrie chimique. En effet, l'élimination des déchets organiques chlorés générés par les procédés industriels s'effectue le plus souvent par incinération thermique ou catalytique [10-12]. Le second procédé permet de travailler à température plus basse que le premier (400°C au lieu de 1000°C). Cependant, l'incinération de composés chlorés présente toujours un risque d'apparition de sous-produits indésirables, comme les dioxines, les NO<sub>x</sub> ou le CO. Leur formation est favorisée lorsque la température est trop basse dans le cas d'une incinération thermique, ou lorsque la température de fonctionnement du catalyseur choisi n'est pas appropriée dans le cas d'une incinération catalytique. En raison de ces



inconvenients, l'hydrotraitement apparaît comme une solution intéressante. Par exemple, des travaux antérieurs menés sur des alcanes chlorés ont montré la capacité de catalyseurs bimétalliques composés d'un métal du groupe VIIIb et d'un métal du groupe Ib à transformer sélectivement les alcanes chlorés en alcènes moins ou non chlorés [13-16]. Bien que les supports à base de silice aient été étudiés de manière plus approfondie pour l'hydrodéchloration sélective d'alcanes chlorés en alcènes [4-6, 15, 16], les supports de type charbon actif conviennent également [15]. Les xérogels de carbone n'ont jamais été utilisés pour ce type d'application.

Le but de l'étude présentée ici est de synthétiser des catalyseurs Pd-Ag supportés sur xérogel de carbone, et de définir la composition optimale du catalyseur bimétallique pour la réaction d'hydrodéchloration sélective du 1,2-dichloroéthane en éthylène. Cette étude conduira ensuite à l'utilisation de catalyseurs de même composition de manière à évaluer les performances de xérogels de carbone de texture variée du point de vue des transferts de matière (chapitre 7). Une série de quatre catalyseurs contenant théoriquement 1.5% en masse de palladium et une quantité variable d'argent (de 0 à 3%) a été préparée par co-imprégnation d'un xérogel de carbone micro-mésoporeux sélectionné avec une solution aqueuse d'acide nitrique et de nitrates des deux métaux. Un catalyseur ne contenant que de l'argent (1.5%) a également été synthétisé et utilisé comme référence. Après séchage et réduction, les catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission, la chimisorption du CO et l'ICP-MS (couplage torche à plasma-spectrométrie de masse) ont permis de déterminer la taille des particules d'alliage, la composition globale et la composition de surface de ces particules, ainsi que la teneur réelle totale en métaux. Les différents catalyseurs ont ensuite été testés pour la réaction d'hydrodéchloration sélective du 1,2-dichloroéthane en éthylène. La conversion et la sélectivité ont été étudiées en fonction des propriétés du catalyseur, et plus particulièrement en fonction de la composition de surface des particules d'alliage dans chaque échantillon bimétallique.

## 6.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 6.2.1 Synthèse de catalyseurs Pd-Ag supportés sur xérogel de carbone

Le procédé de synthèse du xérogel de carbone utilisé comme support est identique à celle décrite au chapitre 1. Le support sélectionné a été obtenu par séchage sous vide et pyrolyse d'un gel résorcinol-formaldéhyde synthétisé avec un taux de dilution  $D = 5.7$ , un rapport molaire Résorcinol/Formaldéhyde  $R/F = 0.5$  et un pH initial de 5.70, ajusté par des solutions de NaOH de concentration décroissante. Le gel aqueux obtenu après gélification à 85°C et vieillissement de 72 h à la même température a été séché sous vide sans prétraitement suivant la procédure utilisée précédemment (chapitre 1; [7, 8]). Les flacons découverts ont été maintenus à 60°C tandis que la pression était progressivement abaissée de  $10^5$  Pa à  $10^3$  Pa, cette étape étant étalée sur cinq jours. Les échantillons ont ensuite été chauffés à 150°C, sous un vide de  $10^3$  Pa, pendant 72 h. La pyrolyse a été effectuée à 800°C sous courant d'azote dans un four tubulaire suivant le programme établi au chapitre 1 : (i) rampe de 1.7°C/min jusqu'à 150°C et palier de 15 min; (ii) rampe de 5°C/min jusqu'à 400°C et palier de 60 min; (iii) rampe de 5°C/min jusqu'à 800°C et palier de 120 min; et (iv) refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Le matériau obtenu est un carbone micro- et mésoporeux dont la taille des plus grands pores est de 30 nm. Les paramètres texturaux principaux sont les suivants : volume poreux total  $V_p = 1.14 \text{ cm}^3/\text{g}$ , volume des micropores  $V_{\text{DUB}} = 0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$  et surface spécifique  $S_{\text{BET}} = 575 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Le support a ensuite été broyé et tamisé entre 250 et 500  $\mu\text{m}$ . Cinq échantillons de pellets ont été imprégnés avec des solutions aqueuses d'acide nitrique contenant des quantités différentes d' $\text{AgNO}_3$  et de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Les concentrations en sels de métaux des solutions d'imprégnation ont été calculées de manière à ce que la teneur massique finale en palladium soit de 1.5% dans tous les catalyseurs (excepté l'échantillon d'argent pur) tandis que la teneur en argent a été choisie égale à 0, 0.75, 1.5 ou 3%. Le calcul de la teneur théorique en métaux est basé sur deux hypothèses : (i) la concentration de la solution en excès après imprégnation, éliminée par filtration, est identique à celle de la solution initiale; (ii) la solution d'imprégnation a accès à la totalité du volume poreux; (iii) tout le métal ayant pénétré dans la structure poreuse pendant l'imprégnation y reste emprisonné après séchage. La composition réelle du catalyseur peut évidemment différer de cette composition théorique, ce qui rend nécessaire la détermination de la teneur en métaux des catalyseurs obtenus.

Cinq solutions aqueuses d' $\text{AgNO}_3$  de concentration variable ont d'abord été préparées. Ensuite, 5 ml d'une solution contenant 0.926 g de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans 25 ml d'acide nitrique (69%) ont été ajoutés à 1.5 ml de chaque solution aqueuse d' $\text{AgNO}_3$ . Dans le cas des échantillons monométalliques, une des solutions de sel de métal est remplacée par le solvant pur correspondant. La composition finale des solutions d'imprégnation est donnée au Tableau 6.1.

Tableau 6.1. Composition des solutions d'imprégnation et teneurs nominales en métaux

Catalyseur	Composition				Teneur nominale		
	$\text{HNO}_3^a$ (ml)	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{AgNO}_3$ (g)	Pd (% mass.)	Ag (% mass.)	$[\text{Pd}/(\text{Pd}+\text{Ag})]_{\text{th}}$ (% at.)
Pd-Ag(100-0)	5	1.5	0.1852	0	1.5	0	100
Pd-Ag(67-33)	5	1.5	0.1852	0.0673	1.5	0.75	67
Pd-Ag(50-50)	5	1.5	0.1852	0.1347	1.5	1.5	50
Pd-Ag(33-67)	5	1.5	0.1852	0.2694	1.5	3.0	33
Pd-Ag(0-100)	5	1.5	0	0.1347	0	1.5	0

Note : <sup>a</sup> solution de  $\text{HNO}_3$  dans l'eau, 69% en masse.

2 g de pellets de carbone ont été immergés dans 4 ml de chaque solution pendant 24 h. Les échantillons ont ensuite été filtrés afin d'éliminer l'excès de solution et séchés sous air à température ambiante pendant 24 h. Afin de s'assurer d'un séchage complet, les échantillons ont encore été traités sous un vide de  $10^3 \text{ Pa}$  et à  $150^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Après séchage, une partie de chaque échantillon, destinée à la caractérisation, a subi un traitement de réduction sous courant d'hydrogène à  $350^\circ\text{C}$  pendant 3 h. Le débit d'hydrogène a été fixé à 0.025 mmol/s et la vitesse de chauffe à  $350^\circ\text{C}/\text{h}$ .

Le rapport atomique théorique  $[\text{Pd}/(\text{Pd}+\text{Ag})]_{\text{th}}$  a été calculé à partir des teneurs nominales en métaux, et la nomenclature des échantillons est liée à ce paramètre (Tableau 6.1). Par exemple, l'échantillon Pd-Ag(33-67) contient en théorie 33% d'atomes de palladium et 67% d'atomes d'argent.

## 6.2.2 Caractérisation des échantillons

La texture poreuse du xérogel de carbone initial ainsi que celle des catalyseurs Pd/C, Ag/C et Pd-Ag/C a été déterminée par l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, déterminées à 77 K à l'aide d'un Sorptomatic Carlo Erba 1900. L'analyse des isothermes a été effectuée selon la méthode proposée par Lecloux [17] et donne la surface spécifique BET,  $S_{\text{BET}}$ , le volume des micropores calculé par l'équation de Dubinin-Radushkevich,  $V_{\text{DUB}}$ , et le volume poreux déterminé à partir de la quantité d'azote adsorbé à saturation,  $V_p$ . Le xérogel de carbone sélectionné étant micro- et mésoporeux uniquement, l'isotherme d'adsorption-désorption présente un plateau à la saturation et le volume poreux calculé à la saturation,  $V_p$ , est égal au volume poreux total,  $V_v$ . La porosimétrie au mercure, effectuée entre 0.01 et 0.1 MPa à l'aide d'un porosimètre manuel, et entre 0.1 et 200 MPa avec un appareil de type Carlo Erba Porosimeter 2000, a permis de vérifier que le matériau ne contenait pas de macropores, que ce soit avant ou après imprégnation.

Les teneurs réelles en métaux ont été mesurées par ICP-MS (torche à plasma couplée avec un spectromètre de masse) avec un spectromètre VG Elemental Plasma Quad PQ2. 25 mg d'échantillon broyé ont tout d'abord été attaqués par 5 ml d'acide nitrique fumant puis portés à siccité sur plaque chauffante. 500 ml d'eau désionisée ont ensuite été ajoutés et 5 ml de cette solution ont été dilués avec 0.75 ml d'un standard interne ( $^{115}\text{In} + ^{187}\text{Re} + ^{209}\text{Bi}$ , 50 ng/l) et 19.25 ml d'eau [18]. La solution résultante a été analysée par ICP-MS.

Les particules métalliques ont été examinées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à transmission (MET) et chimisorption du CO.

Les diffractogrammes des rayons X ont été collectés avec un goniomètre Siemens D5000 en utilisant la raie Cu-K $\alpha$  (filtre Ni). L'échantillon est finement broyé puis disposé en pastille sur un support.

Les micrographies ont été obtenues avec un microscope électronique à transmission Jeol 200 CX (200 kV). Les échantillons ont été broyés et dispersés dans de l'éthanol avant dépôt sur une grille recouverte d'un film polymère.

Une méthode volumétrique statique a été utilisée pour la chimisorption du CO [19, 20]. Les mesures ont été réalisées sur un Sorptomatic Fisons 1990. Une charge fraîche de catalyseur a préalablement subi à un traitement de réduction sous hydrogène *in situ* (débit H $_2$  : 0.0372 mmol/s; rampe de température de 25 à 350°C : 5°C/min; palier de 3 h à 350°C). Après dégazage à 10 $^{-3}$  Pa et à 340°C, l'adsorption de monoxyde de carbone a été réalisée à 30°C. Comme la chimisorption à la surface des atomes de palladium uniquement et la physisorption sur les sites de Pd et la surface du support ont lieu simultanément, il est nécessaire de séparer les effets de ces deux phénomènes. Une première isotherme d'adsorption du CO a donc été réalisée de manière à mesurer la quantité totale de CO adsorbé (chimisorbé + physisorbé). Le catalyseur étudié a ensuite été dégazé sur l'unité de mesure à 30°C pendant 2 h sous vide (10 $^{-3}$  Pa), puis une seconde isotherme d'adsorption a été mesurée afin d'évaluer la quantité de CO physisorbée. La quantité totale de CO chimisorbée a été déduite en soustrayant la seconde courbe de la première et en extrapolant la courbe résultante linéaire et quasi horizontale à  $p/p_0 = 0$ .

### 6.2.3 Tests catalytiques

Les catalyseurs ont été testés pour la réaction d'hydrodéchloration sélective du 1,2-dichloroéthane en éthylène. Un schéma de l'installation est présenté à la Fig. 6.1. La section d'alimentation de l'installation de mesures cinétiques est constituée de deux lignes de gaz, l'une pour l'hydrogène et l'autre pour l'hélium. Les débits sont ajustés par des contrôleurs de débit massique Brooks. Une ligne d'éthylène/éthane est également disponible pour l'étalonnage du chromatographe. Le 1,2-dichloroéthane est introduit en phase liquide dans l'alimentation du réacteur par une pompe à piston Gilson. Une boucle située dans le four en amont du réacteur assure la vaporisation du 1,2-dichloroéthane. Le réacteur tubulaire en acier inoxydable, d'un diamètre de  $5 \times 10^{-3}$  m et d'une longueur de 0.2 m, est placé dans un four à air pulsé dont la température est contrôlée et programmée. La température à l'intérieur du réacteur est mesurée par un thermocouple glissé dans une gaine en acier plongée dans le lit catalytique. La pression totale est maintenue constante via un contrôleur de pression et une valve à air comprimé située à l'aval du réacteur. Pour toutes les mesures cinétiques, la pression totale a été fixée à 0.3 MPa. Les débits de gaz ont été maintenus constants : 37 NI/h (0.459 mmol/s) pour l'hélium et 2 NI/h (0.025 mmol/s) pour l'hydrogène. Le débit de 1,2-dichloroéthane est resté égal à 1 NI/h (0.012 mmol/s). La température à l'intérieur du réacteur a été fixée successivement à 200, 250, 300 et 350°C.

L'effluent du réacteur a été analysé par chromatographie gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme (FID). Bien que cette méthode d'analyse permette théoriquement de mesurer les concentrations en 1,2-dichloroéthane, éthylène, éthane et monochloroéthane, seules les concentrations en  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  et  $CH_3-CH_2Cl$  ont été utilisées dans cette étude car l'imprécision sur les mesures de concentration de  $CH_2Cl-CH_2Cl$  est trop élevée. En effet, étant donné que la température de vaporisation du 1,2-dichloroéthane est assez élevée, il est possible que celui-ci se condense partiellement à l'intérieur des conduites menant au détecteur FID, puis se vaporise à nouveau lorsque sa pression partielle dans l'effluent diminue. Par conséquent, la concentration de  $CH_2Cl-CH_2Cl$  mesurée au FID est nivelée, et l'erreur sur cette donnée est grande. La concentration en 1,2-dichloroéthane est donc calculée par bilan de matière sur les produits de la réaction.

Le lit catalytique, d'une hauteur de  $9.4 \times 10^{-3}$  m, est constitué de  $0.075 \times 10^{-3}$  kg de pellets de catalyseur Pd/C ou Pd-Ag/C non réduit. Préalablement à la mesure, le catalyseur a été réduit *in situ* en suivant la même procédure que celle utilisée pour les échantillons à caractériser (débit d' $H_2$  : 0.025 mmol/s; augmentation de température à partir de la température ambiante jusqu'à 350°C : 350°C/h; durée du palier à 350°C : 3 h). Les conditions de réaction ont été choisies de manière à éliminer toute limitation diffusionnelle externe [21, 22]. L'absence de limitations diffusionnelles internes pour le support et les conditions de réaction choisis a été vérifiée par calcul et expérimentalement : le chapitre 7 fait l'objet de cette étude.

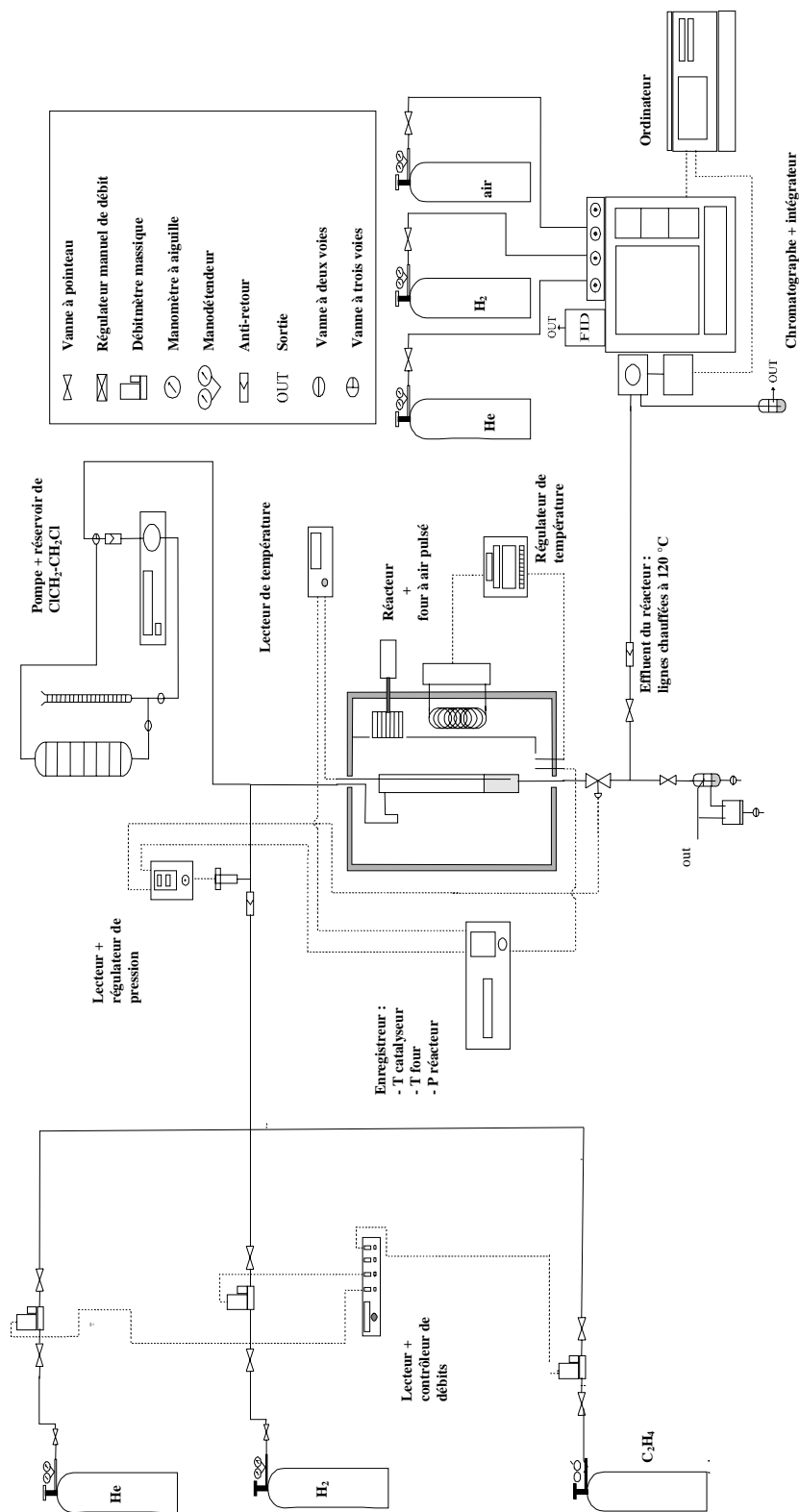


Fig. 6.1. Schéma de l'installation d'hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane.

## 6.3 RÉSULTATS

### 6.3.1 Caractérisation des catalyseurs

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote correspondant au support seul et aux catalyseurs finaux après imprégnation, séchage et réduction sont identiques (Fig. 6.2). Aucune modification de la texture du carbone durant la procédure de dépôt du métal n'a été constatée. Néanmoins, il est probable que le support subisse une oxydation à la surface des particules de carbone (c'est-à-dire dans la mésoporosité et à la surface du pellet) au contact de l'acide nitrique. Un dégagement de  $\text{NO}_2$  a par ailleurs été constaté lors de l'imprégnation. Le volume poreux des micropores ne change pas, ce qui indique que ceux-ci ne sont pas bouchés par des particules de métal.

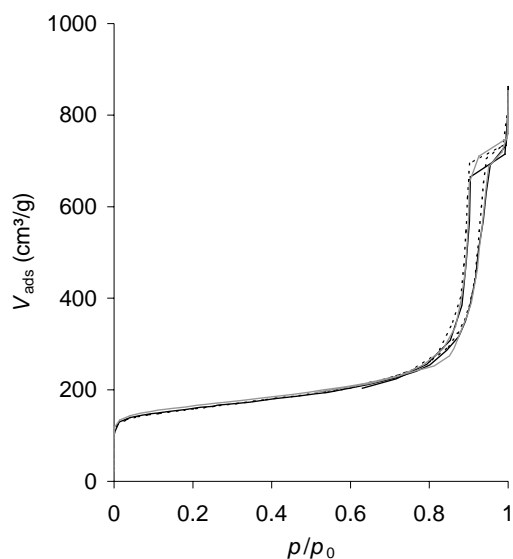


Fig. 6.2. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote du support seul et de deux catalyseurs. (—) Xérogel de carbone; (—) Pd-Ag (33-67); (- - -) Pd-Ag(0-100).

Les Tableaux 6.2a et 6.2b regroupent les résultats obtenus à partir des mesures ICP, de diffraction des rayons X, de chimisorption du  $\text{CO}$ , ainsi que les tailles de particules métalliques obtenues par microscopie électronique à transmission. La teneur réelle en palladium  $\text{Pd}_{\text{ICP}}$  (1.4 à 1.6%) est, pour chaque échantillon, proche de la valeur nominale (1.5%). La teneur réelle en argent  $\text{Ag}_{\text{ICP}}$  dévie légèrement des valeurs attendues. Néanmoins, le rapport atomique  $[\text{Pd}/(\text{Pd}+\text{Ag})]_{\text{ICP}}$  demeure assez proche de sa valeur théorique  $[\text{Pd}/(\text{Pd}+\text{Ag})]_{\text{th}}$  (Tableau 6.1).

Tableau 6.2a. Caractérisation des catalyseurs par ICP et DRX.

Catalyseur	ICP			DRX		
	Pd <sub>ICP</sub> (% mass.)	Ag <sub>ICP</sub> (% mass.)	[Pd/(Pd+Ag)] <sub>ICP</sub> (% at.)	x <sub>Pd</sub> (% at.)	d <sub>DRX</sub> (nm)	d <sub>Ag-DRX</sub> (nm)
Pd-Ag(100-0)	1.4	0	100	100	3.6	- <sup>a</sup>
Pd-Ag(67-33)	1.6	0.9	64	64	3.7	- <sup>a</sup>
Pd-Ag(50-50)	1.6	1.9	46	49	4.1	- <sup>b</sup>
Pd-Ag(33-67)	1.5	2.4	38	53	4.3	9.2
Pd-Ag(0-100)	0	1.7	0	0	- <sup>a</sup>	8.7

Tableau 6.2b. Caractérisation des catalyseurs par MET et chimisorption du CO

Catalyseur	MET						CO	
	d <sub>MET1</sub> (nm)	σ <sub>1</sub> (nm)	d <sub>MET2</sub> (nm)	σ <sub>2</sub> (nm)	d <sub>s1</sub> (nm)	d <sub>v1</sub> (nm)	d <sub>v2</sub> (nm)	n <sub>s,m</sub> (mmol/g <sub>Pd</sub> )
Pd-Ag(100-0)	3.1	0.8	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>c</sup>	3.7	- <sup>a</sup>	1.62
Pd-Ag(67-33)	3.0	0.9	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	3.5	3.7	- <sup>a</sup>	0.77
Pd-Ag(50-50)	3.5	1.2	8.3	1.5	4.5	4.7	8.7	0.45
Pd-Ag(33-67)	3.0	0.7	7.9	1.2	3.9	4.1	9.4	0.62
Pd-Ag(0-100)	7.9	2.5	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>c</sup>	10.8	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>

Notes : -<sup>a</sup> sans objet; -<sup>b</sup> non mesurable; -<sup>c</sup> calculé pour les échantillons bimétalliques uniquement.

Pd<sub>ICP</sub>, Ag<sub>ICP</sub> = teneurs en Pd et en Ag dans le catalyseur, mesurées par ICP-MS; x<sub>Pd</sub> = fraction d'atomes de Pd dans la masse des particules d'alliage Pd-Ag, estimé à partir de la DRX; d<sub>DRX</sub> = taille moyenne des particules de Pd-Ag, calculée à partir de l'élargissement de la raie de diffraction; d<sub>Ag-DRX</sub> = taille moyenne des particules de Ag pur, calculée à partir de l'élargissement de la raie de diffraction; d<sub>MET1</sub>, d<sub>MET2</sub> = taille moyenne des particules métalliques estimée par mesure sur les micrographies MET pour les deux familles de particules; σ<sub>1</sub>, σ<sub>2</sub> = déviations standard respectivement associées à d<sub>MET1</sub> et d<sub>MET2</sub>; d<sub>s1</sub> = diamètre moyen en surface des particules d'alliage Pd-Ag, estimé par MET; d<sub>v1</sub>, d<sub>v2</sub> = diamètre moyen en volume des particules métalliques, estimé par MET pour les deux familles de particules; n<sub>s,m</sub> = quantité de CO nécessaire à la formation d'une monocouche chimisorbée à la surface des atomes de Pd.

La Fig. 6.3 montre les résultats de la diffraction des rayons X obtenus pour les cinq catalyseurs. Pour des raisons de lisibilité, les diffractogrammes ont été décalés les uns par rapport aux autres et l'intensité absolue est à considérer en unités arbitraires. Les raies de Bragg (111) du palladium pur (2θ = 40.114) et de l'argent pur (2θ = 38.116) sont représentées par les droites verticales grises, et leur position correspond bien à celle des pics obtenus pour les échantillons monométalliques. Entre ces deux extrêmes, les échantillons bimétalliques développent un pic large qui indique la présence de petites particules d'alliage. Les trois lignes verticales noires correspondent aux maxima de ces pics de diffraction après déconvolution du signal. La fraction d'atomes de palladium dans la masse des particules d'alliage, x<sub>Pd</sub> (Tableau 6.2), peut être déduite de la position du pic [23]. En supposant que, dans un échantillon donné, toutes les particules métalliques ont la même composition, leur taille moyenne (d<sub>DRX</sub>) peut être calculée à partir de l'élargissement du pic par la formule de Scherrer [24] :

$$d_{\text{DRX}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.1)$$

où  $k$  est un facteur de forme, généralement considéré égal à 1 pour l'analyse de nanoparticules dispersées,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic et  $\theta$  sa position. Il faut cependant noter que la composition des particules peut varier dans une certaine mesure, et que les résultats obtenus par diffraction des rayons X constituent une moyenne pour chaque catalyseur bimétallique.

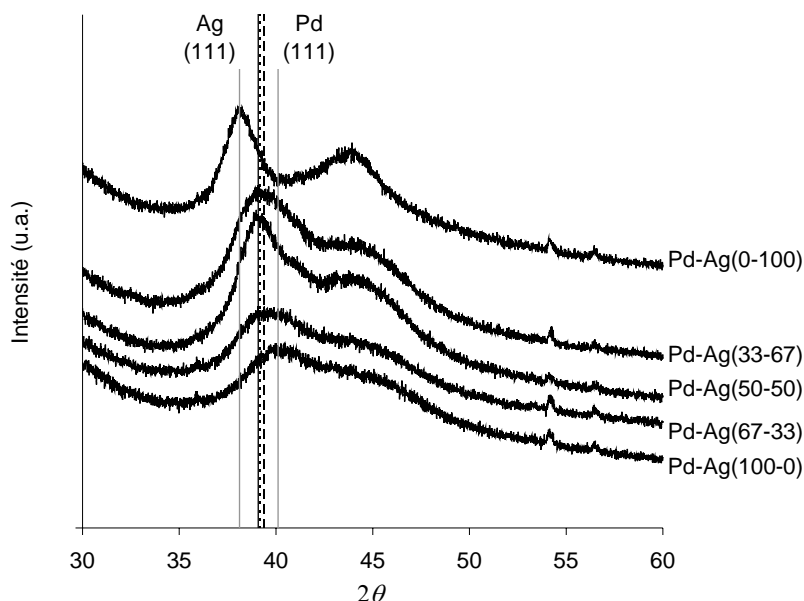


Fig. 6.3. Diffraction des rayons X pour les cinq catalyseurs. Maximum du pic pour les alliages dans les échantillons bimétalliques : (---) Pd-Ag(67-33), (—) Pd-Ag(50-50), (....) Pd-Ag(33-67). Les raies de Bragg (111) pour le Pd et le Ag purs apparaissent en gris.

À mesure que la teneur en Ag augmente dans le catalyseur, le pic correspondant aux particules d'alliage Pd-Ag se déplace vers des angles plus petits, ce qui suggère un enrichissement de l'alliage en Ag. Néanmoins, les compositions d'alliage obtenues pour Pd-Ag(50-50) et Pd-Ag(33-67) ne sont pas significativement différentes compte tenu de l'erreur expérimentale (49 et 53% at. en Pd, respectivement). La taille des particules d'alliage,  $d_{\text{DRX}}$  est presque constante (de 3.6 à 4.3 nm) tandis que les échantillons monométalliques présentent des tailles de particules égales à 3.6 nm pour le palladium et 8.7 nm pour l'argent. De plus, dans le cas des échantillons Pd-Ag(50-50) et Pd-Ag(33-67), des particules d'argent pur sont également détectées par la présence d'un léger épaulement du diffractogramme, épaulement dont la position correspond à la raie de Bragg (111) de l'argent. Cet épaulement est à peine visible sur les spectres bruts (Fig. 6.3), mais apparaît plus clairement après déconvolution du spectre. Lorsque c'est possible, la taille des particules d'argent pur ( $d_{\text{Ag-DRX}}$ ) a été calculée à partir des courbes déconvoluées. L'intensité de l'épaulement est trop faible dans le cas de Pd-Ag(50-50). Pour Pd-Ag(33-67),  $d_{\text{Ag-DRX}}$  vaut 9.2 nm, ce qui est très similaire à la taille des particules obtenues dans le cas du catalyseur Ag pur (8.7 nm). Néanmoins, comme l'intensité de ce pic est faible, ce résultat doit être confirmé par d'autres techniques, comme l'analyse statistique des tailles de particules par microscopie électronique à transmission.

Des micrographies des catalyseurs Pd-Ag(100-0), Pd-Ag(50-50) et Pd-Ag(33-67) sont présentées à la Fig. 6.4. L'échantillon Pd-Ag(100-0) contient des particules de Pd de taille très régulière (de l'ordre de 3 nm). À mesure que la teneur en argent augmente (Pd-Ag(50-50) et Pd-Ag(33-67)), quelques particules plus grosses apparaissent. La microscopie électronique à transmission a permis de mesurer la taille des particules de métal, sans



toutefois pouvoir faire la distinction entre les particules d'alliage et les particules de métal pur si celles-ci existent. Un ensemble de 50 à 70 particules métalliques prises au hasard a été considéré pour chaque échantillon de manière à ce que l'ensemble des données soit statistiquement significatif.

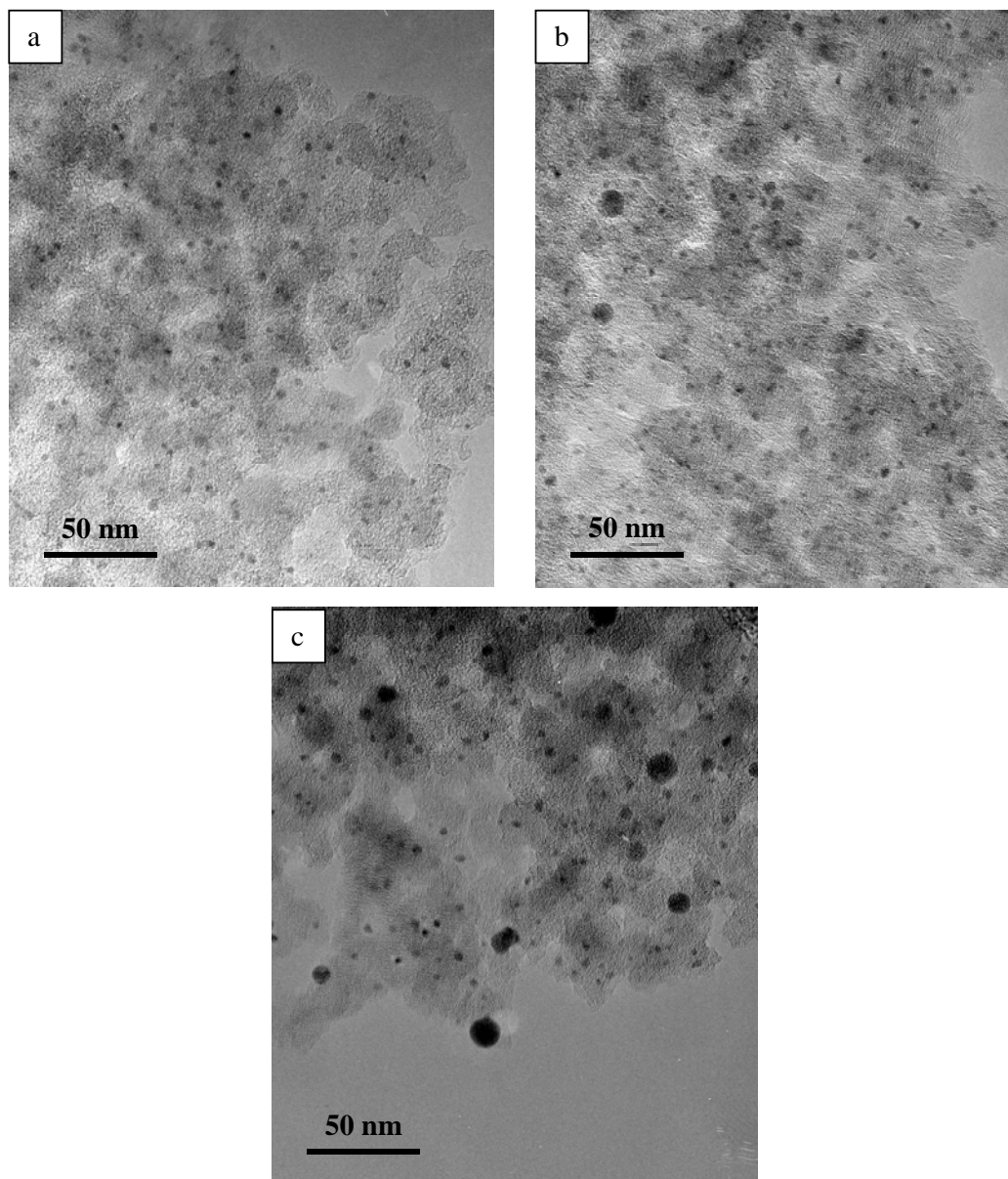


Fig. 6.4. Microscopie électronique à transmission. (a) Pd-Ag(100-0), (b) Pd-Ag(50-50), et (c) Pd-Ag(33-67).

La distribution de la taille des particules est monomodale pour Pd-Ag(100-0) et Pd-Ag(67-33), et la taille moyenne des particules,  $d_{MET1}$ , équivalente respectivement à 3.1 et 3.0 nm (Fig. 6.5 et Tableau 6.2). Aucune particule d'un diamètre supérieur à 5 nm n'a été observée, et la distribution de la taille des particules est plutôt étroite (déviations standard  $\sigma_1 = 0.8-0.9$  nm). L'échantillon d'argent pur Pd-Ag(0-100) présente également une distribution

monomodale de la taille des particules, mais celles-ci sont plus grosses et la distribution est plus large (diamètres variant de 4 à 20 nm, déviation standard  $\sigma_1 = 2.5$  nm). Dans le cas des échantillons Pd-Ag(50-50) et Pd-Ag(33-67), la distribution de la taille des particules est bimodale (Fig. 6.5). Les données ont donc été traitées en séparant les deux familles de particules. Les diamètres moyens des particules,  $d_{MET1}$  et  $d_{MET2}$ , et leur déviation standard respective,  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ , ont été calculés à partir d'un échantillonnage d'au moins 30 particules pour chaque famille. Pour ces deux échantillons,  $d_{MET1}$  et  $\sigma_1$  sont très similaires aux valeurs trouvées pour Pd-Ag(100-0) et Pd-Ag(67-33). En revanche,  $d_{MET2}$  et  $\sigma_2$  sont plus proches des valeurs de  $d_{MET1}$  et  $\sigma_1$  trouvées pour l'échantillon d'argent pur.

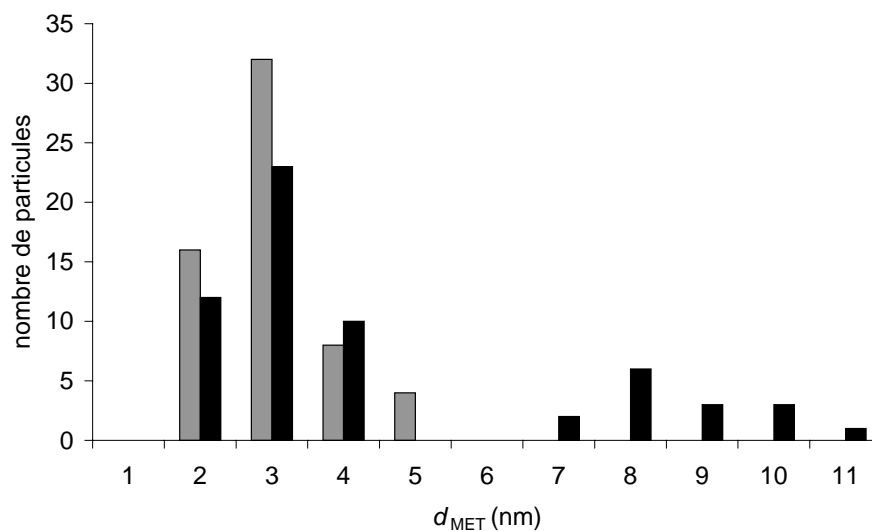


Fig. 6.5. Distributions de la taille des particules métalliques obtenues par mesure de la taille de 60 particules choisies au hasard dans chaque catalyseur. (■) Pd-Ag(67-33); (■) Pd-Ag(33-67).

Comme la chimisorption au CO a lieu uniquement sur le palladium [20, 25] et que la teneur en ce métal, obtenue par ICP-MS, diffère d'un catalyseur à l'autre, la quantité de CO chimisorbée,  $n_{s,m}$ , qui correspond à une monocouche de monoxyde de carbone adsorbée sur la surface de palladium, est donnée au Tableau 6.2 par unité de masse de palladium. Les valeurs de  $n_{s,m}$ , qui sont beaucoup plus petites pour les catalyseurs bimétalliques que pour le catalyseur monométallique au palladium, ont été utilisées pour calculer la composition de surface des particules d'alliage Pd-Ag (§ 6.4).

### 6.3.2 Tests catalytiques

Les résultats des tests catalytiques sont présentés à la Fig. 6.6. Les catalyseurs produisent de l'éthylène, de l'éthane, et du monochloroéthane en proportions variables. L'éthylène étant le produit le plus valorisable, c'est la maximisation de la sélectivité en éthylène qui est recherchée. Celle-ci augmente à mesure que le taux d'argent augmente, c'est-à-dire en passant de Pd-Ag(100-0) à Pd-Ag(33-67). À basse température, le catalyseur monométallique au palladium, Pd-Ag(100-0), produit essentiellement de l'éthane avec une sélectivité de 70%. Le monochloroéthane, qui n'est pas observé dans l'effluent dans le cas des autres catalyseurs (sauf pour Pd-Ag(67-33) à basse température) constitue le principal produit secondaire.

---

Lorsque la température augmente, la sélectivité en éthylène croît jusqu'à 50% environ à 350°C. À la fin du test, la température est ramenée à 300°C, et les sélectivités finales sont les suivantes : 45% en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et en C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et environ 10% en CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>Cl. On observe une désactivation du catalyseur à toutes les températures, et celle-ci est particulièrement rapide à 350°C. L'introduction d'argent dans le catalyseur mène à une augmentation drastique de la sélectivité en éthylène, et lorsque la teneur en Ag est suffisamment élevée, la sélectivité en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> atteint 100% à toutes les températures. Tous les tests catalytiques montrent que la sélectivité en éthylène croît non seulement avec la température, mais aussi avec le temps, ce qui indique une évolution du catalyseur au cours du temps suite au contact avec l'atmosphère réactionnelle. Bien qu'une légère désactivation, de l'ordre de 1% de conversion après 50 h à 300°C, soit toujours observée pour les catalyseurs bimétalliques, quelle que soit leur composition, la comparaison des résultats obtenus avec ceux du catalyseur monométallique Pd-Ag(100-0) montre que l'ajout d'argent permet une stabilisation de l'activité du catalyseur.

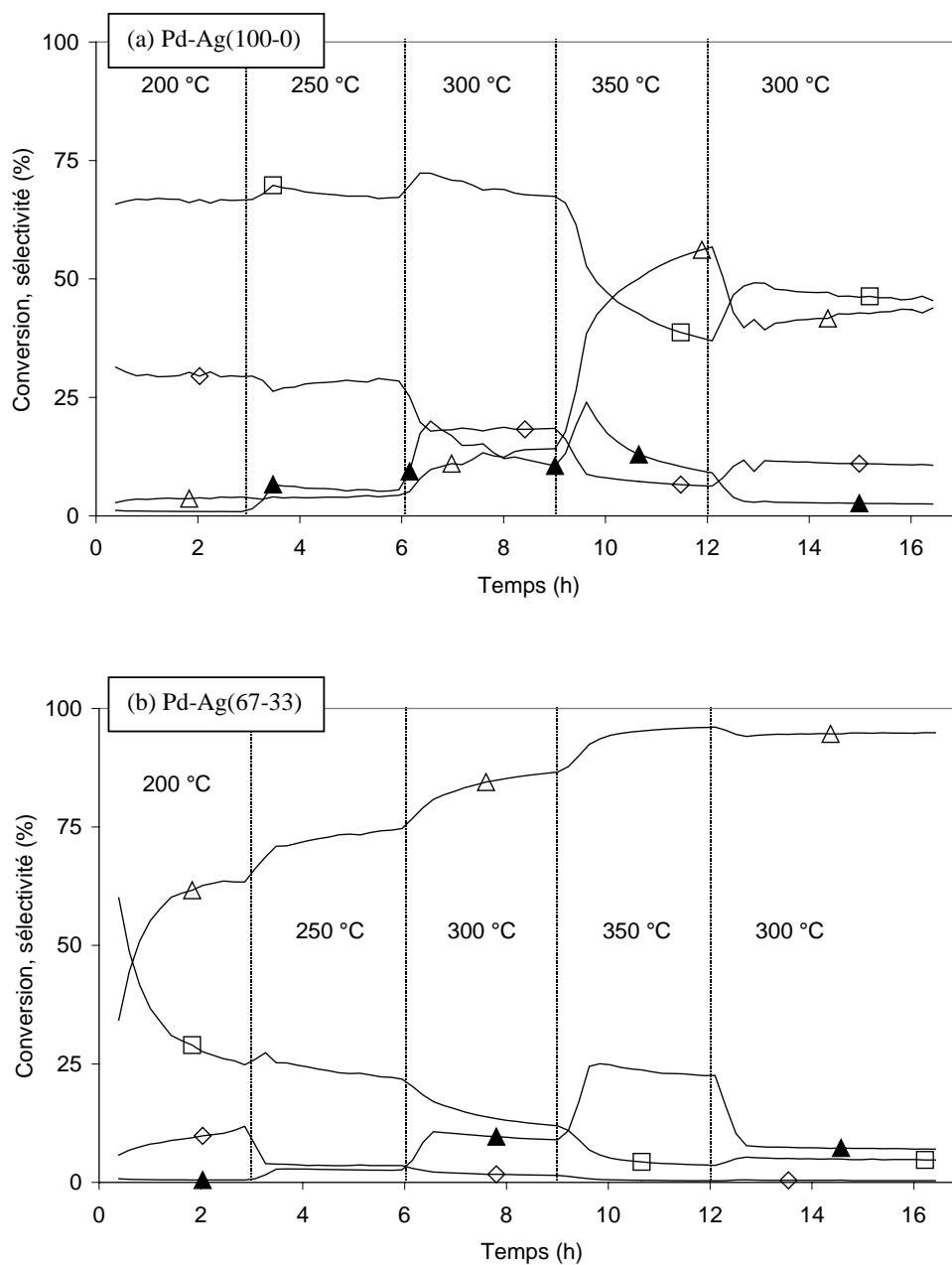


Fig. 6.6. Hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane : (a) Pd-Ag(100-0); (b) Pd-Ag(67-33). (▲) conversion; (△) sélectivité en éthylène; (□) sélectivité en éthane; (◇) sélectivité en monochloroéthane.

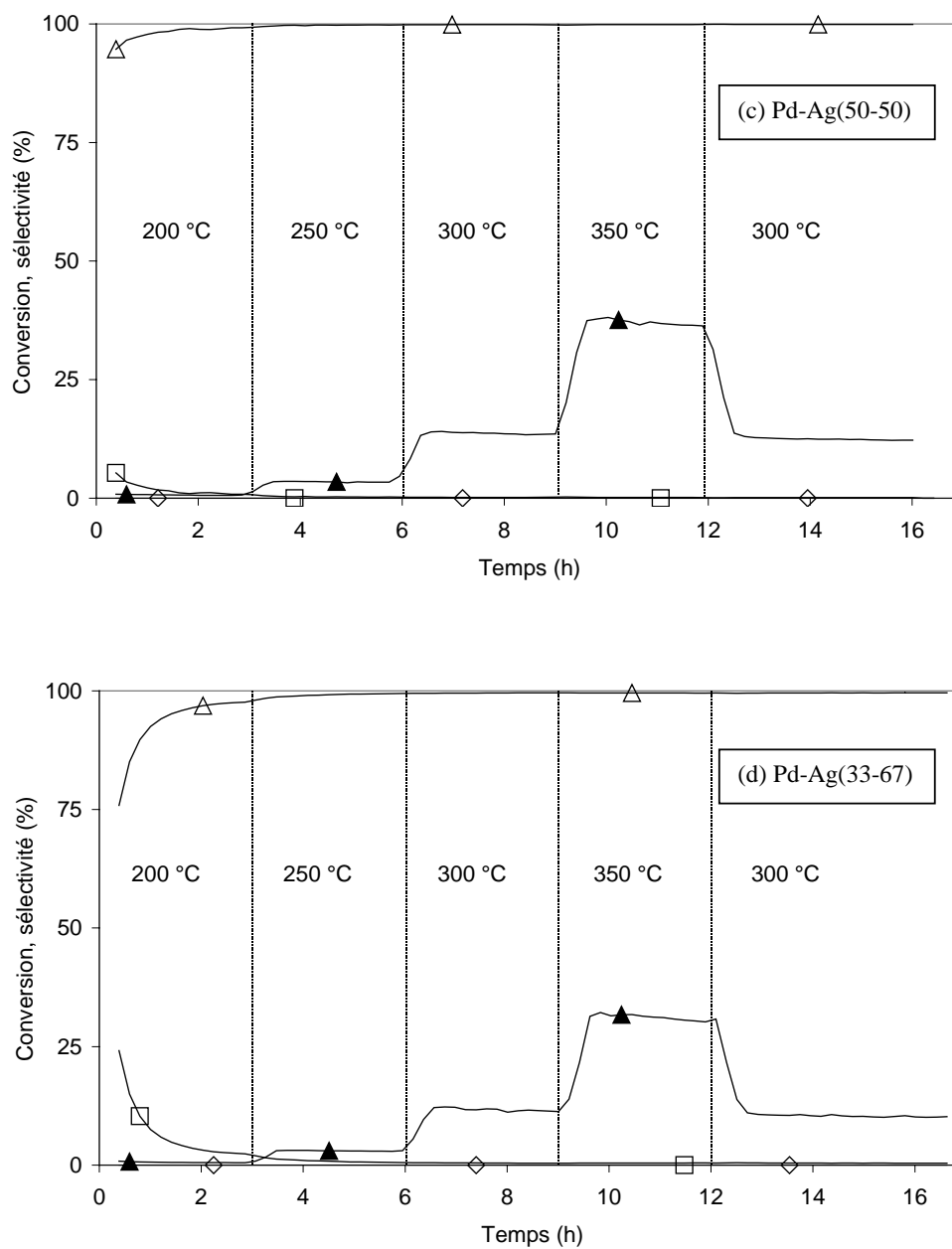


Fig. 6.6. (Suite) Hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane : (c) Pd-Ag(50-50); (d) Pd-Ag(33-67). (▲) conversion; (△) sélectivité en éthylène; (□) sélectivité en éthane; (◇) sélectivité en monochloroéthane.

## 6.4 DISCUSSION

Afin d'établir une comparaison entre la taille des particules obtenue par diffraction des rayons X et la taille des particules observée par microscopie électronique à transmission, il faut se rappeler que, comme la diffraction des rayons X est sensible au volume des particules, la taille moyenne des cristallites calculée à partir de l'élargissement du pic de diffraction correspond à un diamètre moyen en volume  $d_v = \sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3$  [24], où  $n_i$  est le nombre de particules de diamètre  $d_i$ . Le diamètre moyen en volume,  $d_v$ , a donc été calculé à partir des micrographies MET. Comme certains échantillons présentent une distribution bimodale de la taille des particules, deux valeurs distinctes de  $d_v$  ( $d_{v1}$  et  $d_{v2}$ ), correspondant aux diamètres moyens en volume de chaque groupe de particules, ont été calculées (Tableau 6.2). Dans le cas des distributions monomodales de la taille des particules, une seule valeur du diamètre moyen en volume,  $d_{v1}$ , a été calculée.

Concernant Pd-Ag(100-0) et Pd-Ag(67-33), le diamètre moyen en volume,  $d_{v1}$ , est dans chaque cas similaire au diamètre des particules de palladium pur ou d'alliage évalué par DRX,  $d_{DRX}$ . Pour Pd-Ag(0-100), le diamètre des particules obtenu par analyse DRX ( $d_{Ag-DRX} = 8.7$  nm) est également proche de  $d_{v1}$  (10.8 nm). Dans le cas de Pd-Ag(50-50) et de Pd-Ag(33-67), la distribution de la taille des particules est bimodale et les diamètres moyens en volume des deux familles de particules,  $d_{v1}$  et  $d_{v2}$ , peuvent être comparés à ceux des particules d'alliage Pd-Ag ou d'Ag pur obtenus par diffraction des rayons X. En effet, dans ces deux échantillons,  $d_{v1}$  (respectivement 4.7 et 4.1 nm) est très proche de  $d_{DRX}$  (respectivement 4.1 et 4.3 nm). La valeur de  $d_{v2}$  est toujours supérieure (de 8.7 à 9.4 nm) et proche de la taille des particules d'argent pur observée par DRX dans les échantillons Pd-Ag(33-67) ( $d_{Ag-DRX} = 9.2$  nm) et Pd-Ag(100-0) ( $d_{Ag-DRX} = 8.7$  nm), et par microscopie dans l'échantillon Pd-Ag(0-100) ( $d_{v1} = 10.8$  nm).

Ces résultats suggèrent que, dans le cas des catalyseurs bimétalliques, l'alliage Pd-Ag a tendance à former une famille de petites particules (3 à 4 nm de diamètre). Lorsque la teneur en Ag augmente, des particules d'argent pur de plus large diamètre (8 à 9 nm) apparaissent. Leur nombre augmente avec la teneur globale en argent : statistiquement, le nombre de particules de grand diamètre est légèrement plus élevé dans l'échantillon Pd-Ag(33-67) ( $Ag_{ICP} = 2.4\%$ ) que dans l'échantillon Pd-Ag(50-50) ( $Ag_{ICP} = 1.9\%$ ). En effet, la composition de l'alliage demeure quasiment inchangée : le rapport atomique Ag/(Pd+Ag) semble expérimentalement limité à 50% environ. Par conséquent, les quantités supplémentaires d'argent sont présentes dans le catalyseur sous la forme de particules d'argent pur. Ce résultat est un peu surprenant : le palladium et l'argent forment normalement des solutions solides en toutes proportions. La quantité relative d'argent allié,  $Ag_{all}/Ag_{tot}$ , a été calculée pour chaque échantillon bimétallique (Tableau 6.3). Elle diminue de 100% à 56% à mesure que la teneur totale massique d'argent croît de 0.9% à 2.4% dans le catalyseur (Tableau 6.2). Il faut noter que le bon accord relatif entre la taille des particules mesurée par microscopie et celle obtenue à partir des diffractogrammes des rayons X tend à indiquer que la composition de l'alliage ne varie pas beaucoup d'une particule à l'autre. Si la composition variait dans la totalité de l'intervalle de composition Pd-Ag, le pic de diffraction correspondant à l'alliage serait beaucoup plus large. La taille des particules serait par conséquent sous-estimée par rapport à la taille réelle mesurée par microscopie. Au contraire, la taille de particules mesurée par MET est, pour chaque catalyseur, légèrement plus petite que celle obtenue par DRX, en raison de l'influence plus prononcée des grosses particules sur le signal de diffraction.

Le diamètre moyen en surface des particules d'alliage Pd-Ag des catalyseurs bimétalliques,  $d_{s1} = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$ , a également été évalué de manière à rendre possible le calcul de la dispersion globale de l'alliage, c'est-à-dire du rapport entre le nombre d'atomes de métal à la surface des particules d'alliage Pd-Ag et le nombre d'atomes de métal constituant ces particules. La dispersion globale de l'alliage,  $D_{Pd-Ag}$ , est donnée par [24] :

$$D_{Pd-Ag} = \frac{6(v_m/a_m)}{d_{s1}} \quad (6.2)$$

où  $v_m$  est le volume moyen occupé par un atome de métal dans la masse d'alliage ( $\text{nm}^3$ ) et  $a_m$  est la surface moyenne occupée par un atome de métal à la surface de la particule ( $\text{nm}^2$ ). Les valeurs utilisées pour  $v_m$  et  $a_m$  sont des moyennes arithmétiques de valeurs données pour Pd et Ag purs, c'est-à-dire  $v_m = 0.01588 \text{ nm}^3$  et  $a_m = 0.0834 \text{ nm}^2$  [24]. Il faut préciser que l'équation (6.2) ne s'applique qu'aux particules d'alliage. Les particules d'argent pur détectées dans les échantillons Pd-Ag(50-50) et Pd-Ag(33-67) ne sont donc pas prises en compte.  $d_{s1}$  correspond donc au diamètre moyen en surface des particules d'alliage uniquement. Les valeurs obtenues pour la dispersion  $D_{Pd-Ag}$  sont présentées au Tableau 6.3.

Tableau 6.3. Fraction de Ag allié, dispersion de l'alliage Pd-Ag, dispersion du Pd et composition de surface de l'alliage

Catalyseur	Ag <sub>all</sub> /Ag <sub>tot</sub> (%)	$D_{Pd-Ag}$ (%)	$D_{Pd}$ (%)	$x_{Pd_s}$ (% at.)
Pd-Ag(100-0)	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	25	100
Pd-Ag(67-33)	100	31	8	17
Pd-Ag(50-50)	89	24	5	10
Pd-Ag(33-67)	56	34	7	11

Note : -<sup>a</sup> sans objet, le catalyseur étant monométallique.

Ag<sub>all</sub>/Ag<sub>tot</sub> = fraction d'argent allié;  $D_{Pd-Ag}$  = dispersion globale de l'alliage Pd-Ag évaluée à partir des micrographies MET;  $D_{Pd}$  = dispersion du palladium estimée à partir des mesures de chimisorption du CO;  $x_{Pd_s}$  = fraction d'atomes de Pd présents à la surface des particules d'alliage Pd-Ag, estimée à partir de la combinaison des résultats de la chimisorption du CO, de la DRX et du MET.

Comme le CO ne s'adsorbe pas sur les particules d'argent [20, 25], la chimisorption du CO fournit une mesure de la dispersion du palladium, et plus spécifiquement une estimation de la teneur en palladium de la surface des particules d'alliage. Cette teneur est plus élevée dans la masse qu'à la surface de l'alliage car l'énergie de surface de l'argent est plus faible que celle du palladium [20]. En d'autres termes, la surface de l'alliage Pd-Ag a tendance à s'enrichir en atomes d'argent. Pour les catalyseurs bimétalliques, la fraction d'atomes de palladium à la surface,  $x_{Pd_s}$ , peut être déduite de la combinaison des résultats de la chimisorption au CO et des données provenant de la DRX et du MET [20] :

$$x_{Pd_s} = D_{Pd} x_{Pd} \frac{1}{D_{Pd-Ag}} \quad \text{avec} \quad D_{Pd} = n_{s,m} M_{Pd} X_{Pd-CO} \times 10^{-3} \quad (6.3)$$

où  $x_{Pd_s}$  est la fraction d'atomes de palladium de surface,  $D_{Pd}$  représente la dispersion du palladium estimée à partir de la chimisorption du CO,  $x_{Pd}$  est la fraction d'atomes de Pd dans la masse de l'alliage,  $D_{Pd-Ag}$  est la dispersion globale de l'alliage sans distinction entre les deux métaux,  $n_{s,m}$  est la quantité de CO nécessaire à la formation d'une monocouche chimisorbée sur les sites de palladium (mmol/g<sub>Pd</sub>) et  $M_{Pd}$  est la masse atomique du palladium (106.42 g/mol).  $X_{Pd-CO}$  représente la stoechiométrie moyenne de chimisorption, c'est-à-dire le nombre d'atomes de palladium sur lequel une molécule de CO est adsorbée. Soma-Noto et Satchler [25] ont montré que  $X_{Pd-CO} = 1$  (liaison linéaire) au-delà de 25% d'atomes d'argent dans la masse de l'alliage, ce qui est le cas de tous les échantillons bimétalliques examinés ici. Concernant l'adsorption du CO sur le palladium pur, il est bien connu que la stoechiométrie moyenne de chimisorption dépend de la dispersion du métal. Joyal et Butt [26] ont déterminé, par mesures de spectroscopie infrarouge, la stoechiométrie moyenne  $X_{Pd-CO}$  en fonction de la dispersion dans des catalyseurs de type palladium supporté sur silice. Leurs résultats peuvent être utilisés dans une méthode itérative pour calculer la dispersion du métal dans l'échantillon Pd-Ag(100-0) : (i) la stoechiométrie  $X_{Pd-CO} = 2$  (liaison pontée) est prise comme valeur de départ et une première valeur de  $D_{Pd}$  est calculée à partir de la quantité de CO adsorbée pour former une monocouche,  $n_{s,m}$ ; (ii) au moyen de la table publiée par Joyal et Butt [26], une nouvelle valeur de  $X_{Pd-CO}$  correspondant à la valeur de  $D_{Pd}$  calculée précédemment est déterminée, et cette nouvelle valeur de la stoechiométrie  $X_{Pd-CO}$  est utilisée pour calculer une nouvelle valeur de  $D_{Pd}$ . Le cycle est répété jusqu'à convergence. Dans le cas du catalyseur monométallique Pd-Ag(100-0), ce calcul itératif conduit à une valeur de  $X_{Pd-CO} = 1.45$  (combinaison de liaisons linéaires et pontées). Les valeurs obtenues pour  $D_{Pd}$  et  $x_{Pd_s}$  sont données au Tableau 6.3. La comparaison des compositions en masse ( $x_{Pd}$ ) et de surface ( $x_{Pd_s}$ ) confirme l'enrichissement en argent de la surface des particules d'alliage (Tableaux 6.2 et 6.3). Comme la composition en masse de l'alliage est approximativement la même pour Pd-Ag(50-50) et Pd-Ag(33-67), les compositions de surface sont également identiques.

Les catalyseurs utilisés pour les réactions d'hydrodéchloration sont généralement des métaux du groupe VIIIb [13-16, 27-30]. Les mécanismes de réaction suggérés impliquent une adsorption dissociative de l'alcane chloré sur la surface du métal avec rupture successive des deux liaisons C-Cl. Des études poussées concernant les alcanes chlorés ont montré l'aptitude des catalyseurs bimétalliques, composés d'un métal du groupe VIIIb et d'un autre du groupe Ib, à convertir sélectivement les alcanes chlorés en alcènes au détriment des alcanes [13, 15, 31, 32]. Dans le cas des alliages Pd-Ag, une étude antérieure [4, 33] a montré que le mécanisme de réaction comprend deux étapes : (i) l'adsorption dissociative du 1,2-dichloroéthane sur les sites Ag avec rupture successive des deux liaisons C-Cl suivie de (ii) la désorption de l'éthylène et (iii) la déchloration de la surface d'argent par l'hydrogène adsorbé sur le palladium avec production de HCl. Comme le palladium peut stocker l'hydrogène par chimisorption dissociative, celui présent à la surface de l'alliage fournit les atomes d'hydrogène nécessaires à la régénération de la surface d'argent chloré en argent métallique. Mais l'hydrogène adsorbé sur le palladium peut également causer l'hydrogénation de l'éthylène, favorisée par la présence de grandes quantités de Pd à la surface des particules d'alliage Pd-Ag. Par conséquent, la sélectivité des catalyseurs Pd-Ag dépend de la composition de surface de l'alliage.

Le catalyseur monométallique Pd-Ag(100-0) est actif, mais produit essentiellement de l'éthane à cause de la capacité de l'hydrogène adsorbé sur le palladium à hydrogéner aisément



la double liaison de l'éthylène adsorbé sur les atomes de palladium adjacents (Fig. 6.6a). Lorsque de l'argent est ajouté en proportions suffisamment élevées (Fig. 6.6c et d), le catalyseur produit principalement de l'éthylène. Dans le cas de Pd-Ag(67-33), la Fig. 6.6b montre que la production d'éthane n'est pas complètement évitée à cause de la quantité relativement élevée d'atomes de palladium présents à la surface (17%). La formation d'éthane est pratiquement éliminée lorsque la teneur totale en Ag est augmentée jusqu'à 50% at. (Pd-Ag(50-50), Fig. 6.6c) :  $x_{Pd}$  diminue jusqu'à 10%. Dans un tel cas, la surface de l'alliage est constituée d'atomes de palladium isolés au milieu d'atomes d'argent [34], et qui sont toujours capables de stocker l'hydrogène par chimisorption dissociative [35].

Les résultats obtenus avec Pd-Ag(33-67) sont très similaires à ceux observés pour Pd-Ag(50-50), ce qui était prévisible puisque les compositions de surface des nanoparticules actives d'alliage Pd-Ag sont identiques dans les limites de l'erreur expérimentale. La seule différence entre ces deux catalyseurs est la quantité de particules d'argent pur présentes sur le support, mais comme ces particules sont rapidement saturées par le chlore, elles n'influencent pas les résultats des tests catalytiques.

## 6.5 CONCLUSIONS

Des catalyseurs Pd, Pd-Ag et Ag supportés sur un xérogel de carbone micro-mésoporeux ont été préparés avec succès par imprégnation d'un tel support avec des solutions aqueuses d'acide nitrique contenant du nitrate d'argent et du nitrate de palladium en proportions variables. L'imprégnation a été suivie de traitements de séchage et de réduction des métaux. Les techniques de caractérisation montrent que les xérogels de carbone conviennent pour disperser finement des métaux et qu'il est possible d'obtenir des particules d'alliage. Dans le cas de catalyseurs monométalliques de palladium, toutes les particules de métal ont un diamètre proche de 3 nm. Des particules d'argent de taille aussi petite sont plus difficiles à obtenir : la distribution de la taille des particules du catalyseur monométallique à l'argent est très large (de 4 à 20 nm). Dans le cas des catalyseurs bimétalliques, un alliage est présent à la surface du support sous la forme de petites particules (3 à 4 nm). La teneur en argent dans la masse de l'alliage est néanmoins limitée à environ 50% : les quantités supplémentaires d'argent ajoutées à la solution d'imprégnation se déposent à la surface du carbone sous forme de particules d'assez grande taille (6 à 15 nm). Cette limitation fixe également la teneur en palladium à la surface des particules d'alliage à 10% environ.

Les tests catalytiques montrent que les catalyseurs Pd/C et Pd-Ag/C sont actifs pour l'hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane. Comme attendu, le catalyseur monométallique au palladium produit essentiellement de l'éthane, alors que les catalyseurs bimétalliques sont sélectifs pour la production d'éthylène. La sélectivité en éthylène augmente avec la fraction d'argent présente à la surface de l'alliage. Comme la composition de surface est quasi identique pour les catalyseurs dont le taux global atomique d'argent dépasse 50%, leurs performances catalytiques sont équivalentes. Ces résultats concordent avec ceux trouvés pour des catalyseurs Pd-Ag de même composition métallique déposés sur silice [4].

## REMERCIEMENTS

Les images de microscopie électronique à transmission présentées dans ce chapitre ont été réalisées par le Dr Jean-François Colomer, chercheur au Laboratoire de Résonance

Magnétique Nucléaire des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur. Les mesures des taux de palladium et d'argent par ICP-MS ont été effectuées par Mr Guy Bologne et Mme Jacqueline Vander Auwera, Chargé de cours, du Département de Géologie de l'Université de Liège. Je tiens à les remercier pour leur aide dans le cadre de cette étude.

## RÉFÉRENCES

- [1] H. Einmann. Development of industrial catalysis. *In*: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 40.
- [2] E.S.J. Lox, B.H. Engler. Environmental catalysis – Mobile sources. *In*: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 1559.
- [3] J.H. Sinfelt. Catalytic reforming. *In*: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 1939.
- [4] B. Heinrichs. L'hydrodéchloration sélective du 1,2-dichloroéthane en éthylène sur des catalyseurs Pd-Ag/SiO<sub>2</sub>. Thèse de doctorat, Université de Liège, Faculté des Sciences appliquées, 1999.
- [5] S. Lambert. Development of Pd, Ag and Cu based mono and bimetallic cogelled catalysts and their use in hydrodechlorination and oxidation reactions. Thèse de doctorat, Université de Liège, Faculté des Sciences appliquées, 2003.
- [6] F. Ferauche. Large-scale synthesis and forming of Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> xerogel catalysts for hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene. Thèse de doctorat, Université de Liège, Faculté des Sciences appliquées, 2005.
- [7] J.-P. Pirard, R. Pirard, N. Job. Porous carbon material. Patent WO 03/026048 A1 (2003).
- [8] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. Carbon 42 (2004) 619.
- [9] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, F. Béguin, J.-P. Pirard. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. Carbon 43 (2005) 2481.
- [10] E.R. Ritter, J.W. Bozzelli, A.M. Dean. Kinetic study on thermal decomposition of chlorobenzene diluted in hydrogen. J. Phys. Chem. 94 (1990) 2493.
- [11] B.A. Tichenor, M.A. Palazzolo. Destruction of volatile organic compounds via catalytic incineration. Environ. Prog. 6 (1987) 172.
- [12] M. Kosusko. Catalytic oxidation of groundwater stripping emissions. Environ. Prog. 7 (1988) 136.
- [13] L.N. Ito, A.D. Harley, M.T. Holbrook, D.D. Smith, C.B. Murchison, M.D. Cisneros. Process for converting chlorinated alkane byproducts or waste products to useful, less chlorinated alkenes. Patent WO 94/07827 (1994).
- [14] L.N. Ito, A.D. Harley, M.T. Holbrook, D.D. Smith, C.B. Murchison, M.D. Cisneros. Process for converting chlorinated byproducts and waste products to useful materials. Patent WO 94/07828 (1994).
- [15] J.-P. Schoebrechts, F. Janssens. Process for converting a chlorinated alkane into a less chlorinated alkene. US Patent 5 821 394 (1998).
- [16] P. Delhez, B. Heinrichs, J.-P. Pirard, J.-P. Schoebrechts. Process for the preparation of a catalyst and its use for the conversion of chloroalkanes into alkenes containing less chlorine. European Patent EP 0745426 A1 (1996), Brevet belge BE 1009400 A3 (1997), US Patent 6 072 096 (2000).
- [17] A.J. Lecloux. Texture of catalysts. *In*: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Catalysis: Science and Technology, vol. 2, Springer, Berlin, 1981, p. 171.

- [18] J. Vander Auwera, G. Bologne, I. Roelandts, J.-C. Duchesne. Inductively coupled plasma-mass spectrometric (ICP-MS) analysis of silicate rocks and minerals. *Geologica Belgica* 1 (1998) 49-53.
- [19] J.R. Anderson. Structure of metallic catalysts. Academic Press, London, 1975.
- [20] B. Heinrichs, F. Noville, J.-P. Schoebrechts, J.-P. Pirard. Palladium-silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene: II. Surface composition of alloy particles. *J. Catal.* 192 (2000) 108.
- [21] F. Kapteijn, J.A. Moulijn. Laboratory catalytic reactors: aspects of catalyst testing. *In: Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 1359.
- [22] B. Heinrichs, J.-P. Pirard, J.-P. Schoebrechts. Mass transfer in low-density xerogel catalysts, *AIChE J.* 47 (2001) 1866.
- [23] J.H. Sinfelt. Bimetallic catalysts - Discoveries, concepts, and applications. Wiley, New York, 1983.
- [24] G. Bergeret, P. Gallezot. Particle size and dispersion measurement. *In: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 439.
- [25] Y. Soma-Noto, W.M.H. Sachtler. Infrared spectra of carbon monoxide adsorbed on supported palladium and palladium-silver alloys. *J. Catal.* 32 (1974) 315.
- [26] C.L.M. Joyal, J.B. Butt. Chemisorption and disproportionation of carbon monoxide on palladium/silica catalysts of differing percentage metal exposed. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83 (1987) 2757.
- [27] S.C. Fung and J.H. Sinfelt. Hydrogenolysis of methyl chloride on metals. *J. Catal.* 103 (1987) 220.
- [28] J.W. Bozzelli, Y.-M. Chen. Catalytic hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane and trichlorethylene over rhodium/silica catalysts. *Chem. Eng. Commun.* 115 (1992) 1.
- [29] S. Lambert, C. Cellier, P. Grange, J.-P. Pirard, B. Heinrichs. Synthesis of Pd/SiO<sub>2</sub>, Ag/SiO<sub>2</sub>, and Cu/SiO<sub>2</sub> cogelled xerogel catalysts: study of metal dispersion and catalytic activity. *J. Catal.* 221 (2004) 335.
- [30] S. Lambert, J.-F. Polard, J.-P. Pirard, B. Heinrichs. Improvement of metal dispersion in Pd/SiO<sub>2</sub> cogelled xerogel catalysts for 1,2-dichloroethane hydrodechlorination. *Appl. Catal. B* 50 (2004) 127.
- [31] B. Heinrichs, P. Delhez, J.-P. Schoebrechts, J.-P. Pirard. Palladium-silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene. *J. Catal.* 172 (1997) 322.
- [32] L.S. Vadlamannati, V.I. Kovalchuk, J.L. d'Itri. Dechlorination of 1,2-dichloroethane catalyzed by Pt-Cu/C: unraveling the role of each metal. *Catal. Lett.* 58 (1999) 173.
- [33] B. Heinrichs, J.-P. Schoebrechts, J.-P. Pirard. Palladium-silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene: III. Kinetics and reaction mechanism. *J. Catal.* 200 (2001) 308.
- [34] G.A. Kok, A. Noordermeer, B.E. Nieuwenhuys. Effect of alloying on the adsorption of CO on palladium; a comparison of the behaviour of PdAg(111), PdCu(111) and Pd(111) surfaces. *Surf. Sci.* 152/153 (1985) 505.
- [35] A. Noordermeer, G.A. Kok, B.E. Nieuwenhuys. A comparative study of the behaviour of the PdAg(111) and Pd(111) surfaces towards the interaction with hydrogen and carbon monoxide. *Surf. Sci.* 165 (1986) 375.



## Chapitre 7

# Étude des transferts de matière dans les xérogels de carbone

---

Les matériaux carbonés obtenus par séchage par évaporation du solvant et pyrolyse de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde peuvent présenter une grande variété de textures poreuses selon les conditions de synthèse du gel choisies. En particulier, la taille des pores peut être finement ajustée dans une gamme extrêmement large, de quelques nanomètres à quelques micromètres. Cette flexibilité constitue un atout potentiel très intéressant dans le cadre de la catalyse hétérogène. En effet, les transferts de matière à l'intérieur du support, et donc vers les particules métalliques présentant une activité catalytique, dépendent essentiellement de la taille des pores à travers lesquels les réactifs doivent circuler. La vitesse de réaction observée est par conséquent affectée par la vitesse de diffusion des réactifs et des produits dans la porosité du support lorsque cette vitesse de diffusion est lente par rapport à la vitesse de réaction. En adaptant la taille des pores du matériau carboné utilisé comme support, il devrait être possible d'atténuer, voire d'éliminer totalement les limitations de transfert de matière fréquemment rencontrées dans les charbons actifs, qui sont essentiellement microporeux. Ce chapitre va permettre de répondre aux questions suivantes :

*Comment l'activité d'un catalyseur Pd-Ag/xérogel de carbone varie-t-elle en fonction de la taille des pores du xérogel ? Est-il possible d'éliminer les limitations diffusionnelles, lors d'une réaction chimique donnée, en adaptant les paramètres texturaux du xérogel de carbone ? Dans le cas particulier de l'hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane sur des catalyseurs Pd-Ag/xérogel de carbone, quelle doit être la taille des pores du xérogel pour éviter les limitations de transfert de matière interne ?*

## RÉSUMÉ

L'hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane sur des alliages Pd-Ag a été utilisée comme réaction-test afin d'étudier les transferts de matière dans trois supports de type xérogel de carbone. Les supports carbonés sélectionnés ont été obtenus par séchage par évaporation du solvant et pyrolyse de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde. Les catalyseurs correspondants ont été préparés par imprégnation. Comme la texture poreuse de ces matériaux peut être aisément ajustée via un choix adéquat des conditions de synthèse du gel, la taille maximale des pores des trois supports a été fixée respectivement à  $10 \times 10^{-9}$  m,  $30 \times 10^{-9}$  m (supports mésoporeux) et  $70 \times 10^{-9}$  m (support macroporeux). Un catalyseur Pd-Ag supporté sur charbon actif a également été préparé pour comparaison. Des limitations diffusionnelles dans les xérogels mésoporeux et dans le charbon actif ont été mises en évidence par des tests catalytiques effectués à 300 et 350°C avec des pellets de taille croissante : le facteur d'efficacité du catalyseur,  $\eta$ , diminue lorsque la taille des pellets augmente. À l'inverse,  $\eta$

reste égal à 1 dans le cas du xérogel macroporeux, quelle que soit la taille des pellets choisie ( $\leq 1.250 \times 10^{-3}$  m), ce qui montre que les limitations diffusionnelles peuvent être complètement évitées en choisissant une taille de pores appropriée.

## 7.1 INTRODUCTION

Les xérogels de carbone sont des matériaux obtenus par séchage par évaporation du solvant et pyrolyse de gels organiques. En particulier, les gels aqueux résorcinol-formaldéhyde conduisent à des matériaux carbonés dont la texture peut être ajustée dans un intervalle de tailles de pores très large en choisissant correctement les variables de synthèse [1-5]. Il a été montré au chapitre 1 que des matériaux exclusivement microporeux, micro- et mésoporeux ou micro- et macroporeux peuvent être synthétisés par cette méthode. La texture poreuse dépend principalement du pH et du taux de dilution de la solution de précurseurs, mais aussi de la température de synthèse (chapitre 4) et du rapport molaire Résorcinol/Formaldéhyde,  $R/F$  [6]. Lorsque le taux de dilution est fixé à 5.7 et  $R/F$  à 0.5, les gels synthétisés à 85°C et à un pH compris entre 5.50 et 6.25 mènent à des matériaux carbonés micro-mésoporeux dont la taille des pores et le volume poreux augmentent lorsque le pH diminue [2]. Lorsque le pH est inférieur à 5.50, le carbone obtenu après séchage par évaporation du solvant et pyrolyse sous azote à 800°C est micro-macroporeux et perd sa résistance mécanique à bas pH ( $< 5.00$ ). Lorsque le pH est supérieur à 6.25, le matériau obtenu est complètement non poreux. L'étape d'élimination du solvant peut être effectuée par séchage convectif sous air (chapitre 3; [4]), ce qui rend le procédé simple et envisageable à l'échelle industrielle. Les matériaux carbonés poreux peuvent en outre être obtenus sous forme de monolithes de taille variée par moulage.

La possibilité de contrôler à volonté la taille des pores dans les xérogels de carbone constitue certainement un avantage par rapport aux charbons actifs classiques utilisés comme supports de catalyseurs et dont les paramètres texturaux sont principalement fixés par l'origine des matières premières. En effet, les charbons actifs sont produits par pyrolyse de matériaux organiques naturels comme le bois, le charbon, les écales de noix ou les noyaux de fruits, et la texture obtenue après traitement thermique dépend fortement de la nature du précurseur. Ceci peut conduire à des difficultés de reproductibilité en termes de texture poreuse, propriétés de surface et composition chimique, l'origine des sous-produits de l'agriculture étant extrêmement variable, et leur texture dépendante de facteurs non maîtrisables (vitesse de croissance, humidité, qualité du sol, etc.). Le contrôle sur la texture poreuse est par conséquent très limité, bien que certains traitements thermiques ou chimiques permettent d'orienter le développement des pores lors de l'activation. De plus, les charbons actifs sont essentiellement microporeux [7], les volumes des macropores et des mésopores demeurant la plupart du temps peu élevés. Ce type de texture est à l'origine de limitations diffusionnelles à l'intérieur du carbone pendant la réaction chimique lorsque le matériau est utilisé comme support de catalyseur. À l'inverse, la présence d'une grande quantité de mésopores ou de macropores devrait minimiser les limitations diffusionnelles dans les supports carbonés préparés par procédé sol-gel, et la texture de ces supports pourrait être ajustée selon la réaction considérée. De plus, la composition chimique de tels matériaux est parfaitement connue et maîtrisable. Enfin, ces matériaux carbonés possèdent une résistance mécanique élevée, ce qui devrait permettre un empilement aisé de pellets dans un réacteur à lit fixe sans apparition de fines.

Le but du travail présenté dans ce chapitre est d'étudier les transferts de matière à l'intérieur des xérogels de carbone lors d'une réaction chimique bien connue, et de montrer qu'il est possible d'éliminer complètement les limitations diffusionnelles à l'intérieur des pellets à condition que la texture du support soit choisie correctement. En effet, il est possible d'ajuster la texture des xérogels de carbone de manière très précise en fixant les variables de synthèse des gels d'origine à des valeurs adéquates. Précédemment (chapitre 6; [8]), un xérogel de carbone micro-mésoporeux a été utilisé comme support de catalyseurs bimétalliques Pd-Ag destinés à des réactions d'hydrodéchloration d'alcanes chlorés. Ces catalyseurs ont été préparés par imprégnation avec une solution aqueuse d'acide nitrique contenant les nitrates des deux métaux. Il a été montré que ces catalyseurs Pd-Ag/xérogel de carbone sont efficaces pour l'hydrodéchloration sélective du 1,2-dichloroéthane en éthylène lorsque la teneur globale d'argent est égale ou supérieure à 1.5% en masse, la teneur en palladium étant fixée à 1.5% en masse. Le même couple réaction-catalyseur a été choisi pour étudier les transferts de matière dans les supports de type xérogels de carbone. Les catalyseurs ont été testés pour l'hydrodéchloration sélective du 1,2-dichloroéthane en éthylène à quatre températures (200, 250, 300 et 350°C) et pour des tailles de pellets variables. La conversion et la sélectivité ont été reliées aux propriétés des catalyseurs, en particulier à la texture poreuse du support.

## 7.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 7.2.1 Synthèse des gels

Le procédé de synthèse des xérogels de carbone est identique à celui décrit au chapitre 1. Les supports sélectionnés pour les catalyseurs Pd-Ag/xérogel de carbone ont été obtenus par séchage par évaporation sous vide de trois gels aqueux résorcinol-formaldéhyde préparés avec les mêmes taux de dilution (rapport molaire solvants/réactifs = 5.7) et rapport molaire Résorcinol/Formaldéhyde ( $R/F = 0.5$ ), et des pH initiaux différents. Le pH a été fixé respectivement à 5.25, 5.70 et 6.25 avec des solutions de NaOH de concentration variable. Les gels aqueux obtenus après gélification et vieillissement pendant 72 h à 85°C ont été ensuite séchés par évaporation sous vide sans aucun prétraitement. Après séchage, les gels ont été pyrolysés à 800°C sous courant d'azote dans un four tubulaire. Le quatrième support choisi est un charbon actif commercial CECA Acticarb NC45. La texture poreuse des supports carbonés a été déterminée par l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et par porosimétrie au mercure. Les principaux paramètres texturaux sont rassemblés au Tableau 7.1 et discutés au § 7.3.1.

Tableau 7.1. Paramètres texturaux des supports et des catalyseurs

Échantillon	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )	$V_{\text{DUB}}$ ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )	$V_{\text{p}}$ ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )	$V_{\text{Hg}}$ ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )	$V_{\text{v}}$ ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )	$w_{0,\text{max}}$ (m)	$\rho_{\text{s}}$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	$\rho_{\text{p}}$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
	$\pm 5 \times 10^3$	$\pm 0.01 \times 10^{-3}$	$\pm 0.05 \times 10^{-3}$	$\pm 0.05 \times 10^{-3}$	$\pm 0.1 \times 10^{-3}$	$\pm 1 \times 10^{-9}$	$\pm 20$	$\pm 20$
(a) Avant imprégnation								
X-525	$640 \times 10^3$	$0.26 \times 10^{-3}$	$1.18 \times 10^{-3}$	$1.72 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-3}$	$70^{\text{c}} \times 10^{-9}$	2210	400
X-570	$585 \times 10^3$	$0.25 \times 10^{-3}$	$1.14 \times 10^{-3}$	$0.82 \times 10^{-3}$	$1.14^{\text{b}} \times 10^{-3}$	$30 \times 10^{-9}$	2190	630
X-625	$600 \times 10^3$	$0.25 \times 10^{-3}$	$0.41 \times 10^{-3}$	- <sup>a</sup>	$0.41^{\text{b}} \times 10^{-3}$	$10 \times 10^{-9}$	2200	1150
NC45	$970 \times 10^3$	$0.40 \times 10^{-3}$	$0.43 \times 10^{-3}$	$0.20 \times 10^{-3}$	$0.6 \times 10^{-3}$	- <sup>d</sup>	1950	870
(b) Après imprégnation								
X-525-C	$125 \times 10^3$	$0.05 \times 10^{-3}$	$0.87 \times 10^{-3}$	$1.72 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$70 \times 10^{-9}$	1520 <sup>e</sup>	400
X-570-C	$335 \times 10^3$	$0.15 \times 10^{-3}$	$0.95 \times 10^{-3}$	$0.82 \times 10^{-3}$	$0.95^{\text{b}} \times 10^{-3}$	$30 \times 10^{-9}$	1810 <sup>e</sup>	640
X-625-C	$130 \times 10^3$	$0.06 \times 10^{-3}$	$0.23 \times 10^{-3}$	- <sup>a</sup>	$0.23^{\text{b}} \times 10^{-3}$	$10 \times 10^{-9}$	1550 <sup>e</sup>	1160
NC45-C	$810 \times 10^3$	$0.30 \times 10^{-3}$	$0.32 \times 10^{-3}$	$0.20 \times 10^{-3}$	$0.5 \times 10^{-3}$	- <sup>d</sup>	1630 <sup>e</sup>	870

Notes : -<sup>a</sup> non mesurable; -<sup>b</sup>  $\pm 0.05 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$  (échantillon micro-mésoporeux dont le volume poreux total  $V_{\text{v}}$  est égal à  $V_{\text{p}}$ ); -<sup>c</sup>  $\pm 5 \times 10^{-9} \text{ m}$ ; -<sup>d</sup> non pertinent; -<sup>e</sup> la différence observée entre le support et le catalyseur est probablement due au bouchage des pores par des particules métalliques.

Les supports ont été broyés et tamisés entre  $1.250 \times 10^{-3} \text{ m}$  et  $1.000 \times 10^{-3} \text{ m}$ . Les pellets obtenus ont ensuite été imprégnés par immersion dans des solutions aqueuses d'acide nitrique contenant des quantités variables de  $\text{AgNO}_3$  et de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . L'étude effectuée précédemment sur les catalyseurs Pd-Ag supportés sur xérogel de carbone (chapitre 6; [8]) a montré que la teneur en argent dans la masse de l'alliage est limitée à environ 50% : les quantités supplémentaires d'argent ajoutées à la solution d'imprégnation se trouvent déposées à la surface du carbone sous la forme de particules d'argent pur qui deviennent rapidement inactives pendant la réaction d'hydrodécholoration à cause de la formation de chlorure d'argent [9]. Les concentrations en métaux des différentes solutions d'imprégnation ont donc été calculées de manière à ce que les teneurs nominales en Pd et Ag soient toutes deux égales à 1.5% en masse. Le calcul des teneurs théoriques en métaux s'appuie sur trois hypothèses : (i) la concentration de la solution en excès après imprégnation, éliminée par filtration, est identique à celle de la solution initiale; (ii) la solution d'imprégnation a accès à la totalité du volume poreux; (iii) tout le métal qui a pénétré dans les pores y demeure emprisonné après séchage. Par conséquent, les concentrations en sels de métaux dans chaque solution d'imprégnation sont calculées en fonction du volume poreux total du support correspondant. La composition réelle du catalyseur peut évidemment différer de la composition théorique si les interactions entre le support et les cations métalliques sont importantes. La teneur réelle en métaux doit donc être mesurée ultérieurement.

Quatre solutions aqueuses de  $\text{AgNO}_3$  et quatre solutions de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans de l'acide nitrique (69% en poids dans l'eau) ont d'abord été préparées. Ensuite, 7.7 ml de chaque solution de nitrate de palladium ont été ajoutés à 2.3 ml de la solution aqueuse de nitrate d'argent correspondante. La composition finale des solutions d'imprégnation en fonction du support est donnée au Tableau 7.2. Les pellets de carbone (4 g) ont été immergés dans la solution correspondante pendant 24 h. Les échantillons ont ensuite été filtrés pour enlever l'excès de solution et séchés sous air à température et pression ambiantes pendant 24 h. L'élimination du solvant a été complétée par évaporation sous vide, à  $10^3 \text{ Pa}$  et à  $150^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Après séchage, une petite fraction de chaque échantillon, réservée à la



caractérisation, a été réduite sous courant d'hydrogène pendant 3 h. Le débit d'hydrogène a été fixé à 0.025 mmol/s, la vitesse de chauffe à 350°C/h et la température finale à 350°C. La plus grande partie de chaque échantillon non réduit a été de nouveau broyée et tamisée afin d'obtenir quatre échantillons de chaque catalyseur avec des tailles moyennes de pellets différentes. La largeur des mailles des tamis est de 1.250, 1.000, 0.710, 0.500 et  $0.250 \times 10^{-3}$  m, ce qui devrait conduire à des tailles moyennes de pellets de 1.125, 0.855, 0.605 et  $0.375 \times 10^{-3}$  m.

Tableau 7.2. Composition des solutions d'imprégnation

Catalyseur	Composition de la solution			
	HNO <sub>3</sub> <sup>a</sup> (ml)	H <sub>2</sub> O (ml)	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (g)	AgNO <sub>3</sub> (g)
X-525-C	7.7	2.3	0.1564	0.1138
X-570-C	7.7	2.3	0.2706	0.1969
X-625-C	7.7	2.3	0.7845	0.5706
NC45-C	7.7	2.3	0.7642	0.5558

Note : <sup>a</sup> solution à 69% en poids dans l'eau.

### 7.2.2 Nomenclature des échantillons

Dans cette partie du travail, les supports sont dénommés comme suit : pour les xérogels de carbone, la lettre 'X' est suivie du pH, multiplié par 100, de la solution de précurseurs du gel d'origine; le charbon actif est répertorié comme NC45. Un 'C' est ajouté pour distinguer le catalyseur Pd-Ag final, et la plus petite des deux largeurs de mailles de tamis est ensuite mentionnée lorsque c'est nécessaire. Par exemple, X-625 est le support carboné issu du séchage et de la pyrolyse d'un gel aqueux résorcinol-formaldéhyde synthétisé à pH = 6.25, et X-625-C-250 est le catalyseur Pd-Ag correspondant après imprégnation, séchage et réduction, broyé et tamisé entre  $0.250$  et  $0.500 \times 10^{-3}$  m. Dans le cas de X-625-C, un cinquième échantillon correspondant à de la poudre (taille des pellets  $< 0.250 \times 10^{-3}$  m) a aussi été testé. Cet échantillon particulier est noté X-625-Cp.

### 7.2.3 Caractérisation des échantillons

La texture poreuse des supports avant imprégnation et des catalyseurs Pd-Ag/C a été caractérisée par l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote mesurées à 77 K avec un Sorptomatic Carlo Erba 1900. L'analyse des isothermes a été effectuée par la méthodologie proposée par Lecloux [10] et a permis d'obtenir la surface spécifique BET,  $S_{\text{BET}}$ , le volume des micropores calculé par l'équation de Dubinin-Radushkevich,  $V_{\text{DUB}}$ , et le volume poreux calculé à partir du volume adsorbé à la saturation,  $V_p$ . La largeur maximale des pores,  $w_{0,\text{max}}$ , c'est-à-dire le diamètre en dessous duquel les pores représentent 95% du volume poreux total, a été déduite de la distribution de la taille des pores obtenue par la théorie de Broekhoff-de Boer [10] dans le cas des xérogels de carbone micro- et mésoporeux. Lorsque les échantillons contiennent des macropores (X-575 et NC45), la porosimétrie au mercure a été utilisée pour mesurer le volume poreux correspondant aux pores de taille supérieure à  $7.5 \times 10^{-9}$  m. En effet, le volume poreux calculé à partir du volume adsorbé à saturation,  $V_p$ , est très imprécis lorsque le solide est macroporeux. Les mesures ont été effectuées entre 0.01 et 0.1 MPa à l'aide d'un porosimètre manuel, et entre 0.1 et 200 MPa avec un Carlo Erba Porosimeter 2000. Comme dans les chapitres précédents, le volume

poreux total,  $V_v$ , des échantillons macroporeux a été calculé par combinaison des résultats obtenus par adsorption-désorption d'azote et porosimétrie au mercure [11] :

$$V_v = V_{\text{DUB}} + V_{\text{cum} < 7.5\text{nm}} + V_{\text{Hg}} \quad (7.1)$$

où  $V_{\text{DUB}}$  est le volume des pores de taille inférieure à  $2 \times 10^{-9}$  m,  $V_{\text{Hg}}$  est le volume poreux spécifique mesuré par porosimétrie au mercure, et  $V_{\text{cum} < 7.5\text{nm}}$  est le volume cumulé des pores de taille comprise entre 2 et  $7.5 \times 10^{-9}$  m, déterminé par la théorie de Broekhoff-de Boer. De plus, comme tous les carbones utilisés subissent de l'intrusion sans écrasement lors de la porosimétrie au mercure, la distribution de la taille des pores a pu être déterminée par la loi de Washburn [12, 13]. Pour des raisons d'uniformisation, le volume poreux et la surface spécifique des échantillons seront, dans ce chapitre, exprimés respectivement en  $\text{m}^3/\text{kg}$  et  $\text{m}^2/\text{kg}$ , et non en  $\text{cm}^3/\text{g}$  et  $\text{m}^2/\text{g}$ , comme c'est généralement l'usage.

La masse spécifique globale des pellets,  $\rho_p$ , a été mesurée par pycnométrie au mercure, et la masse spécifique apparente,  $\rho_s$ , a été obtenue par pycnométrie à l'hélium avec un Micromeritics Accupyc 1330. À nouveau, les masses spécifiques seront dans ce chapitre exprimées en  $\text{kg}/\text{m}^3$ , et non en  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Les teneurs réelles en métaux ont été mesurées par spectrophotométrie d'émission atomique (ICP-AES, Iris advantage Thermo Jarrel Ash). Après attaque de 0.1 g de catalyseur par 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95 %) et 10 ml de  $\text{HNO}_3$  (70 %), le mélange a été porté à  $300^\circ\text{C}$  pendant 16 h, jusqu'à ce que la solution soit limpide. Après dissolution complète du carbone, la solution a été laissée évaporer jusqu'à un volume de 1 ml environ. 10 ml de  $\text{HNO}_3$  (70 %) et 10 ml d'une solution d'acétate d'ammonium (500 g/l) ont ensuite été ajoutés. Après chauffage durant quelques minutes et transfert dans un ballon de 100 ml, la solution a été portée au trait de jauge par de l'eau désionisée, puis dosée par ICP.

Les particules métalliques ont été examinées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à transmission (MET) et chimisorption du CO. Les diffractogrammes des rayons X ont été obtenus avec un goniomètre Siemens D5000 en utilisant la raie  $\text{Cu-K}\alpha$  (filtre Ni). L'échantillon est finement broyé puis disposé en pastille sur un support. Les micrographies ont été obtenues avec un microscope électronique à transmission Jeol 200 CX (200 kV). Les échantillons ont été broyés et dispersés dans de l'éthanol avant dépôt sur une grille de cuivre recouverte d'un film polymère. Une méthode volumétrique statique a été utilisée pour la chimisorption du CO [14, 15]. La procédure est identique à celle utilisée précédemment pour les catalyseurs Pd-Ag/C (chapitre 6; [8]). La combinaison de ces trois techniques a permis d'obtenir la taille des particules métalliques ainsi que leur composition globale et leur composition de surface [16].

#### 7.2.4 Tests catalytiques : hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane

La vitesse de consommation du 1,2-dichloroéthane a été mesurée à 200, 250, 300 et  $350^\circ\text{C}$  et à 0.3 MPa. La durée de chaque palier de température a été fixée à 3 h; ensuite, la température a été ramenée à  $300^\circ\text{C}$  et les données ont été enregistrées pendant 5 h supplémentaires. Les mesures ont été répétées avec les quatre tailles de pellets pour chaque catalyseur.

Un schéma de l'installation d'hydrodéchloration est présentée au chapitre 6 (§ 6.2.3). Elle comprend deux lignes de gaz pour l'hydrogène et l'hélium dont les débits sont ajustés par des débitmètres massiques Brooks. Le 1,2-dichloroéthane est introduit dans le réacteur par une pompe à piston Gilson. Une boucle située en amont du réacteur, à l'intérieur du four, garantit la vaporisation du 1,2-dichloroéthane. Le réacteur est constitué d'un tube en acier inoxydable d'un diamètre intérieur égal à  $10^{-2}$  m et d'une longueur de 0.2 m. Il est placé dans un four à air pulsé dont la température est contrôlée et programmée dans le temps. La température à l'intérieur du réacteur est mesurée par un thermocouple glissé dans une gaine d'acier dont l'extrémité est immergée dans le lit catalytique. La pression totale est maintenue constante via un régulateur de pression contrôlant une valve à air comprimé située en aval du réacteur. Les débits de gaz ont été maintenus constants: 37 NI/h (0.459 mmol/s) pour l'hélium et 2 NI/h (0.025 mmol/s) pour l'hydrogène. Le débit de 1,2-dichloroéthane a été choisi égal à 1 NI/h (0.012 mmol/s). Ces conditions assurent l'élimination des limitations de transfert de matière externes [17].

Le lit catalytique est constitué de  $0.2 \times 10^{-3}$  kg de pellets de catalyseur Pd-Ag/C non réduit. Avant le test catalytique, le catalyseur a été réduit *in situ* sous courant d'hydrogène (2 NI/h = 0.025 mmol/s), à une pression de 0.125 MPa, et à 350°C pendant 3 h, l'échantillon étant chauffé depuis la température ambiante jusqu'à la température de réduction à une vitesse de 350°C/h.

L'effluent du réacteur est analysé par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme (FID). Bien que cette technique permette théoriquement de mesurer les concentrations en 1,2-dichloroéthane, éthylène et éthane, seules les concentrations en  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  ont été utilisées pour l'analyse des résultats à cause de la trop grande imprécision sur la mesure de la concentration de  $CH_2Cl-CH_2Cl$ . En effet, comme le 1,2-dichloroéthane est liquide à température ambiante, il peut se condenser dans les tuyaux conduisant à l'appareil d'analyse avant injection de l'effluent dans le chromatographe. Il peut ensuite se vaporiser à nouveau lorsque sa pression partielle dans l'effluent diminue. La concentration en 1,2-dichloroéthane se trouve donc nivelée par cet effet. La concentration en 1,2-dichloroéthane à la sortie du réacteur a donc été déterminée par bilan de matière.

## 7.3 RÉSULTATS

### 7.3.1 Caractérisation des échantillons

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote correspondant aux supports avant imprégnation et aux catalyseurs finaux obtenus après imprégnation, séchage et réduction sont présentées à la Fig. 7.1. Les supports X-625 et X-570 sont micro-mésoporeux (combinaison d'une isotherme de type I avec une isotherme de type IV), tandis que X-525 est micro-macroporeux (combinaison d'une isotherme de type I avec une isotherme de type II). Le charbon actif NC45 présente une isotherme de type I (solide microporeux) avec une très petite hystérésis correspondant à un faible volume de mésopores (isotherme de type IV). Les paramètres texturaux des supports avant dépôt du métal sont rassemblés au Tableau 7.1a. La surface spécifique et le volume des micropores sont très semblables pour les trois xérogels de carbone ( $S_{BET} = 585$  à  $640 \times 10^3$  m<sup>2</sup>/kg;  $V_{DUB} = 0.25$  ou  $0.26 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/kg), mais le volume poreux total dépend fortement, comme attendu, du pH de départ : le volume poreux total,  $V_v$ , varie de 2.1 (X-525) à  $0.41 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/kg (X-625). En parallèle, la masse spécifique globale

du xérogel,  $\rho_p$ , augmente lorsque le pH de la solution de précurseurs augmente. La masse spécifique apparente,  $\rho_s$ , est constante et égale à environ  $2200 \text{ kg/m}^3$ , ce qui est un peu inférieur à la masse spécifique du graphite ( $2250 \text{ kg/m}^3$ ). Le charbon actif NC45 contient une quantité plus élevée de micropores que les xérogels de carbone ( $S_{\text{BET}} = 970 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ ;  $V_{\text{DUB}} = 0.40 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ ), et des macropores sont également détectés par porosimétrie au mercure ( $V_v = 0.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ ). Les masses spécifiques globale et apparente sont respectivement égales à  $870$  et  $1950 \text{ kg/m}^3$ .

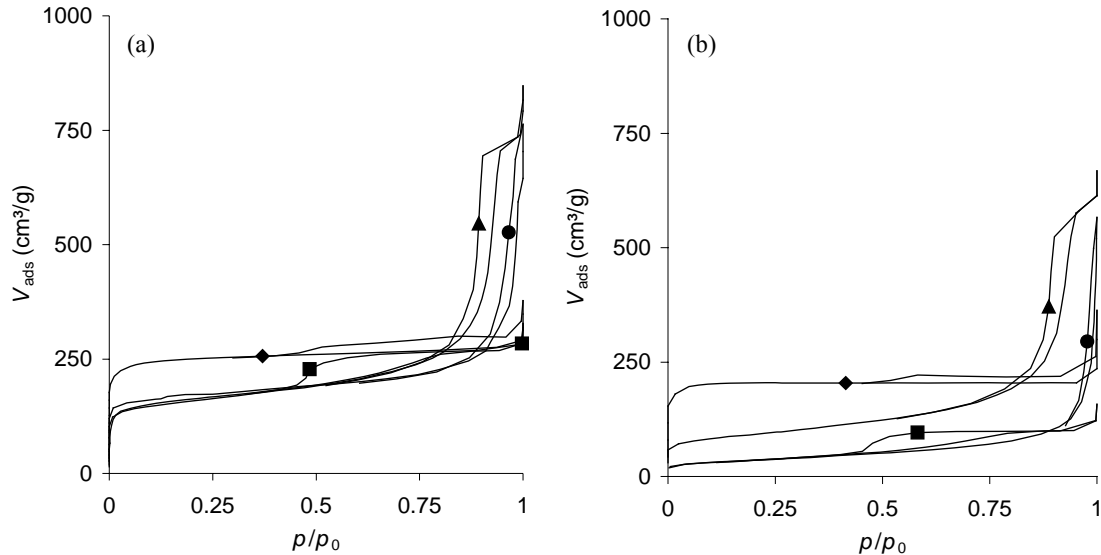


Fig. 7.1. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (a) des supports avant imprégnation et (b) des catalyseurs correspondants après imprégnation, séchage et réduction. (●) X-525, (▲) X-570, (■) X-625, (◆) NC-45.

Les distributions de la taille des méso- et des macropores des trois xérogels de carbone sont représentées à la Fig. 7.2a. Les tailles maximales des pores,  $w_{0,\text{max}}$ , sont égales à  $10 \times 10^{-9} \text{ m}$  (X-625),  $30 \times 10^{-9} \text{ m}$  (X-570) et  $70 \times 10^{-9} \text{ m}$  (X-525). La porosimétrie au mercure n'a pas détecté de pores de plus grande taille ou de fissures. Dans le cas du charbon actif NC45, la distribution de la taille des pores est beaucoup plus large (Fig. 7.2b) : elle s'étend de  $10 \times 10^{-9}$  à  $4 \times 10^{-6} \text{ m}$ , bien que le volume poreux correspondant aux méso- et aux macropores soit plutôt petit ( $0.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ ). Le charbon actif NC45 est beaucoup moins homogène que les xérogels de carbone, et les pores les plus grands peuvent être considérés comme des microfissures dans le matériau carboné.

De manière générale, la surface spécifique,  $S_{\text{BET}}$ , diminue après imprégnation (Tableau 7.1b). Les volumes méso- ou macroporeux,  $V_{\text{Hg}}$ , ne sont pas affectés, quel que soit le support. Afin de déterminer si la diminution du volume des micropores est dû au traitement acide ou au dépôt de métal, des échantillons des xérogels de carbone et du charbon actif ont été immergés dans des solutions d'acide nitrique similaires à celles utilisées pour l'imprégnation, mais ne contenant pas les sels de métaux. Ces échantillons ont ensuite été séchés et caractérisés par mesures d'adsorption-désorption d'azote. Les résultats montrent que, dans tous les cas, le volume microporeux reste identique à celui du support d'origine.

Ceci indique que certains micropores se trouvent bouchés par les particules de métal après imprégnation. Il faut noter que les diminutions de la surface spécifique et du volume des micropores sont moins marquées dans le cas du xérogel X-570, dont la texture est très proche du support utilisé au chapitre 6, et pour lequel aucune modification significative de la surface spécifique et du volume poreux n'avait alors été détectée après dépôt de palladium et/ou d'argent.

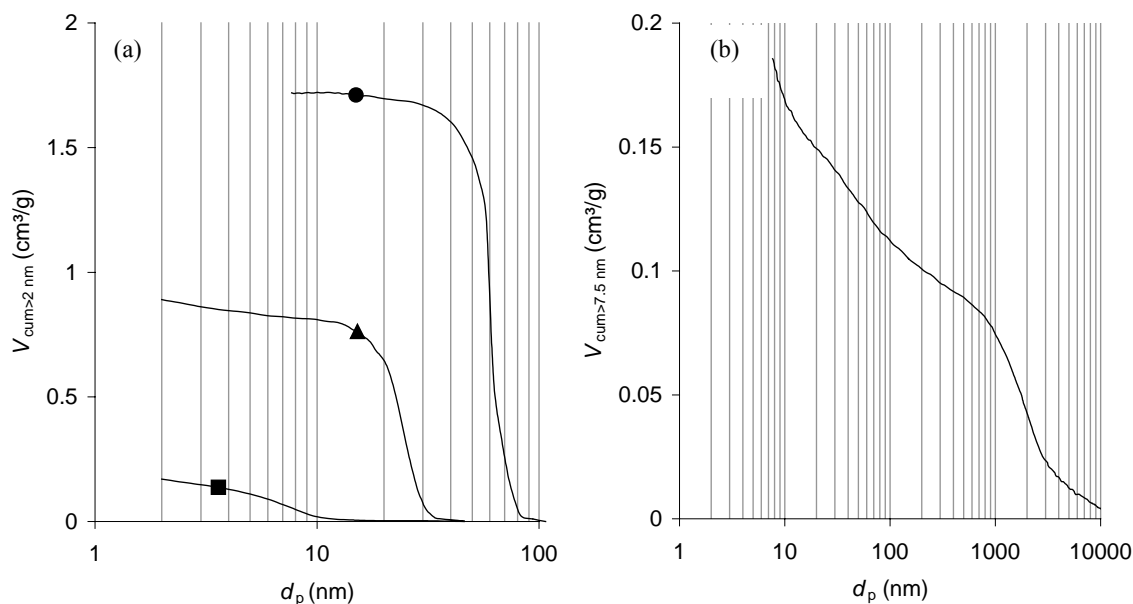


Fig. 7.2. Distributions de la taille des mésopores et des macropores pour les supports carbonés. (a) Xérogels de carbone : (●) X-525, (▲) X-570 et (■) X-625. (b) Charbon actif NC45.

Le Tableau 7.3 regroupe les résultats obtenus à partir des analyses ICP, DRX, MET et de chimisorption du CO. Dans le cas des xérogels de carbone, les résultats sont assez similaires à ceux obtenus précédemment (chapitre 6; [8]). Les mesures ICP montrent que la teneur réelle en métal est supérieure à la valeur nominale (1.5% en poids pour chaque métal) dans tous les catalyseurs : elle s'étend de 2.0 à 3.2% en poids dans le cas du palladium, et de 1.5 à 2.2% en poids dans le cas de l'argent. Ces résultats suggèrent qu'une partie des cations métalliques s'adsorbent à la surface du carbone lorsque celui-ci est immergé dans la solution. La déviation par rapport aux valeurs nominales est plus élevée pour les xérogels de carbone. Cet effet pourrait s'expliquer par des interactions plus grandes entre les ions métalliques et la surface accessible du xérogel de carbone qu'entre ces mêmes ions et le charbon actif, et par une diffusion plus aisée des solutions d'imprégnation dans les xérogels de carbone que dans le charbon actif.

Quel que soit le support, les diffractogrammes des rayons X (Fig. 7.3) présentent un pic élargi situé entre les raies de Bragg (111) du palladium et de l'argent purs. Ceci indique la présence de petites particules d'alliage. La fraction d'atomes de palladium dans la masse des particules d'alliage,  $x_{Pd}$  (Tableau 7.3a), peut être déduite de la position du pic correspondant à l'alliage Pd-Ag [18]. En supposant que toutes les particules bimétalliques ont la même composition dans le catalyseur considéré, leur taille moyenne,  $d_{DRX}$ , peut être calculée par la

loi de Scherrer [15] à partir de l'élargissement du pic après déconvolution. La teneur en palladium des particules d'alliage s'étend de 54 à 62%, ce qui n'est pas significativement différent, mais légèrement plus élevé que précédemment (chapitre 6; [8]). La taille des particules d'alliage,  $d_{\text{DRX}}$ , est pratiquement identique pour tous les xérogels (de 3.5 à 4.2 nm), mais est plus élevée dans le cas du charbon actif (5.8 nm). Des particules d'argent pur sont également détectées par la présence d'un épaulement dont la position correspond à la raie de Bragg (111) de l'argent pur. La taille des particules d'argent ( $d_{\text{Ag-DRX}}$ ) a été calculée après déconvolution des pics et s'étend de 10.2 à 14.6 nm.

Tableau 7.3a. Résultats des analyses ICP et DRX

Catalyseur	ICP			DRX		
	Pd <sub>ICP</sub> (% mass.)	Ag <sub>ICP</sub> (% mass.)	[Pd/(Pd+Ag)] <sub>ICP</sub> (% at.)	$x_{\text{Pd}}$ (% at.)	$d_{\text{DRX}}$ (nm)	$d_{\text{Ag-DRX}}$ (nm)
X-525-C	2.3	2.2	52	59	3.5	10.2
X-570-C	2.6	1.9	57	54	3.6	12.3
X-625-C	3.2	2.1	60	62	4.2	10.2
NC45-C	2.0	1.5	57	62	5.8	14.6

Tableau 7.3b. Résultats des analyses MET et de la chimisorption du CO

Catalyseur	MET					CO		
	$d_{\text{MET}}$ (nm)	$\sigma$ (nm)	$d_s$ (nm)	$d_v$ (nm)	$D_{\text{Pd-Ag}}$ (%)	$n_{\text{s,m}}$ (mmol/g <sub>Pd</sub> )	$D_{\text{Pd}}$ (%)	$x_{\text{Pds}}$ (% at.)
X-525-C	3.1	0.94	3.4	3.7	33	0.652	7	12
X-570-C	3.2	0.95	3.4	3.6	33	0.586	6	10
X-625-C	3.8	0.89	4.0	4.3	28	0.462	5	11
NC45-C	4.8	1.42	5.5	5.9	20	0.282	3	9

Pd<sub>ICP</sub>, Ag<sub>ICP</sub> = teneurs totales en Pd et Ag mesurées par ICP; [Pd/(Pd+Ag)]<sub>ICP</sub> = fraction d'atomes de Pd dans le catalyseur obtenue par ICP;  $x_{\text{Pd}}$  = fraction d'atomes de Pd dans la masse des particules d'alliage Pd-Ag estimée par DRX;  $d_{\text{DRX}}$  = diamètre moyen des particules d'alliage Pd-Ag calculé à partir de l'élargissement du pic de DRX;  $d_{\text{Ag-DRX}}$  = taille moyenne des particules d'Ag pur estimée à partir de l'élargissement du pic de DRX;  $d_{\text{MET}}$  = taille moyenne des particules d'alliage obtenue par MET;  $\sigma$  = déviation standard associée à  $d_{\text{MET}}$ ;  $d_s$  = diamètre moyen en surface des particules d'alliage Pd-Ag, estimé à partir des photographies MET;  $d_v$  = diamètre moyen en volume des particules d'alliage, estimé à partir des photographies MET;  $D_{\text{Pd-Ag}}$  = dispersion globale de l'alliage Pd-Ag, estimé à partir des photographies MET;  $n_{\text{s,m}}$  = quantité de CO nécessaire à la formation d'une monocouche chimisorbée sur les atomes de Pd de surface;  $D_{\text{Pd}}$  = dispersion du Pd estimée à partir de la chimisorption du CO;  $x_{\text{Pds}}$  = composition de surface de l'alliage (fraction d'atomes de Pd) estimée par combinaison des résultats de la chimisorption du CO, de la DRX et du MET.

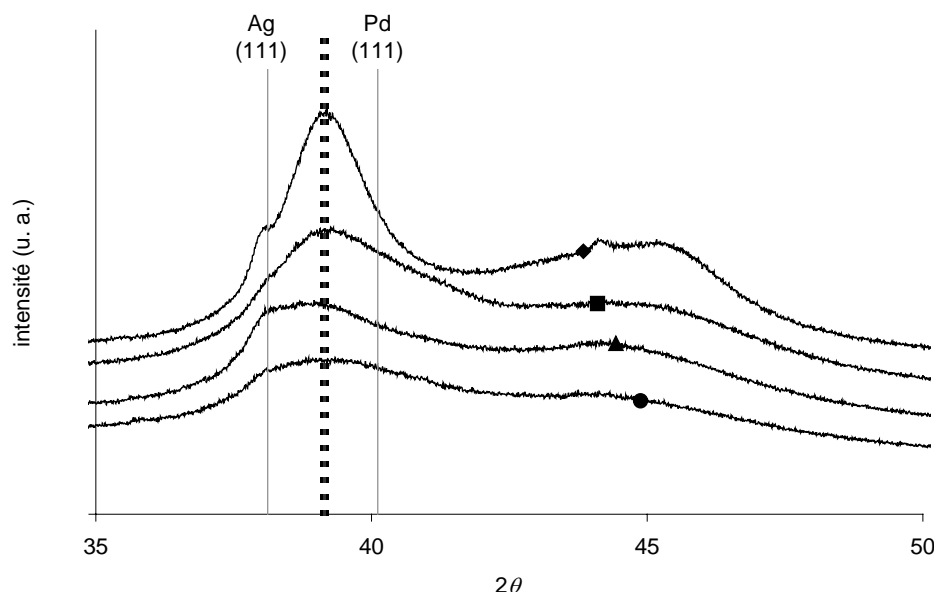


Fig. 7.3. Diffractogrammes des rayons X. (●) X-525-C, (▲) X-570-C, (■) X-625-C et (◆) NC45-C. Les diffractogrammes ont été décalés pour éviter une superposition des courbes, et l'intensité du signal est donnée en unités arbitraire (u.a.). La ligne noire pointillée représente la zone dans laquelle les sommets des pics d'alliage se trouvent localisés.

Des résultats antérieurs ont montré que la distribution de la taille des particules métalliques est bimodale, et que la famille des particules les plus petites correspond à l'alliage Pd-Ag (chapitre 6; [8]). Dans cette étude précédente, la comparaison des résultats obtenus par MET et DRX a montré que les particules d'alliage sont d'un diamètre inférieur à 7 nm tandis que les particules d'argent pur ont un diamètre compris entre 7 et 15 nm. Les résultats observés ici sont identiques. Un exemple de micrographie MET est présenté à la Fig. 7.4 (X-570-C) : quelques particules de grande taille (10-15 nm) accompagnent les particules plus petites (3-4 nm), beaucoup plus nombreuses. La microscopie électronique à transmission a permis de mesurer la taille des particules d'alliage. La taille moyenne des particules d'alliage,  $d_{MET}$ , et la déviation standard associée,  $\sigma$ , ont été calculées pour chaque catalyseur à partir d'un ensemble de 60 particules de manière que cet ensemble de données soit statistiquement significatif. Comme elles correspondent vraisemblablement à de l'argent pur, les particules d'un diamètre supérieur à 7 nm ont été exclues de l'ensemble des données. La distribution de la taille des particules d'alliage est un peu plus large dans le cas de NC45-C :  $\sigma = 1.42$  nm au lieu de 0.89 à 0.95 nm dans le cas des supports de type xérogel. Le diamètre moyen en volume des particules d'alliage,  $d_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$ , où  $n_i$  est le nombre de particules de diamètre  $d_i$ , a été calculé à partir des micrographies MET pour pouvoir effectuer une comparaison avec les résultats de la DRX. En effet, la DRX est sensible au volume des particules, et la taille moyenne des cristallites calculée à partir de l'élargissement du pic correspond au diamètre moyen en volume, et non à la moyenne des diamètres des particules mesurées par MET [15]. Les valeurs obtenues à partir du MET et de la DRX sont très similaires : la différence maximale observée entre  $d_{DRX}$  et  $d_v$  est de 0.2 nm, ce qui confirme que les particules de taille inférieure à 7 nm observées par MET correspondent aux particules d'alliage.

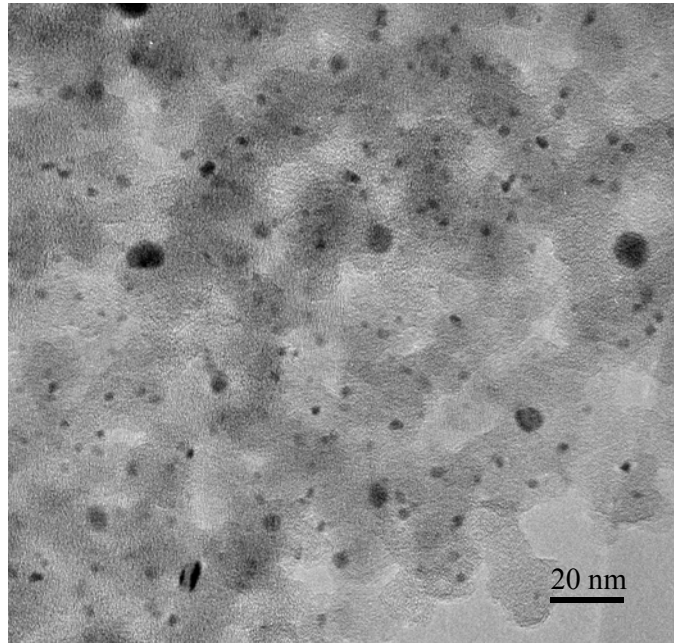


Fig. 7.4. Microscopie électronique à transmission. Échantillon X-570-C.

Le diamètre moyen en surface des particules d'alliage Pd-Ag,  $d_s = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$ , a été évalué afin de calculer la dispersion globale de l'alliage,  $D_{\text{Pd-Ag}}$ , c'est-à-dire le rapport entre le nombre d'atomes de métal à la surface des particules d'alliage Pd-Ag et le nombre total d'atomes de métal constituant ces particules. Ce paramètre est donné par [15] :

$$D_{\text{Pd-Ag}} = \frac{6(v_m/a_m)}{d_s} \quad (7.2)$$

où  $v_m$  est le volume moyen occupé par un atome de métal dans la masse de l'alliage ( $\text{nm}^3$ ) et  $a_m$  est la surface moyenne occupée par un atome de surface ( $\text{nm}^2$ ). Comme les particules métalliques étudiées sont un alliage Pd-Ag,  $v_m$  et  $a_m$  sont les moyennes arithmétiques des valeurs obtenues pour le palladium et l'argent purs, c'est-à-dire  $v_m = 0.01588 \text{ nm}^3$  et  $a_m = 0.0834 \text{ nm}^2$  [15]. Il faut préciser que l'équation (7.2) ne s'applique qu'aux particules d'alliage.  $d_s$  correspond donc au diamètre moyen en surface des particules d'alliage, les particules d'argent pur étant exclues de l'ensemble des données. Les valeurs de  $D_{\text{Pd-Ag}}$  obtenues sont rassemblées au Tableau 7.3b. La dispersion de l'alliage est un peu plus élevée dans le cas des xérogels de carbone ( $D_{\text{Pd-Ag}}$  compris entre 28 et 33%) que pour le charbon actif (20%).

Comme la chimisorption du CO n'a lieu que sur le palladium [16, 19], elle permet d'obtenir une mesure de la dispersion du palladium, et plus spécifiquement une estimation de la teneur en palladium de la surface des particules d'alliage. En effet, étant donné que l'énergie de surface de l'argent est inférieure à celle du palladium [16], la surface de l'alliage Pd-Ag a tendance à s'enrichir en argent, et la composition de surface diffère de celle de la masse de l'alliage. La fraction d'atomes de palladium en surface,  $x_{\text{Pd}_s}$ , c'est-à-dire le rapport



entre le nombre d'atomes de palladium de surface et le nombre total d'atomes de métal de surface, a été déduit de la combinaison des données de chimisorption du CO et des données provenant de la DRX et du MET [16] :

$$x_{Pd_s} = D_{Pd} x_{Pd} \frac{1}{D_{Pd-Ag}} \quad \text{avec} \quad D_{Pd} = n_{s,m} M_{Pd} X_{Pd-CO} \times 10^{-3} \quad (7.3)$$

où  $D_{Pd}$  est la dispersion du palladium estimée par chimisorption du CO,  $x_{Pd}$  est la fraction d'atomes de Pd dans la masse de l'alliage,  $D_{Pd-Ag}$  est la dispersion globale de l'alliage sans distinction entre les deux métaux,  $n_{s,m}$  est la quantité de CO nécessaire à la formation d'une monocouche de CO chimisorbée à la surface des sites de palladium (mmol/g<sub>Pd</sub>),  $M_{Pd}$  est la masse molaire du palladium (106.42 g/mol) et  $X_{Pd-CO}$  est la stoechiométrie moyenne de chimisorption, c'est-à-dire le nombre moyen d'atomes de palladium sur lesquels s'adsorbe une molécule de CO. Soma-Noto et Satchler [19] ont montré que  $X_{Pd-CO} = 1$  (liaison linéaire) au-delà d'une fraction d'atomes d'argent supérieure à 25% dans l'alliage, ce qui est le cas pour tous les catalyseurs examinés. Les valeurs  $D_{Pd}$  and  $x_{Pd_s}$  sont données au Tableau 7.3b.

La comparaison entre la composition en masse,  $x_{Pd}$ , et la composition de surface,  $x_{Pd_s}$ , confirme l'enrichissement de la surface en argent : la composition globale de l'alliage est de 54 à 62% at. en palladium, tandis que la composition de surface des particules d'alliage varie de 9 à 12% at. en palladium. Il faut cependant noter que, comme les micropores sont en partie bouchés par le métal, certaines particules d'alliage ne sont pas complètement accessibles, ce qui peut conduire à une erreur dans le calcul de la composition de surface. En effet, si une fraction de la surface de l'alliage est inaccessible, la chimisorption du CO n'a pas lieu sur la totalité de la surface des particules d'alliage, et la fraction de palladium à la surface de l'alliage,  $x_{Pd_s}$ , est sous-estimée, la dispersion de l'alliage étant évaluée à partir des micrographies MET. Néanmoins, les compositions de surface obtenues s'accordent avec les études précédentes. D'après des résultats antérieurs [16], les particules d'alliage Pd-Ag dont la composition globale est de 60% en masse de palladium peuvent présenter des compositions de surface variant de 5 à 15% at. environ.

En conclusion, les particules métalliques sont très semblables en composition en masse et en composition de surface, quel que soit le support choisi. La seule différence est la taille des particules d'alliage, qui est un peu plus élevée dans le cas du charbon actif (environ 5-6 nm au lieu de 3-4 nm pour les xérogels de carbone). La teneur en métal est aussi un peu plus élevée pour les catalyseurs supportés sur xérogel de carbone, la déviation par rapport à la valeur nominale (teneurs massiques : 1.5% Pd – 1.5% Ag) étant plus importante dans le cas du palladium que dans le cas de l'argent.

### 7.3.2 Tests catalytiques : hydrodécholoration du 1,2-dichloroéthane

Tous les catalyseurs produisent uniquement de l'éthane et de l'éthylène. Des traces de monochloroéthane et de chlorure de vinyle sont parfois observées, mais peuvent être considérées comme négligeables (< 0.1% de la conversion totale). L'hydrodécholoration du 1,2-dichloroéthane en éthylène et l'hydrogénation de l'éthylène en éthane sont deux réactions successives, comme décrit par les équations (7.4) et (7.5). Le mécanisme sera décrit plus en détails au § 7.4.



Les valeurs moyennes de la conversion et de la sélectivité obtenues à 300 et à 350°C sont regroupées au Tableau 7.4 en fonction de la taille des pellets. Comme les catalyseurs n'atteignent généralement pas la stabilité à 200 et 250°C, respectivement après 3 h et 6 h de fonctionnement, les résultats obtenus pendant ces paliers de température n'ont pas été retenus pour le calcul du facteur d'efficacité et du module de Weisz effectués plus loin. Pour des questions de stabilité du catalyseur, les données mentionnées à 300°C sont celles obtenues après le palier à 350°C, lorsque la température a été ramenée à 300°C.

Les résultats bruts des tests catalytiques sont présentés aux Figs. 7.5a et 7.5b pour les catalyseurs X-525-C et X-625-C, et ce pour les différentes tailles de pellets. La conversion totale du 1,2-dichloroéthane, sans distinction entre l'obtention d'éthane et d'éthylène, et la sélectivité en éthylène, c'est-à-dire la quantité d'éthylène produite par rapport à celle de 1,2-dichloroéthane consommée, sont données en fonction du temps et de la température. Les comportements des catalyseurs X-525-C et X-625-C sont très différents l'un de l'autre. Quelle que soit la température, la conversion et la sélectivité sont complètement indépendantes de la taille des pellets dans le cas de X-525-C : toutes les courbes de conversion sont superposées. La conversion moyenne est de 0.8% à 200°C, 5.1% à 250°C, 12.1% à 300°C et 34.5% à 350°C. Au contraire, pour le catalyseur X-625-C, la conversion du 1,2-dichloroéthane diminue lorsque la taille des pellets augmente, à toute température. La différence entre les échantillons est particulièrement marquée à 350°C : la conversion diminue de 27.8% à 12.6% à mesure que la taille moyenne des pellets augmente. Lorsque l'échantillon est broyé en dessous de  $0.250 \times 10^{-3}$  m (X-625-Cp), la conversion augmente jusqu'à 31.7%, mais diminue légèrement avec le temps, ce qui met en évidence une désactivation progressive du catalyseur. L'expérience n'a pas duré assez longtemps pour atteindre la stabilité complète. La sélectivité de X-525-C est très élevée et indépendante de la taille des pellets : 98.9% à 300°C et 99.2% à 350°C. Dans le cas de X-625-C, la sélectivité du catalyseur est beaucoup plus basse et augmente avec le temps à 200, 250 et 300°C (Fig. 7.5b). Les quatre courbes atteignent un plateau à 350°C, et la sélectivité paraît stable lorsque la température est ensuite réduite à 300°C. La taille des pellets joue aussi un rôle puisque la sélectivité diminue, à chaque température, lorsque la taille des pellets augmente. Par exemple, à 350°C, la sélectivité en éthylène atteint 96.6% pour X-625-Cp, mais est de 81.6% dans le cas de X-625-C-1000.

Tableau 7.4. Résultats des tests catalytiques d'hydrodéchloration

Catalyseur	Conversion		Sélectivité en éthylène		$r_1$	
	(%)		(%)		(mmol/kg <sub>cat.</sub> .s)	
	300°C	350°C	300°C	350°C	300°C	350°C
X-525-C-1000	12.1	34.5	98.9	99.2	8.6	21.3
X-525-C-710	12.2	34.6	98.9	99.2	8.5	21.1
X-525-C-500	12.1	34.2	98.9	99.2	8.5	21.0
X-525-C-250	12.1	34.3	98.9	99.2	8.5 <sup>b</sup>	21.3 <sup>b</sup>
X-570-C-1000	18.7	45.3	95.5	97.1	12.0	28.2
X-570-C-710	19.6	51.4	96.9	97.8	12.8	31.7
X-570-C-500	21.2	53.7	95.7	97.3	14.3	33.3
X-570-C-250	21.3	55.0	95.9	97.2	14.5 <sup>b</sup>	33.5 <sup>b</sup>
X-625-C-1000	5.6	12.6	71.8	81.6	3.5	7.8
X-625-C-710	6.7	15.4	78.3	86.3	4.2	9.6
X-625-C-500	8.7	19.9	81.7	87.8	5.4	12.4
X-625-C-250	12.2	27.8	84.3	87.8	6.9	17.2
X-625-Cp	12.5	31.7	95.4	96.6	7.6 <sup>b</sup>	19.6 <sup>b</sup>
NC45-C-1000	5.6	18.0 <sup>a</sup>	98.3	98.5	3.6	11.0
NC45-C-710	5.6	18.0 <sup>a</sup>	98.8	98.9	3.5	11.1
NC45-C-500	6.3	20.0 <sup>a</sup>	98.3	98.4	3.9	12.2
NC45-C-250	8.7	26.8 <sup>a</sup>	98.3	98.5	5.4 <sup>b</sup>	16.2 <sup>b</sup>

$r_1$ : vitesse de réaction apparente pour l'hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane.

Notes : -<sup>a</sup> imprécis en raison de la désactivation; -<sup>b</sup> vitesse considérée comme égale à la vitesse de réaction intrinsèque.

Le catalyseur X-570-C, dont les résultats bruts ne sont pas présentés, a un comportement intermédiaire. La diminution de la conversion n'est observée qu'à haute température et avec les tailles de pellets les plus élevées ( $1.000-1.250 \times 10^{-3}$  m et  $0.710-1.000 \times 10^{-3}$  m). À 300°C, la conversion diminue de 21.2% à 18.7% lorsque la taille des pellets augmente de  $0.500-0.710 \times 10^{-3}$  m à  $1.000-1.250 \times 10^{-3}$  m. À 350°C, la diminution de la conversion est particulièrement perceptible entre  $0.710-1.000 \times 10^{-3}$  m et  $1.000-1.250 \times 10^{-3}$  m (51.4 et 45.3%, respectivement), mais elle est également observée pour des pellets de plus petite taille (X-575-C-250 : 55.0%; X-575-C-500 : 53.7%, Tableau 7.4).

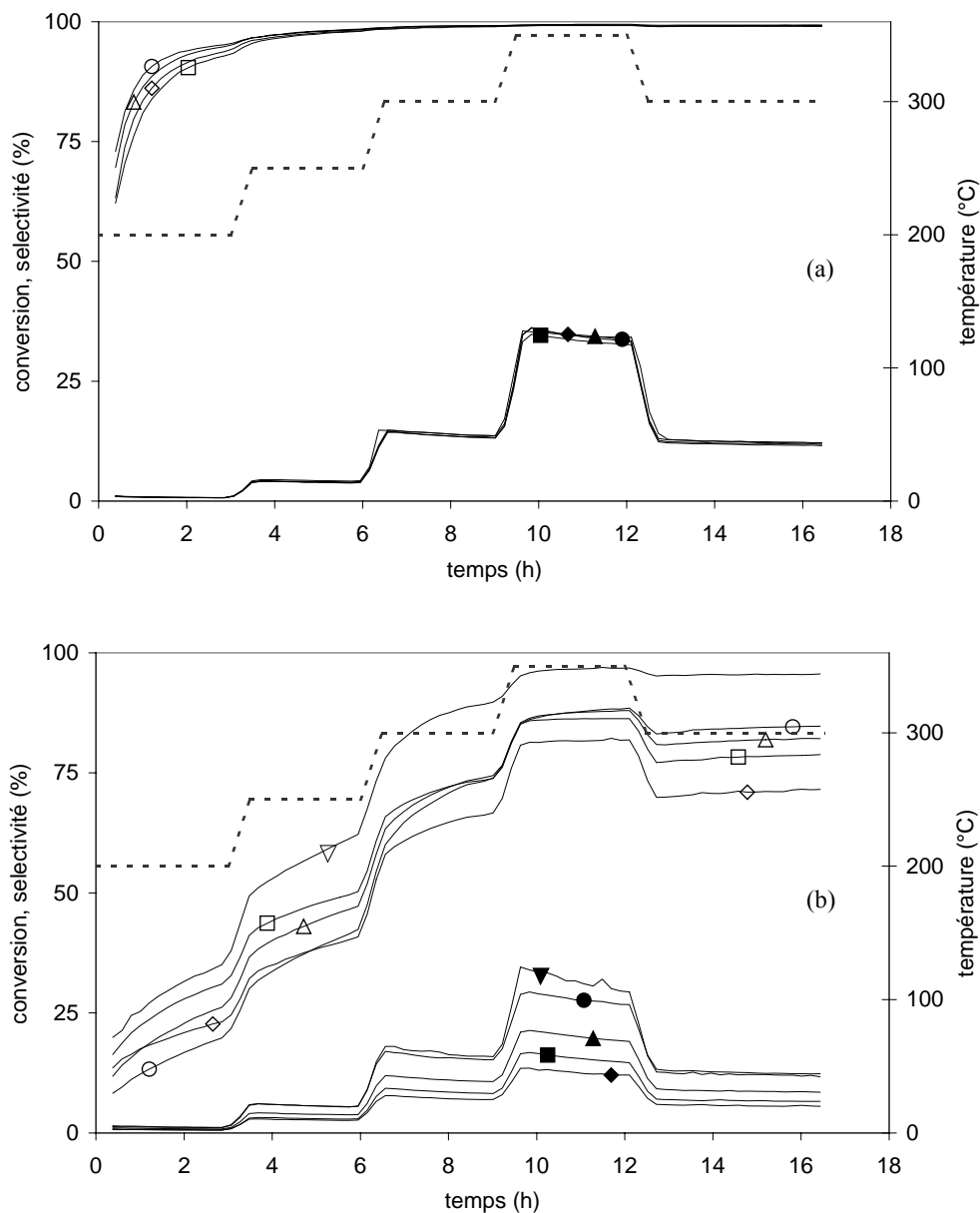


Fig. 7.5. Tests catalytiques pour les échantillons (a) X-525-C et (b) X-625-C. La ligne noire pointillée représente le programme de température. Symboles pleins : conversion; symboles ouverts : sélectivité en éthylène. Catalyseurs broyés entre ( $\blacklozenge$  et  $\blacklozenge$ )  $1.250$  et  $1.000 \times 10^{-3}$  m, ( $\blacksquare$  et  $\square$ )  $0.710$  et  $0.1000 \times 10^{-3}$  m, ( $\blacktriangle$  et  $\triangle$ )  $0.500$  et  $0.710 \times 10^{-3}$  m, ( $\bullet$  et  $\circ$ )  $0.250$  et  $0.500 \times 10^{-3}$  m et ( $\blacktriangledown$  et  $\triangledown$ ) en dessous de  $0.250 \times 10^{-3}$  m.

Les valeurs de conversion obtenues pour le catalyseur NC45-C sont dans la plupart des cas inférieures à celles des trois catalyseurs supportés sur xérogels de carbone de même taille de pellets, quelle que soit la texture. Les seules exceptions sont les mesures à  $350^\circ\text{C}$  avec la taille de pellets la plus élevée : la conversion obtenue avec NC45-C est plus élevée que dans

le cas de X-625-C. Cependant, il faut noter que NC45-C se désactive beaucoup plus vite que les autres catalyseurs à 350°C (5% de diminution de la conversion après 3 h), et que les valeurs de conversion données au Tableau 7.4 dans ces conditions sont des moyennes, la conversion n'étant pas stable à la fin du palier de température. Les résultats obtenus avec les trois tailles de pellets les plus élevées sont très similaires : la conversion varie de 5.6 à 6.3% à 300°C et de 18.0 à 20.0% à 350°C. NC45-C-250 est un peu plus actif (8.7% à 300°C; 26.8% à 350°C). La sélectivité en éthylène est très élevée dans tous les cas : 98% environ, quelles que soient la taille des pellets et la température.

Comme la mesure de la concentration de  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  dans l'effluent est imprécise, la vitesse apparente de réaction  $r_1$ , c'est-à-dire la vitesse apparente de consommation du 1,2-dichloroéthane par unité de masse de catalyseur, a été calculée à partir des concentrations en éthane et en éthylène à la sortie du réacteur (Tableau 7.4). Les vitesses de réaction obtenues seront utilisées au § 7.4 pour calculer le facteur d'efficacité des catalyseurs et le module de Weisz.

## 7.4 DISCUSSION

Les transferts de matière dans les supports de catalyseurs ont fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs dizaines d'années et constituent toujours une question de la plus haute importance en génie chimique [20-26]. Afin d'étudier les transferts de matière dans un catalyseur poreux, le pellet est souvent considéré comme un pseudo-continuum, c'est-à-dire un milieu pseudo-homogène dans lequel la diffusion d'une espèce chimique est décrite par un seul et même coefficient de diffusion [20]. La diffusion est modélisée par la loi de Fick, la totalité du pellet étant considérée comme une phase homogène, mais dans laquelle la diffusion moléculaire du fluide,  $D_m$ , est remplacée par la diffusion effective,  $D_e$  [20]. Ce concept implique que  $D_e$  est le même partout dans le pellet et que la dimension caractéristique considérée pour le transfert de matière est la taille du pellet.  $D_e$  dépend essentiellement de la morphologie du support, et plus particulièrement de sa fraction de vide et de son facteur de tortuosité qui caractérise la nature tortueuse des pores et leurs étranglements. De plus, la taille des pores peut avoir un effet sur  $D_e$  lorsque ceux-ci sont plus petits que 100 nm : en dessous de cette limite, la diffusion de Knudsen devient significative par rapport à la diffusion moléculaire ordinaire [20, 21]. Dans le processus diffusionnel de Knudsen, le libre parcours moyen des molécules est plus grand que le diamètre moyen des pores. Dans ce cas, les chocs entre les molécules de la phase gazeuse deviennent négligeables par rapport aux chocs des molécules avec les parois des pores. La résistance au transfert est due au fait que la direction de réémission d'une molécule depuis la surface après le choc est indépendant de la direction incidente.

Les xérogels de carbone sont composés de nodules de carbone plus ou moins sphériques et interconnectés dont la taille peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres (chapitre 1 et 2; [5]). La taille des nodules obtenus après séchage et pyrolyse du gel humide augmente lorsque le pH de la solution de précurseurs diminue, ce qui conduit à des vides internodulaires plus grands. Les nodules de carbone sont microporeux après pyrolyse, et les vides internodulaires correspondent aux mésopores et aux macropores. Cette morphologie ne permet pas l'utilisation du concept pseudo-homogène pour la totalité du pellet. Dans une étude précédente [27], Heinrichs *et al.* ont développé un modèle composé de trois niveaux discrets de taille décroissante de manière à décrire la diffusion dans les xérogels de silice.

Ces niveaux correspondent : (i) au pellet macroscopique; (ii) à un agrégat de particules de silice; et (iii) à une particule de silice élémentaire. Chaque niveau est supposé être un milieu pseudo-homogène avec une taille, une masse spécifique globale, une fraction de vide, un facteur de tortuosité et une taille de pores uniques. Comme la morphologie des xérogels de carbone est très proche de celle des xérogels de silice, on peut considérer une structure hiérarchisée composée de deux niveaux de dimension caractéristique propre : le premier correspondant au pellet lui-même, et le second aux nodules de carbone microporeux. La microscopie électronique à transmission ne montre pas clairement d'agrégats de particules pour les xérogels sélectionnés dans le cadre de cette étude, et ce niveau a donc été supprimé du modèle original. Au niveau du pellet, seule la diffusion entre la surface externe du pellet et la surface externe des nodules de carbone est considérée. Au niveau du nodule, seule la diffusion à l'intérieur des micropores est prise en compte.

Il faut noter qu'aucune conclusion définitive ne peut être déduite des données de caractérisation quant à la localisation des particules métalliques : comme les catalyseurs sont préparés par imprégnation d'un support, les particules peuvent se déposer sur la surface méso- ou macroporeuse, qui correspond à la surface extérieure des nodules de carbone, ou pénétrer à l'intérieur des micropores. Il est raisonnable de penser que les particules métalliques sont au moins partiellement dispersées sur la surface méso- ou macroporeuse, la taille moyenne des particules d'alliage étant comprise entre 3 et 6 nm et donc supérieure à la taille des micropores (maximum 2 nm). Dans ce cas, le transfert de matière dans les micropores est sans objet. Néanmoins, les tailles de particules d'alliage données au Tableau 7.3 ne sont que des valeurs moyennes, et des particules plus petites pourraient aussi être insérées dans les micropores. Cette hypothèse semble plausible car le volume des micropores diminue après dépôt du métal (Tableau 7.1). Comme les particules de métal peuvent être situées soit à la surface externe des nodules de carbone, soit dans les micropores, les phénomènes de transfert de matière ont été étudiés en utilisant le modèle à deux niveaux présenté ci-dessus. La signification et les unités de chaque symbole utilisé dans la discussion qui va suivre sont repris dans une liste présentée à la fin du chapitre.

Les limitations au transfert de matière ont été examinées à 300°C et 350°C en utilisant les données obtenues à ces deux paliers de température. Les données utilisées à 300°C sont celles obtenues entre 12 et 17 h de réaction, c'est-à-dire lors du second palier à 300°C. La présence de limitations diffusionnelles dans la structure poreuse d'un catalyseur lors d'une réaction chimique est généralement analysée par l'estimation du module de Weisz,  $\Phi$  [20, 21] :

$$\Phi = \frac{r\rho L^2}{D_e C_s} \quad (7.6)$$

où  $r$  est la vitesse de réaction observée,  $\rho$  est la masse spécifique globale du catalyseur,  $L$  est le rapport entre le volume et la surface externe de l'objet poreux considéré,  $D_e$  est le coefficient de diffusion effective et  $C_s$  est la concentration en réactif à la surface externe du pellet de catalyseur. Ce module compare la vitesse de réaction observée à la vitesse de diffusion. L'avantage de l'utilisation du module de Weisz est que chaque grandeur est accessible à l'expérimentateur, soit par mesure, soit par calcul : la connaissance de la vitesse de réaction intrinsèque n'est pas nécessaire. Lorsque  $\Phi \ll 1$ , la diffusion dans les pores n'a pas d'effet significatif, et la vitesse de réaction observée  $r$  est égale à la vitesse de réaction intrinsèque. Lorsque  $\Phi \gg 1$ , les limitations diffusionnelles modifient la cinétique apparente,

et  $r$  peut être très différent de la vitesse de réaction intrinsèque. Dans les calculs de diffusion classiques, le pellet entier est considéré comme un milieu pseudo-homogène, et un seul module de Weisz est calculé. Comme les xérogels de carbone sont modélisés par un système à deux niveaux de porosité, chaque niveau peut être assimilé à un milieu pseudo-homogène caractérisé par son propre module de Weisz. Au niveau du pellet, pour la réaction d'hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane, le module de Weisz  $\Phi_p$  est défini comme :

$$\Phi_p = \frac{r_1 \rho_p L_p^2}{D_{e,p} C_{Ds,p}} \quad (7.7)$$

où  $\rho_p$  est la masse spécifique globale du pellet, disponible au Tableau 7.1b,  $L_p$  correspond au rapport entre le volume et la surface externe du pellet,  $D_{e,p}$  est le coefficient de diffusion effective dans le pellet, c'est-à-dire dans les méso- et les macropores, et  $C_{Ds,p}$  est la concentration en  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  à la surface externe du pellet. Au niveau du nodule, l'équation (7.6) devient :

$$\Phi_n = \frac{r_1 \rho_n L_n^2}{D_{e,n} C_{Ds,n}} \quad (7.8)$$

où  $\rho_n$  est la masse spécifique globale du nodule,  $L_n$  est le rapport entre le volume et la surface externe du nodule,  $D_{e,n}$  est le coefficient de diffusion effective dans les nodules, c'est-à-dire dans les micropores, et  $C_{Ds,n}$  est la concentration en  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  à la surface du nodule. Si l'on considère que les pellets et les nodules de carbone sont sphériques,  $L_p$  et  $L_n$  sont respectivement égaux à  $d_p/6$  et  $d_n/6$ ,  $d_p$  étant le diamètre des pellets et  $d_n$  celui des nodules. La valeur de  $d_p$  est fixée par le tamisage. Il faut remarquer que, comme les pellets ne sont pas sphériques après broyage, les valeurs de  $d_p$  sont probablement sous-estimées lorsqu'elles sont choisies égales à la moyenne entre les deux largeurs de maille des tamis, spécialement dans le cas de X-625-C. En effet, lorsqu'il est soumis au broyage, le support se brise en lamelles dont l'épaisseur peut être inférieure à la largeur des mailles du tamis sur lequel le catalyseur est retenu. La géométrie en plaque serait probablement mieux adaptée au calcul, mais il n'est pas facile d'estimer l'épaisseur moyenne des plaques. La valeur utilisée pour chaque catalyseur est donc la largeur de maille du tamis sur lequel le catalyseur est retenu. Quant à  $d_n$ , il a été estimé par microscopie électronique à transmission pour chaque support de type xérogel (X-525 :  $d_n = 100 \times 10^{-9}$  m; X-570 :  $d_n = 30 \times 10^{-9}$  m; X-625 :  $d_n = 10 \times 10^{-9}$  m). Les valeurs de  $d_n$  ne sont pas non plus aisées à déterminer. En effet, les nodules de carbone sont généralement fortement interconnectés et entremêlés : l'erreur sur ce paramètre est estimée à 30%.  $\rho_p$  a été obtenu par pycnométrie au mercure (Tableau 7.1b : X-525-C = 400 kg/m<sup>3</sup>; X-570-C = 630 kg/m<sup>3</sup>; X-625-C = 1150 kg/m<sup>3</sup>).  $\rho_n$  peut être calculé à partir de la masse spécifique globale du pellet,  $\rho_p$ , du volume poreux total,  $V_v$ , et du volume des micropores,  $V_{DUB}$ , ou à partir de la masse spécifique apparente du matériau carboné,  $\rho_s$ , et du volume des micropores,  $V_{DUB}$  :

$$\rho_n = \left( \frac{1}{\rho_p} - (V_v - V_{DUB}) \right)^{-1} \quad (7.9)$$

$$\rho_n = \left( \frac{1}{\rho_s} + V_{DUB} \right)^{-1} \quad (7.10)$$

Les équations 7.9 et 7.10 constituent un système redondant :  $V_v$ ,  $V_{DUB}$ ,  $\rho_s$  et  $\rho_p$  sont mesurés indépendamment, et chacun de ces quatre paramètres peut être calculé à partir des trois autres. Ils s'accordent bien les uns aux autres pour tous les supports et les catalyseurs : quels que soient la méthode de calcul et le xérogel de carbone,  $\rho_n$  est compris entre 1400 et 1500 kg/m<sup>3</sup>. Les valeurs de ces paramètres sont présentées aux Tableaux 7.1b et 7.5; les résultats mentionnés pour  $\rho_n$  sont ceux calculés par l'équation (7.10).  $\rho_n$  est identique dans chaque catalyseur supporté sur xérogel de carbone, car la seule différence entre les trois xérogels choisis est la taille des nodules, et donc la taille des vides internodulaires correspondant aux méso- et aux macropores. La nature, la composition et la morphologie des nodules eux-mêmes restent inchangées. Le bouchage des micropores par les particules métalliques n'affecte pas la masse spécifique des nodules de manière notable.

Tableau 7.5. Masse spécifique des nodules et fractions de vide

Échantillon	$\rho_n$	$\varepsilon_p$	$\varepsilon_n$
	(kg/m <sup>3</sup> )	(-)	(-)
	± 20	± 0.02	± 0.02
(a) Avant imprégnation			
X-525	1400	0.72	0.36
X-570	1420	0.56	0.35
X-625	1420	0.19	0.35
NC45	- <sup>a</sup>	0.20	- <sup>a</sup>
(a) Après imprégnation			
X-525-C	1400	0.71	0.07 <sup>b</sup>
X-570-C	1420	0.53	0.21 <sup>b</sup>
X-625-C	1440	0.19	0.09 <sup>b</sup>
NC45-C	- <sup>a</sup>	0.20	- <sup>a</sup>

Notes : -<sup>a</sup> non pertinent; -<sup>b</sup> la différence observée entre le support et le catalyseur est due au bouchage des pores par des particules métalliques.

Le coefficient de diffusion effective,  $D_e$ , est la diffusivité dans les pores,  $D$ , corrigée par la fraction de vide accessible,  $\varepsilon$ , et le facteur de tortuosité des pores,  $\tau$  :

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} D \quad (7.11)$$

De plus, la diffusivité,  $D$ , peut être développée comme la combinaison de la diffusion moléculaire et de la diffusion de Knudsen (formule de Bosanquet [20]). En supposant que le facteur de tortuosité est inversement proportionnel à la fraction de vide, et en utilisant l'équation de la diffusivité de Knudsen [20, 26], les équations (7.7) et (7.8) peuvent être réécrites comme suit :



$$\Phi_p = \frac{r_i \rho_p L_p^2}{C_{Ds,p}} \frac{\frac{1}{D_m} + \frac{2}{97 \times 10^{-3} w_{0,p} \sqrt{T/M}}}{\varepsilon_p^2} \quad (7.12)$$

$$\Phi_n = \frac{r_i \rho_n L_n^2}{C_{Ds,n}} \frac{\frac{1}{D_m} + \frac{2}{97 \times 10^{-3} w_{0,n} \sqrt{T/M}}}{\varepsilon_n^2} \quad (7.13)$$

où  $T$  est la température,  $M$  la masse moléculaire du 1,2-dichloroéthane et  $D_m$  la diffusivité moléculaire du 1,2-dichloroéthane dans le fluide, calculée à la température correspondante. La fraction de vide accessible des pellets de catalyseurs,  $\varepsilon_p$ , et celle des nodules,  $\varepsilon_n$ , ont été estimées à partir du volume poreux total,  $V_v$ , du volume des micropores,  $V_{DUB}$ , et de la masse spécifique globale des pellets,  $\rho_p$ . En effet :

$$\varepsilon_p = \frac{V_v - V_{DUB}}{\frac{1}{\rho_p}} \quad (7.14)$$

$$\varepsilon_n = \frac{V_{DUB}}{\frac{1}{\rho_p} - (V_v - V_{DUB})} \quad (7.15)$$

Comme le volume des méso- ou des macropores est très différent dans chaque support, la fraction de vide des pellets de catalyseur dépend du xérogel choisi (X-525-C :  $\varepsilon_p = 0.71$ ; X-570-C :  $\varepsilon_p = 0.53$ ; X-625-C :  $\varepsilon_p = 0.19$ ). La fraction de vide des nodules reste constante dans le cas des supports avant imprégnation ( $\varepsilon_n = 0.35$ ), mais à cause du bouchage des micropores,  $\varepsilon_n$  n'est pas identique dans les trois catalyseurs; la diminution du volume des micropores après imprégnation dépend du support (X-525-C :  $\varepsilon_n = 0.07$ ; X-570-C :  $\varepsilon_n = 0.21$ ; X-625-C :  $\varepsilon_n = 0.09$ ).

$w_{0,p}$  représente la largeur des vides internodulaires (méso- et macropores). Afin de calculer des valeurs moyennes du module de Weisz,  $w_{0,p}$  a été choisi égal à la taille moyenne des méso- ou des macropores obtenue à partir de la distribution de la taille des pores (Fig. 7.2a : X-525-C :  $w_{0,p} = 60 \times 10^{-9}$  m; X-570-C :  $w_{0,p} = 25 \times 10^{-9}$  m; X-625-C :  $w_{0,p} = 8 \times 10^{-9}$  m). La largeur des pores à l'intérieur des nodules,  $w_{0,n}$ , est celle des micropores ( $0 < w_{0,n} < 2 \times 10^{-9}$  m) : pour les calculs,  $w_{0,n}$  a été fixé à  $1 \times 10^{-9}$  m. Enfin, comme les réactifs sont dilués dans une grande quantité d'hélium, la diffusivité moléculaire du 1,2-dichloroéthane dans le milieu fluide,  $D_m$ , a été considérée égale à celle du 1,2-dichloroéthane dans l'hélium.  $D_m$  a été calculée au moyen de l'équation de Chapman-Enskog [20] à 300 et 350°C :  $D_m(300^\circ\text{C}) = 3.92 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s;  $D_m(350^\circ\text{C}) = 4.50 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s.

Les deux dernières grandeurs à évaluer sont les concentrations de 1,2-dichloroéthane à la surface externe du pellet,  $C_{Ds,p}$ , et à la surface externe du nodule,  $C_{Ds,n}$ . Considérons d'abord le niveau du pellet. Comme les conditions de réaction ont été choisies de manière à éliminer les limitations de transfert de matière externe [17],  $C_{Ds,p}$  est égal à la concentration en CH<sub>2</sub>Cl-CH<sub>2</sub>Cl dans le courant de fluide,  $C_{Df}$ . Le réacteur n'est pas strictement différentiel, et

$C_{D_s,p}$  a donc été considéré comme égal à la moyenne entre les concentrations d'entrée et de sortie, et calculé par la loi des gaz parfaits. Les valeurs calculées de  $\Phi_p$  sont regroupées au Tableau 7.6 avec le facteur d'efficacité de chaque catalyseur,  $\eta$ , défini comme le rapport entre la vitesse de réaction observée et la vitesse de réaction intrinsèque. Dans chaque cas, la vitesse de réaction intrinsèque est supposée égale à celle obtenue pour la plus petite taille de pellet, à la température correspondante.

Tableau 7.6. Facteurs d'efficacité et modules de Weisz des catalyseurs

Catalyseur	$\eta$ (-)		$\Phi_p$ (-)		$\Phi_n$ (-)	
	300°C	350°C	300°C	350°C	300°C	350°C
X-525-C-1000	1.00	1.00	0.021	0.066	$4 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$
X-525-C-710	1.00	0.99	0.011	0.031	$4 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$
X-525-C-500	1.00	0.99	0.005	0.015	$4 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$
X-525-C-250	1.00	1.00	0.001	0.004	$4 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$
X-570-C-1000	0.83	0.84	0.19	0.55	$6 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-7}$
X-570-C-710	0.88	0.95	0.11	0.33	$6 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-7}$
X-570-C-500	0.98	1.00	0.06	0.17	$7 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-7}$
X-570-C-250	1.00	1.00	0.015	0.04	$7 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-7}$
X-625-C-1000	0.47	0.40	2.2	5.3	$8 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-8}$
X-625-C-710	0.55	0.49	1.3	3.4	$1 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{-8}$
X-625-C-500	0.72	0.63	0.9	2.2	$1 \times 10^{-8}$	$4 \times 10^{-8}$
X-625-C-250	0.91	0.88	0.3	0.8	$2 \times 10^{-8}$	$6 \times 10^{-8}$
X-625-Cp	1.00	1.00	0.1	0.34	$2 \times 10^{-8}$	$7 \times 10^{-8}$
NC45-C-1000	0.64	0.68	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>
NC45-C-710	0.67	0.68	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>
NC45-C-500	0.73	0.75	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>
NC45-C-250	1.00	1.00	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>

$\eta$  : facteur d'efficacité du catalyseur;  $\Phi_p$  : module de Weisz au niveau du pellet;  $\Phi_n$  : module de Weisz au niveau du nodule.

Note : -<sup>a</sup> non calculable avec le modèle à deux niveaux.

Dans le cas du catalyseur X-625-C, le facteur d'efficacité diminue rapidement lorsque la taille des pellets augmente :  $\eta$  diminue jusqu'à 0.47 (300°C) ou 0.40 (350°C) lorsque  $d_p$  augmente à  $1 \times 10^{-3}$  m. En parallèle,  $\Phi_p$  augmente avec la taille des pellets et devient proche de 1 ou supérieur à cette valeur dans la plupart des cas. Ce résultat confirme l'existence de limitations diffusionnelles internes dans le pellet : la vitesse de réaction observée diminue de manière significative lorsque la taille des pellets augmente, aux deux températures considérées. Il faut noter que des limitations diffusionnelles peuvent également être présentes dans le cas du catalyseur X-625-Cp, surtout à 350°C : le facteur d'efficacité des catalyseurs présentant des tailles de pellets plus élevées serait alors surestimé, la vitesse de réaction intrinsèque étant supérieure à celle observée pour l'échantillon finement broyé.

Dans le cas du catalyseur X-525-C, le facteur d'efficacité est égal à 1 ou en est très proche, quelles que soient la température et la taille des pellets. Le module de Weisz calculé au niveau des pellets,  $\Phi_p$ , est toujours très inférieur à l'unité, ce qui confirme qu'il n'y a pas de limitations diffusionnelles dans ce catalyseur. Toute autre grandeur demeurant inchangée,

$\Phi_p$  serait égal à 1 pour une taille de pellet de  $7 \times 10^{-3}$  m à 300°C. À 350°C,  $\Phi_p$  atteindrait l'unité pour  $d_p = 4 \times 10^{-3}$  m. Si des pellets de plus grande taille devaient être utilisés dans un réacteur à lit fixe, la taille moyenne des pores pourrait aisément être augmentée en choisissant d'autres conditions de synthèse du support, c'est-à-dire en diminuant le pH de la solution de précurseurs résorcinol-formaldéhyde (chapitre 1; [2-5]). La taille des pores est néanmoins limitée par la résistance mécanique des pellets. Le catalyseur X-570-C présente un comportement intermédiaire : le facteur d'efficacité ne diminue que pour les deux plus grandes tailles de pellets (jusqu'à 0.83-0.84). En parallèle, les valeurs de  $\Phi_p$  s'approchent alors de 1.

Si l'on considère que la réaction est d'ordre 1, que le réacteur est isotherme et que les pellets sont sphériques, la relation entre  $\eta$  et  $\Phi_p$  est celle présentée à la Fig. 7.6 (courbe continue) [20]. Les conditions de réaction peuvent être considérées comme isothermes car les réactifs sont dilués dans l'hélium et parce que l'enthalpie de la réaction d'hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane est peu élevée ( $\sim -7$  kJ/mol [27]). De plus, la température du catalyseur mesurée à l'intérieur du réacteur n'est pas plus élevée que celle du four. Les valeurs de  $\eta$  en fonction de  $\Phi_p$ , calculées pour chaque catalyseur à 300 et 350°C sont reportées sur la même figure. Les résultats concordent bien avec la courbe théorique. Les plus grandes déviations sont observées pour le catalyseur X-625-C à 350°C : globalement, les points expérimentaux sont décalés vers le haut et/ou vers la droite par rapport à la courbe théorique. Plusieurs facteurs peuvent être pris en compte pour expliquer ces déviations : (i) l'hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane en éthylène n'est pas exactement du premier ordre : le mécanisme complet et l'expression de la vitesse de réaction ont été déterminés dans une étude précédente [28]; (ii) le réacteur n'est pas strictement différentiel, ce qui induit des erreurs sur la concentration en réactif; (iii) la vitesse de réaction intrinsèque, considérée égale à la vitesse de réaction observée pour la taille de pellets la plus petite, peut être sous-estimée, particulièrement à 350°C : si la vitesse intrinsèque est sous-estimée, les points expérimentaux sont décalés vers le haut du diagramme; (iv) au broyage, le catalyseur X-625-C peut se briser en morceaux plats au lieu de pellets de forme sphérique : considérer la plus étroite des deux largeurs de maille des tamis comme le diamètre des pellets peut encore conduire à une surestimation de la dimension caractéristique de ceux-ci. Cette erreur conduit à décaler les points calculés vers la droite du diagramme. Ce problème semble moins important dans le cas des deux autres xérogels, qui sont plus friables et se brisent en fragments de forme plus régulière. Néanmoins, l'écart entre les résultats et la courbe théorique est suffisamment faible pour pouvoir valider la méthode de calcul et les hypothèses.

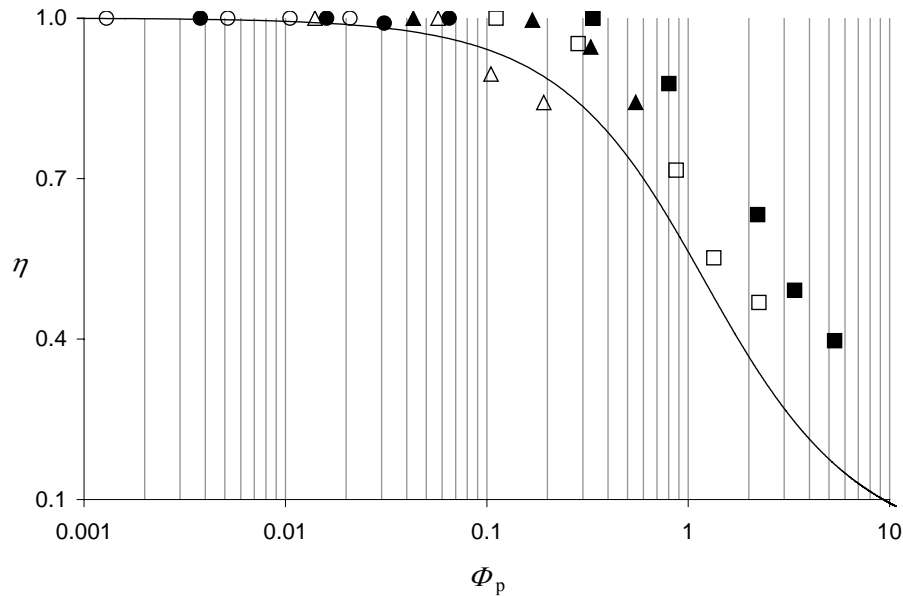


Fig. 7.6. Facteur d'efficacité  $\eta$  en fonction du module de Weisz au niveau du pellet  $\Phi_p$  à 300°C (symboles ouverts) et à 350°C (symboles pleins). (○ et ●) X-525-C; (△ et ▲) X-570-C; (□ et ■) X-625-C. La courbe continue représente la relation théorique pour une réaction d'ordre 1 et un pellet sphérique dans des conditions isothermes.

Considérons à présent le niveau du nodule. Lorsqu'il n'existe aucune limitation diffusionnelle au niveau du pellet ( $\Phi_p \ll 1$ ), alors  $C_{Ds,p} = C_{Ds,n}$  et  $\Phi_n$  peut être calculé en utilisant la même valeur de concentration en 1,2-dichloroéthane qu'au niveau supérieur. Lorsque le phénomène de diffusion prend de l'importance ( $\Phi_p \geq 1$ ), les résistances à la diffusion provoquent l'apparition d'un profil de concentration en réactif dans le pellet, et la concentration à la surface du nodule dépend de sa position à l'intérieur de ce dernier : plus la distance entre la surface du pellet et la surface du nodule augmente, plus la concentration en réactif à la surface du nodule diminue. Afin de vérifier si la diminution de la concentration en réactif affecte de manière significative le calcul du module de Weisz, le profil de concentration doit être déterminé. Le profil de concentration dans le pellet est fonction du module de Thiele,  $\varphi_p$ , qui compare la vitesse de réaction intrinsèque à la vitesse de diffusion des réactifs [20]. L'évaluation du module de Thiele permet donc d'estimer la diminution de la concentration en réactif au centre du pellet. La relation entre le profil de concentration et le module de Thiele est disponible pour différentes conditions de réaction et pour différentes géométries de pellet sous la forme d'abaques [20, 23]. En outre, pour toute réaction d'ordre  $n$ , on peut écrire [20] :

$$\Phi_p = \eta \varphi_p^2 \quad (7.16)$$

C'est certainement dans le catalyseur X-625-C-1000 que les limitations diffusionnelles sont les plus marquées : en effet, ce catalyseur présente la taille des pores la plus petite, la fraction de vide la plus faible et le diamètre de pellet le plus élevé. Le module de Thiele peut être évalué à partir des valeurs de  $\Phi_p$  et  $\eta$ . Pour le catalyseur X-625-C-1000, on obtient  $\varphi_p(300^\circ\text{C}) = 2.2$  et  $\varphi_p(350^\circ\text{C}) = 3.6$ . Si l'on se réfère aux diagrammes représentant le profil de concentration dans des pellets sphériques en fonction du module de Thiele [20, 23], la

concentration en 1,2-dichloroéthane dans les méso- ou les macropores situés au centre du pellet diminue à 20% de la concentration à la surface du pellet à 300°C, et à 5% à 350°C. Cela signifie qu'utiliser  $C_{Ds,n} = C_{Ds,p} = C_{Df}$  dans le cas de X-625-C-1000 pour le calcul de  $\Phi_n$  conduit à sous-estimer le module de Weisz au niveau du nodule mais ne modifie pas beaucoup son ordre de grandeur. En première approximation, la même valeur de concentration à la surface a été considérée pour les deux niveaux, celui du pellet et celui du nodule. Les conséquences de ces hypothèses devront être discutées après évaluation de  $\Phi_n$ .

Les valeurs obtenues pour  $\Phi_n$  sont données au Tableau 7.6. Au niveau du nodule, le module de Weisz est dans tous les cas très inférieur à l'unité, quels que soient le xérogel, la température et la taille des pellets. Étant donné que  $\Phi_n$  est toujours extrêmement petit (de  $1 \times 10^{-5}$  à  $8 \times 10^{-9}$ ), l'hypothèse selon laquelle  $C_{Ds,p} = C_{Ds,n}$  n'a aucune incidence sur le résultat : dans les circonstances extrêmes (X-625-C-1000 à 350°C :  $0.05C_{Ds,p} = C_{Ds,n}$ ),  $\Phi_n$  serait multiplié par 20. Il est également possible d'évaluer la taille de nodule donnant lieu à des limitations diffusionnelles à ce niveau. À 300°C, toutes les autres grandeurs restant inchangées,  $\Phi_n$  serait égal à l'unité pour  $d_n = 0.05 \times 10^{-3}$  m à  $0.2 \times 10^{-3}$  m selon la fraction de vide des nodules, comprise ici entre 0.07 et 0.21, et en tenant compte de la diminution de la concentration en réactif suite aux limitations diffusionnelles dans le cas de X-625-C. À 350°C,  $d_n$  devrait atteindre  $0.015 \times 10^{-3}$  à  $0.08 \times 10^{-3}$  m pour que des limitations diffusionnelles apparaissent au niveau des nodules. Ces valeurs de  $d_n$  sont bien plus élevées que la taille maximale des nodules, qui est de quelques micromètres pour les xérogels de carbone synthétisés à partir de mélanges aqueux résorcinol-formaldéhyde (chapitre 1). Il faut noter que la taille de la molécule de 1,2-dichloroéthane est du même ordre de grandeur que la taille des micropores; le mécanisme de diffusion à l'intérieur des micropores est donc à la frontière entre la diffusion de Knudsen et la diffusion configurationnelle [21]. Les valeurs de la diffusivité configurationnelle peuvent être inférieures à celles de la diffusivité de Knudsen de plusieurs ordres de grandeur. La véritable valeur de la diffusivité du  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  dans les micropores pourrait donc être beaucoup plus petite que celle calculée par l'équation de Knudsen, et les valeurs de  $\Phi_n$  sont donc peut-être sous-estimées. Cependant, comme  $\Phi_n$  est extrêmement petit dans tous les cas, on peut raisonnablement considérer que prendre en compte la diffusion configurationnelle ne mènerait pas à des valeurs de  $\Phi_n$  proche de 1, sauf peut-être dans le cas de nodules de plusieurs micromètres de diamètre.

La sélectivité des catalyseurs est également affectée par les limitations de transfert de matière. Le Tableau 7.4 montre que la sélectivité en éthylène est proche de 100% lorsqu'il n'y a pas de limitations diffusionnelles (X-525-C), mais chute à 71.8% (300°C) et 81.6% (350°C) dans le cas de X-625-C. Ce phénomène s'explique par le fait que l'hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane en éthylène peut être suivie par l'hydrogénation de l'éthylène en éthane. En effet, dans le cas des alliages Pd-Ag, une étude précédente [28] a montré que le mécanisme de réaction est composé des étapes suivantes : (i) adsorption dissociative du 1,2-dichloroéthane sur les sites d'argent avec rupture successive des deux liaisons C-Cl; suivie par (ii) la désorption de l'éthylène; et (iii) la déchloration de la surface d'argent par l'hydrogène adsorbé sur le palladium, avec production de HCl. Comme le palladium peut stocker l'hydrogène par chimisorption dissociative, le Pd présent à la surface de l'alliage fournit les atomes d'hydrogène nécessaires à la régénération des atomes d'argent de surface chlorés en argent métallique. Mais l'hydrogène adsorbé sur le palladium peut aussi conduire à l'hydrogénation de l'éthylène. Cette réaction est favorisée par la présence de grandes quantités de Pd à la surface des particules d'alliage Pd-Ag. Par conséquent, la sélectivité des catalyseurs Pd-Ag dépend de la composition de surface de l'alliage. Elle

dépend aussi du temps de séjour de l'éthylène à l'intérieur du catalyseur : la conversion de l'éthylène en éthane est favorisée lorsque les limitations diffusionnelles empêchent l'éthylène de quitter le pellet de catalyseur. Étant donné l'expression de la loi de vitesse [28], on peut supposer, en première approximation, que l'hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane en éthylène est du premier ordre par rapport au 1,2-dichloroéthane, et que l'étape d'hydrogénation de l'éthylène en éthane est du premier ordre par rapport à l'éthylène et à l'hydrogène. Pour tous les catalyseurs opérant à 300 et 350°C, la concentration de l'hydrogène est au moins dix fois plus élevée que celle de l'éthylène. Ceci permet de considérer la concentration en hydrogène constante et d'écrire la loi de vitesse de la réaction d'hydrogénation sous la forme d'un pseudo-ordre 1 global par rapport à l'éthylène. Pour l'échantillon X-625-Cp, considéré exempt de limitations diffusionnelles, on peut écrire :

$$\rho_p r_1 = k_1 C_{Ds,p} = k_1 C_{Df} \quad (7.17)$$

$$\rho_p r_2 = k_2 C_{Hs,p} C_{Es,p} = k_2 C_{Hf} C_{Ef} = k_2' C_{Ef} \quad \text{avec} \quad k_2 C_{Hf} = k_2' \quad (7.18)$$

où  $r_1$  est la vitesse de consommation du 1,2-dichloroéthane observée (mmol/(kg<sub>cat</sub>.s)),  $k_1$  est la constante de vitesse de la réaction d'hydrodéchloration (s<sup>-1</sup>),  $r_2$  est la vitesse d'apparition de l'éthane (mmol/(kg<sub>cat</sub>.s)),  $k_2$  est la constante de vitesse de la réaction d'hydrogénation (m<sup>3</sup>/(mmol.s)).  $C_{Hf}$  et  $C_{Ef}$  sont les concentrations en hydrogène et en éthylène dans le courant gazeux, considérées égales à celles régnant à la surface externe du pellet (mmol/m<sup>3</sup>). En négligeant la variation de volume pendant la réaction, la sélectivité en régime chimique  $S_{CHIM}$ , définie comme le rapport entre les vitesses de variation des concentrations en éthylène et en dichloroéthane lorsque le facteur d'efficacité est proche de 1, s'écrit [20] :

$$S_{CHIM} = -\frac{dC_{Ef}}{dC_{Df}} = 1 - \frac{r_2}{r_1} \quad (7.19)$$

Pour le catalyseur X-625-Cp,  $r_1$  et  $r_2$  ont été obtenus à partir des mesures à la sortie du réacteur (Tableaux 7.4 et 7.7) :  $r_1$  (300°C) = 7.6 mmol/(kg<sub>cat</sub>.s);  $r_1$  (350°C) = 19.6 mmol/(kg<sub>cat</sub>.s);  $r_2$  (300°C) = 0.34 mmol/(kg<sub>cat</sub>.s);  $r_2$  (350°C) = 0.69 mmol/(kg<sub>cat</sub>.s). À partir de l'équation (7.19), on obtient  $S_{CHIM}$  (300°C) = 96% et  $S_{CHIM}$  (350°C) = 97%, ce qui est en bon accord avec la sélectivité obtenue pour X-625-Cp (Fig. 7.5b).

Dans le cas où le catalyseur opère en régime diffusionnel ( $\Phi_p > 3$ ), la sélectivité  $S_{DIFF}$  devient [20] :

$$S_{DIFF} = -\frac{dC_{Ef}}{dC_{Df}} = \frac{1}{1 + \sqrt{k_2'/k_1}} - \sqrt{\frac{k_2'}{k_1}} \frac{C_{Ef}}{C_{Df}} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{r_2 C_{Df}}{r_1 C_{Ef}}}} - \sqrt{\frac{r_2 C_{Df}}{r_1 C_{Ef}}} \frac{C_{Ef}}{C_{Df}} \quad (7.20)$$

où  $r_1$  et  $r_2$  sont toujours les vitesses de réaction intrinsèques, c'est-à-dire les valeurs obtenues pour le catalyseur X-625-Cp.  $C_{Ef}$  et  $C_{Df}$  ont été obtenus à partir des mesures effectuées à la sortie du réacteur et considérés égaux à la moyenne entre l'entrée et la sortie (Tableau 7.7) :  $C_{Df}$  (300°C) = 1485 mmol/m<sup>3</sup>;  $C_{Df}$  (350°C) = 1215 mmol/m<sup>3</sup>;  $C_{Ef}$  (300°C) = 101 mmol/m<sup>3</sup>;  $C_{Ef}$  (350°C) = 247 mmol/m<sup>3</sup>. L'équation (7.20) mène à  $S_{DIFF}$  (300°C) = 50% et  $S_{DIFF}$  (350°C) = 62%. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues expérimentalement pour

X-625-C-1000 (300°C : 71.8%; 350°C : 81.6%), ce qui indique que le comportement du catalyseur est probablement intermédiaire entre le régime diffusionnel et le régime chimique. L'hypothèse selon laquelle les deux réactions sont d'ordre 1 peut néanmoins aussi conduire à des écarts entre les valeurs de sélectivité calculée et expérimentale. À 300°C, pour l'échantillon X-625-C-1000, la valeur du module de Weisz obtenue est  $\Phi_p = 2.2$  (Tableau 7.6), ce qui est en effet inférieur à la limite considérée pour le régime diffusionnel ( $\Phi_p > 3$  [20]). À 350°C cependant,  $\Phi_p = 5.3$ . Ceci indique que le module de Weisz est légèrement surestimé, ce qui confirmerait que la déviation par rapport à la courbe théorique  $\eta = f(\Phi_p)$  pourrait être due à une surestimation de la dimension caractéristique des pellets.

Tableau 7.7. Données relatives au catalyseur X-625-Cp

$T$ (°C)	$r_2$ (mmol/(kg <sub>cat</sub> .s))	$C_{Df}$ (mmol/m <sup>3</sup> )	$C_{Ef}$ (mmol/m <sup>3</sup> )
300	0.34	1485	101
350	0.69	1215	247

Le cas des catalyseurs Pd-Ag supportés sur charbon actif NC45 n'a pas encore été discuté. La difficulté principale est que le support est extrêmement hétérogène, la taille des méso- et des macropores s'étendant de  $10 \times 10^{-9}$  à  $4 \times 10^{-6}$  m. Il est donc impossible de définir une taille de pore unique pertinente à partir des données de caractérisation. Le modèle à deux niveaux utilisé pour les supports de type xérogel n'est certainement pas non plus applicable. Le support de carbone devrait plutôt être considéré comme un ensemble de zones poreuses homogènes séparées par des canaux suffisamment larges pour être sans effet sur les transferts de matière : le concept du pellet pseudo-homogène s'appliquerait alors non pas au pellet dans sa totalité, mais aux petites zones séparées par des pores de grande dimension ou par des fissures [29]. Les Tableaux 7.4 et 7.6 montrent que les résultats obtenus avec le catalyseur NC45-C sont identiques pour les deux plus grandes tailles de pellets (NC45-C-1000 et NC45-C-710 : conversion = 5.6% à 300°C et 18.0% à 350°C). Ceci implique que la taille caractéristique des zones homogènes n'est pas modifiée par le broyage dans cet intervalle de taille des pellets. Les pellets de grandes dimensions se brisent préférentiellement le long des grands pores ou des fissures qui ne jouent aucun rôle dans les limitations de transfert de matière. La conversion augmente légèrement pour NC-45-C-355 (300°C : 8.7%; 350°C : 26.8%). Ce résultat suggère que la dimension caractéristique des zones homogènes à considérer est probablement de l'ordre de  $0.7$  à  $0.8 \times 10^{-3}$  m. Comme les facteurs d'efficacité de NC45-C-1000 et NC45-C-710 varient de 0.64 à 0.68 aux deux températures, la Fig. 7.6 indique que les valeurs des modules de Weisz liées aux zones homogènes se situent entre 1.3 et 1.0. Si l'on considère que les zones homogènes du support sont sphériques avec un diamètre de  $0.75 \times 10^{-3}$  m, la taille des pores menant aux valeurs observées du facteur d'efficacité devrait être inférieure à  $10 \times 10^{-9}$  m. Ceci s'accorde bien avec l'hypothèse selon laquelle les macropores doivent être exclus des zones homogènes.

Les quatre catalyseurs obtenus avec des supports différents, et présentant des tailles de pellets telles qu'on peut considérer qu'il n'y a pas de limitations diffusionnelles, n'ont pas la même activité catalytique. Le Tableau 7.4 montre que la conversion obtenue pour les catalyseurs considérés comme exempts de limitations, et pour lesquels  $r_1$  est considéré égal à la vitesse de réaction intrinsèque, varie de 8.7% à 21.3% à 300°C, et de 26.8% à 55% à 350°C. Cette variation est sans rapport avec la teneur réelle en métal. La conversion la plus

basse est obtenue aux deux températures pour le support de type charbon actif. Ceci peut s'expliquer par le fait que les particules d'alliage sont plus grosses que dans le cas des supports de type xérogel (5-6 nm contre 3-4 nm), et donc la surface active moins développée. Dans le cas des xérogels, la conversion la plus élevée est obtenue pour le catalyseur X-570-C, quelle que soit la température : 21.3% à 300°C et 55.0% à 350°C. Par comparaison, les catalyseurs X-525-C et X-625-C présentent une conversion de 12.1 et 12.5% à 300°C, et de 34.3 et 31.7% à 350°C. Cette différence de conversion ne peut s'expliquer par une différence de la taille des particules d'alliage, celle-ci étant presque identique dans les trois catalyseurs supportés sur xérogel de carbone. La seule justification possible est une variation de la surface active effectivement accessible. La surface spécifique des catalyseurs X-525-C et X-625-C a diminué beaucoup plus lors du dépôt de métal que celle de X-570-C ( $\Delta S_{\text{BET}} = 515$  et  $470 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$  contre  $\Delta S_{\text{BET}} = 250 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ ). Ce résultat indique qu'un plus grand nombre de micropores sont bouchés par les particules métalliques après imprégnation dans les catalyseurs X-525-C et X-625-C. Il est possible que certaines particules métalliques ne soient accessibles que d'un seul côté, voire que certaines d'entre elles soient entièrement emprisonnées dans des micropores bouchés par des particules plus grosses. Les résultats catalytiques et les surfaces spécifiques mesurées montrent que l'effet est moins marqué pour le catalyseur X-570-C, qui possède la plus grande quantité de mésopores, ce qui pourrait indiquer que les micropores ont moins tendance à se boucher lorsque la surface extérieure aux micropores est élevée. La surface réellement accessible aux particules de métal est donc probablement maximale dans les matériaux fortement mésoporeux. L'effet bénéfique de la présence de mésopores dans un support carboné sur la dispersion des métaux a été observé précédemment : la chapitre 5 a montré que, dans le cas du platine, la meilleure dispersion était obtenue pour le xérogel de carbone le plus mésoporeux. Rodríguez-Reinoso *et al.* ont également montré que la surface accessible de particules de platine déposées sur des matériaux carbonés, c'est-à-dire la dispersion du métal, pouvait être augmentée en développant la surface des mésopores [30]. Mais comme les mesures de dispersion n'ont pas, dans l'étude citée, été couplées à une mesure de la taille des particules, cette amélioration de la dispersion du métal peut être due soit à une diminution de la taille des particules métalliques, soit à une amélioration de l'accessibilité de ces particules. Dans le cas des catalyseurs Pd-Ag/xérogel de carbone, les particules d'alliages sont plus accessibles lorsque la surface des mésopores est élevée mais, étant donné que le palladium n'occupe que 10% de la surface des particules d'alliage, l'effet sur la dispersion du palladium est peut-être plus difficilement perceptible via les mesures de chimisorption du CO que lors des tests catalytiques.

## 7.5 CONCLUSIONS

L'hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane en éthylène a été choisie comme réaction-test afin d'étudier les transferts de matière dans des catalyseurs Pd-Ag supportés sur xérogel de carbone. Les résultats montrent que les limitations diffusionnelles peuvent être complètement éliminées en choisissant une taille de pores appropriée, ce qui est rendu possible par la flexibilité de la texture poreuse des supports carbonés obtenus par séchage et pyrolyse de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde. En effet, un support contenant de petits mésopores ( $< 10 \times 10^{-9} \text{ m}$ ) mène à des limitations diffusionnelles, quelle que soit la température choisie, dès que les pellets ont un diamètre supérieur à  $0.250 \times 10^{-3} \text{ m}$ . Au contraire, dans le cas d'un matériau contenant des petits macropores (taille de pores comprise entre  $60 \times 10^{-9} \text{ m}$  et  $80 \times 10^{-9} \text{ m}$ ), la conversion du 1,2-dichloroéthane, la sélectivité en



éthylène et la vitesse de réaction sont complètement indépendantes de la taille des pellets jusqu'à environ  $4 \times 10^{-3}$  m (350°C) et  $7 \times 10^{-3}$  m (300°C). Dans le cas de réactions plus rapides, plus facilement sujettes à des limitations diffusionnelles, la taille des pores du matériau carboné pourrait être fixée à une valeur plus élevée que  $80 \times 10^{-9}$  m en diminuant le pH initial de la solution aqueuse de résorcinol-formaldéhyde.

Les charbons actifs, qui sont largement utilisés en catalyse hétérogène, sont généralement microporeux avec de faibles volumes de méso- et de macropores. Cela induit souvent des limitations diffusionnelles internes et une diminution des performances du catalyseur. Leur texture dépend fortement de la matière première choisie, et ne peut être aisément modifiée par des traitements thermiques ou chimiques. Comme la production de xérogels de carbone de texture contrôlée est très simple, les charbons actifs pourraient être remplacés par des xérogels de texture adaptée à la réaction considérée. La seule limitation à la taille des pores concerne les propriétés mécaniques des pellets : les xérogels de carbone deviennent friables lorsque le volume poreux et la taille des pores sont trop élevés. Néanmoins, la gamme de tailles de pores et de volumes poreux accessibles par procédé sol-gel et qui convient à des applications en catalyse est très large, ce qui rend les xérogels de carbone très attractifs en tant qu'alternative aux supports classiques de type charbon actif.

## LISTE DES SYMBOLES

### *Lettres romanes*

- $C$  = concentration en réactif ( $\text{mmol/m}^3$ )  
 $d$  = diamètre de l'objet considéré (m)  
 $D$  = diffusivité dans les pores ( $\text{m}^2/\text{s}$ )  
 $D_e$  = coefficient de diffusion effective ( $\text{m}^2/\text{s}$ )  
 $D_K$  = coefficient de diffusion de Knudsen ( $\text{m}^2/\text{s}$ )  
 $D_m$  = coefficient de diffusion moléculaire ( $\text{m}^2/\text{s}$ )  
 $k_1$  = constante de vitesse de la réaction d'hydrodécholoration du  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $k_2$  = constante de vitesse de la réaction d'hydrogénation du  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  ( $\text{m}^3/(\text{mmol}\cdot\text{s})$ )  
 $L$  = rapport entre le volume et la surface externe de l'objet poreux considéré (m)  
 $M$  = masse molaire du 1,2-dichloroéthane ( $98.9596 \times 10^{-6}$  kg/mmol)  
 $r$  = vitesse de réaction apparente ( $\text{mmol}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ )  
 $S_{\text{CHIM}}$  = sélectivité en  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  en régime chimique (%)  
 $S_{\text{DIFF}}$  = sélectivité en  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  en régime diffusionnel (%)  
 $T$  = température (K)  
 $V_{\text{DUB}}$  = volume des micropores ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )  
 $V_v$  = volume poreux total ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )  
 $w_0$  = largeur moyenne des pores (m)  
 $w_{0,\text{max}}$  = largeur maximale des pores (m)

### *Lettres grecques*

- $\varepsilon$  = fraction de vide (-)  
 $\eta$  = facteur d'efficacité du catalyseur (-)  
 $\rho$  = masse spécifique globale ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )  
 $\rho_s$  = masse spécifique apparente ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )  
 $\tau$  = facteur de tortuosité (-)

$\varphi$  = module de Thiele (-)

$\Phi$  = module de Weisz (-)

### Indices

n = au niveau du nodule

p = au niveau du pellet

s = à la surface de l'objet

f = dans le courant de fluide

D = dichloroéthane

E = éthylène

H = hydrogène

1 = relatif à l'hydrodéchloration du  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  en  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

2 = relatif à l'hydrogénation du  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  en  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$

### REMERCIEMENTS

Les images de microscopie électronique à transmission présentées dans ce chapitre ont été réalisées par le Dr Jean-François Colomer, chercheur au Laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix (Namur, Belgique). Je tiens à le remercier pour son aide.

### RÉFÉRENCES

- [1] J.-P. Pirard, R. Pirard, N. Job. Porous carbon material. Patent WO 03/026048 A1, 2003.
- [2] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon* 42 (2004) 619.
- [3] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard. Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by solubilization of metal salts in resorcinol-formaldehyde aqueous solution. *Carbon* 42 (2004) 3217.
- [4] A. Léonard, N. Job, S. Blacher, J.-P. Pirard, M. Crine, W. Jomaa. Suitability of convective air drying for the production of porous resorcinol-formaldehyde xerogels. *Carbon* 43 (2005) 1808.
- [5] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, F. Béguin, J.-P. Pirard. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon* 43 (2005) 2481.
- [6] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv. Mater.* 15 (2003) 101.
- [7] J. F. Byrne, H. Marsh. Introductory overview. *In*: J.W. Patrick (Ed.), Porosity in carbons, Wiley, UK, 1995, p. 1.
- [8] N. Job, B. Heinrichs, F. Ferauche, F. Noville, J. Marien, J.-P. Pirard. Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on Pd-Ag catalysts supported on tailored texture carbon xerogels. *Catal. Today* 102-103 (2005) 234.
- [9] B. Heinrichs, F. Noville, J.-P. Schoebrechts, Jean-Paul Pirard. Palladium-silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene: IV. Deactivation mechanism and regeneration. *J. Catal.* 220 (2003) 215.
- [10] A.J. Lecloux. Texture of catalysts. *In*: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis: Science and Technology*, vol. 2, Springer, Berlin, 1981, p. 171.

- [11] C. Alié, R. Pirard, A.J. Lecloux, J.-P. Pirard. Preparation of low density xerogels through additives to TEOS-based alcogels. *J. Non-Cryst. Solids* 246 (1999) 216.
- [12] E.W. Washburn. Note on a method of determining distribution of pore sizes in a porous material. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 7 (1921) 115.
- [13] R. Pirard, B. Heinrichs, J.-P. Pirard. Mercury porosimetry applied to low density xerogels. *In: B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (Eds.), Characterization of Porous Solids IV, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, p. 460.*
- [14] J. R. Anderson. Structure of metallic catalysts. Academic Press, London, 1975.
- [15] G. Bergeret, P. Gallezot. Particle size and dispersion measurement. *In: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 439.*
- [16] B. Heinrichs, F. Noville, J.-P. Schoebrechts, J.-P. Pirard. Palladium–silver sol–gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene: II. Surface composition of alloy particles. *J. Catal.* 192 (2000) 108.
- [17] B. Heinrichs, J.-P. Schoebrechts, J.-P. Pirard. Mass transfer in low-density xerogel catalysts. *AIChE J.* 47 (2001) 1866.
- [18] J. H. Sinfelt. Bimetallic catalysts – Discoveries, concepts, and applications. Wiley, New York, 1983.
- [19] Y. Soma-Noto, W. M. H. Sachtler. Infrared spectra of carbon monoxide adsorbed on supported palladium and palladium-silver alloys. *J. Catal.* 32 (1974) 315.
- [20] C. N. Satterfield. Mass transfer in heterogeneous catalysis, MIT Press, Cambridge, 1970.
- [21] P.B. Weisz, Zeolites – New horizons in catalysis, *Chemtech*, 498, 1973.
- [22] J.J. Carberry. Physico-chemical aspect of mass and heat transfer in heterogeneous catalysis. *In: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Catalysis: Science and Technology, vol. 8, Springer, Berlin, 1987, p. 131.*
- [23] G.F. Froment, K.B. Bischoff. Chemical reactor analysis and design, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New York, 1990.
- [24] J. Villermaux. Génie de la réaction chimique – Conception et fonctionnement des Réacteurs, Lavoisier, Paris, 1993.
- [25] G. Emig, R. Dittmeyer. Simultaneous heat and mass transfer and chemical reaction. *In: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 1209.*
- [26] F. Kapteijn, J.A. Moulijn. Laboratory catalytic reactors: aspect of catalyst testing. *In: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 1359.*
- [27] J.R. Lacher, A. Amador, J.D. Park. Reaction heats of organic compounds. Part 5. Heats of hydrogenation of dichloromethane, 1,1- and 1,2-dichloroethane and 1,2-dichloropropane, *Trans. Farad. Soc.* 63 (1967) 1608.
- [28] B. Heinrichs, J.-P. Schoebrechts, J.-P. Pirard. Palladium–silver sol–gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene: III. Kinetics and reaction mechanism. *J. Catal.* 200 (2001) 309.
- [29] T. F. McKenna, D. Cokljat, R. Spitz, D. Schweich. Modelling of heat and mass transfer during the polymerisation of olefins on heterogeneous Ziegler catalysts. *Catal. Today* 48 (1999) 101.
- [30] F. Rodríguez-Reinoso. Carbon as a catalyst support. *In: J.W. Patrick (Ed.), Porosity in carbons, Wiley, UK, 1995, p. 253.*



## Chapitre 8

# Synthèse de xérogels de carbone contenant un métal de transition par solubilisation de sels

---

Un des avantages potentiels de la synthèse chimique des matériaux carbonés n'a pas encore été exploité jusqu'ici. Comme les précurseurs du carbone sont des monomères en solution, il devrait être possible d'inclure directement le métal de transition choisi en tant que catalyseur dans le polymère par solubilisation d'un sel de métal ou d'un complexe métallique dans la solution aqueuse résorcinol-formaldéhyde. Le but poursuivi est de simplifier la synthèse de catalyseurs métalliques supportés sur carbone en supprimant l'étape d'imprégnation, tout en conservant la possibilité de contrôler la texture du matériau selon les besoins. Ce chapitre va permettre de répondre aux questions suivantes :

*Est-il possible d'insérer directement un métal de transition dans le gel organique par dissolution d'un sel de métal, éventuellement en présence d'un complexant, dans la solution de précurseurs ? La texture du gel sec et du carbone poreux obtenu après pyrolyse est-elle modifiée par les additifs ? Sous quelle forme le métal est-il présent dans le matériau carboné après pyrolyse ? Le métal est-il bien dispersé ?*

Cette étude a été publiée dans *Carbon* 42 (2004) 3217.

## RÉSUMÉ

La texture poreuse des matériaux carbonés obtenus par séchage par évaporation du solvant et pyrolyse des gels aqueux résorcinol-formaldéhyde est contrôlée par le pH initial de la solution de précurseurs. Afin de synthétiser des carbones de texture contrôlée contenant un métal de transition, différents sels de métaux ont été dissous dans la solution de précurseurs. Lorsque c'était nécessaire, un complexant (HEDTA, DTPA ou PED) a été ajouté pour solubiliser les ions métalliques. Des xérogels de carbone chargés en Ni, Fe, Pd, Mn ou Cu ont été synthétisés et leur texture poreuse a été étudiée après séchage sous vide et après pyrolyse. La texture finale du carbone a également été étudiée en fonction de la nature du métal et de la quantité d'agent complexant ajouté. L'ajout de sels de métaux de transition dans la solution aqueuse résorcinol-formaldéhyde n'empêche pas l'ajustement de la texture du matériau par le pH initial de la solution, bien que le contrôle de celle-ci soit influencé par la présence des additifs. En effet, les limites de l'intervalle de pH menant à des matériaux micro-mésoporeux peuvent être décalées par rapport au matériau de référence lorsqu'un sel de métal et/ou un complexant sont ajoutés. Ce déplacement des valeurs limite de pH dépend principalement de la quantité et de la nature de l'agent complexant, mais aussi de la nature de l'ion métallique. Les gels obtenus sont homogènes. Néanmoins, les particules de métal

obtenues après pyrolyse sont de diamètre plutôt élevé ( $> 15$  nm). Pour des applications en catalyse, la dispersion du métal doit être améliorée, surtout dans le cas des métaux onéreux.

## 8.1 INTRODUCTION

Le contrôle de la texture poreuse des matériaux carbonés obtenus par la méthode décrite aux chapitres 1 à 4 constitue un avantage très intéressant dans le cadre de la synthèse de catalyseurs supportés sur carbone [1-3]. Le chapitre 7 a démontré qu'il était possible, lors d'une réaction chimique en catalyse hétérogène, d'atténuer, voire d'éliminer totalement les limitations diffusionnelles internes en choisissant un support de texture appropriée. Pour cette étude, les catalyseurs utilisés avaient été préparés par imprégnation d'un matériau préalablement synthétisé à partir d'un gel organique. L'imprégnation est cependant une méthode présentant certains inconvénients : (i) plusieurs opérations sont nécessaires, notamment la préparation des solutions, l'imprégnation, le séchage et la réduction; (ii) la quantité de métal effectivement déposée peut différer de la valeur nominale. C'est pourquoi il serait intéressant d'éliminer l'étape d'imprégnation en ajoutant directement le métal lors de la synthèse du gel organique, de manière à ce que les particules métalliques soient présentes dans le matériau dès la fin de l'étape de pyrolyse. L'avantage potentiel est double : d'une part, l'étape d'imprégnation ne serait plus nécessaire, et d'autre part, la quantité réelle de métal incorporée au carbone serait directement connue par bilan de matière.

Il existe plusieurs études récentes concernant l'introduction de métaux dans des aérogels de carbone, préparés par séchage supercritique du gel organique [4-10]. Généralement, l'objectif de ces études était de caractériser les matériaux obtenus pour une utilisation dans des applications électriques ou électrochimiques [4-6]. Quelques travaux ont été effectués dans le cadre de la catalyse hétérogène [1, 7-10]. Les espèces incorporées sont nombreuses : Ce, Zr, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Pt, Cu et Ag. Lors de tentatives d'insertion de métaux dans des aérogels de carbone, certains auteurs ont constaté que la texture du matériau est modifiée par l'addition d'un sel de métal dans la solution de précurseurs [6-10], mais ce phénomène n'a pas été expliqué. Dans le cas des xérogels de carbone préparés à  $85^{\circ}\text{C}$ , avec un taux de dilution  $D = 5.7$  et un rapport molaire Résorcinol/Formaldéhyde  $R/F = 0.5$ , le matériau obtenu après séchage sous vide et pyrolyse à  $800^{\circ}\text{C}$  est micro-mésoporeux lorsque le pH de départ est compris entre 6.25 et 5.50 (chapitre 1; [2]). Le volume poreux total varie de  $0.40$  à  $1.40$   $\text{cm}^3/\text{g}$  à mesure que le pH augmente dans cet intervalle. Au-delà de la limite supérieure, le matériau obtenu est totalement non poreux. En dessous de la limite inférieure, le carbone devient micro-macroporeux et perd sa résistance mécanique.

Comme les sels de métaux présentent généralement des propriétés acido-basiques, leur présence modifie très certainement le pH de la solution, qui pourrait alors sortir des limites de pH menant à un volume poreux et une surface spécifique élevés. Le pH doit donc être fixé dans l'intervalle adéquat au début de la synthèse du polymère. Le but du travail présenté ici est de vérifier que la texture du matériau est toujours contrôlable lorsqu'un métal est incorporé au gel par dissolution d'un sel dans la solution de précurseurs. Afin de synthétiser des catalyseurs métalliques supportés sur carbone, des sels de palladium, fer, nickel cuivre ou manganèse ont été dissous dans la solution de résorcinol-formaldéhyde avant gélification. Lorsque c'est nécessaire, un complexant a été ajouté afin de rendre le cation métallique soluble et de le maintenir en solution pendant l'étape de gélification. La texture des matériaux carbonés obtenue après séchage par évaporation sous vide et après pyrolyse à

800°C sous azote a été étudiée en fonction du pH initial choisi. Deux séries d'échantillons supplémentaires ont été synthétisées au même pH afin d'étudier l'influence de l'agent complexant et du sel de métal sur la texture du carbone : l'une ne contenant pas de métal mais des quantités variables de complexant, et l'autre contenant la même quantité de complexant mais des sels de métaux différents. L'état du métal après séchage et après pyrolyse a été étudié par microscopie électronique à transmission et diffraction des rayons X.

## 8.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 8.2.1 Synthèse de matériaux carbonés poreux contenant des métaux : effet du pH

Certains sels de métaux peuvent se dissoudre aisément et restent dissous pendant la synthèse du gel (l'acétate de nickel, par exemple). Mais dans de nombreux cas, l'ajout d'un agent complexant s'avère nécessaire pour deux raisons : (i) certains sels ne sont pas très solubles dans la solution aqueuse de résorcinol-formaldéhyde et l'ajout d'un complexant augmente leur solubilité. En particulier, certains ions métalliques ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) précipitent sous forme d'hydroxydes dans les conditions de pH choisies; (ii) le formaldéhyde est un réducteur puissant et provoque souvent la précipitation du métal sous forme métallique avant gélification, ce qui conduit à un gel non homogène dans lequel des agglomérats de métal sont visibles.

Parmi les complexants de cations métalliques les plus connus, l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique), l'HEDTA (acide hydroxyéthyléthylènediaminetriacétique), le DTPA (acide diéthylènetriaminopentaacétique) et la propyléthylènediamine (Fig. 8.1) présentent des constantes de complexation très élevées pour tous les métaux envisagés dans la zone de pH considérée (de  $10^{10}$  à  $10^{20}$  pour des pH compris entre 4 et 8). En premier lieu, c'est l'HEDTA qui a été sélectionné en raison de sa plus grande solubilité que l'EDTA. Le DTPA a été utilisé principalement pour le palladium. Quelques essais avec divers métaux complexés par la propyléthylènediamine (PED) seront également présentés.

- (a)  $(\text{HOOC-CH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COOH})_2$
- (b)  $(\text{HOH}_2\text{C-CH}_2)(\text{HOOC-CH}_2)\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COOH})_2$
- (c)  $(\text{HOOC-CH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COOH})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COOH})_2$
- (d)  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$

Fig. 8.1. Complexants. (a) EDTA; (b) HEDTA; (c) DTPA; (d) PED.

Trois séries de carbones contenant un métal ont d'abord été préparées avec du nickel, du fer ou du palladium. L'acétate a été choisi comme contre-ion du cation métallique, car sa dégradation durant le traitement de pyrolyse ne laisse pas de cendres dans le matériau carboné. Étant donné que l'acétate de nickel peut être dissous dans les solutions aqueuses résorcinol-formaldéhyde sans apparition d'un précipité, la première série ('Ni') a été préparée par simple ajout d'acétate de nickel tétrahydraté (Aldrich, 99.998%). La seconde série ('Fe') a été synthétisée en utilisant de l'acétate de fer (Aldrich, 95%) et de l'HEDTA

afin d'augmenter la solubilité du sel de métal. La troisième série ('Pd') a été préparée avec de l'acétate de palladium (Aldrich, 98%). À nouveau, des quantités suffisantes d'acétate de palladium ne peuvent être dissoutes sans ajout d'un complexant. Des tests préliminaires ont montré que, bien que l'HEDTA puisse améliorer la solubilité de l'acétate de palladium, ce complexant n'empêche pas la réduction des cations métalliques durant la gélification et la précipitation du métal. L'HEDTA a donc été remplacé par de le DTPA. Pour ces trois séries d'échantillons, l'effet du pH initial de la solution de précurseurs sur la texture des échantillons a été étudiée en maintenant constantes toutes les autres variables de synthèse. D'autres métaux, comme le platine, le cuivre ou le manganèse ont été incorporés dans des gels organiques suivant la même procédure, mais comme les résultats sont très similaires à ceux obtenus avec le nickel, le fer ou le palladium, ils ne sont pas présentés ici.

Les variables de synthèse sont :

- (i) le rapport molaire Résorcinol/Formaldéhyde,  $R/F$ ;
- (ii) le taux de dilution,  $D$  = rapport molaire Solvants totaux/Réactifs. 'Solvants totaux' inclut l'eau désionisée ajoutée, ainsi que l'eau et le méthanol (stabilisant) contenus dans la solution de formaldéhyde. 'Réactifs' se réfère au résorcinol, au formaldéhyde, au sel de métal et au complexant;
- (iii) le pourcentage massique théorique de métal,  $\%M_t$  = rapport massique Métal/Carbone dans le gel d'origine, avant séchage et pyrolyse;
- (iv) le rapport molaire Complexant/Métal,  $L/M$ ;
- (v) le pH initial de la solution résorcinol-formaldéhyde.

Le pH a été mesuré à 25°C avec un pH-mètre et ajusté à la valeur choisie par ajout de solutions d'hydroxyde de sodium de concentration décroissante, les autres variables étant maintenues constantes. Dans chaque cas,  $R/F$  et  $D$  ont été fixés respectivement à 0.5 (rapport stoechiométrique) et 5.7. Dans chaque série, la teneur massique théorique en métal,  $\%M_t$ , a été choisie égale à 1%. Comme une partie du carbone est éliminée pendant le séchage et la pyrolyse, les teneurs massiques finales de tous les matériaux carbonés chargés en métaux ont été réévaluées après pyrolyse par calcul du bilan de matière en supposant que tout le métal reste dans la matrice carbonée. Le rapport molaire Complexant/Métal,  $L/M$ , a été maintenu égal à 1.

L'acétate de métal ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.998%) : 0.1832 g;  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (Aldrich 95%) : 0.1345 g;  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (Aldrich 98%) : 0.0912 g) et, lorsque c'est nécessaire, le complexant (série 'Fe' : 0.215 g d'HEDTA; série 'Pd' : 0.1598 g de DTPA) ont d'abord été mélangés à 9.4 ml d'eau désionisée dans des flacons étanches sous agitation magnétique. Afin de dissoudre le complexant utilisé dans les séries 'Fe' et 'Pd', quelques gouttes d'une solution de NaOH de concentration 5 mol/l ont été ajoutées au mélange de manière à augmenter le pH jusqu'à 6-7 environ. L'augmentation du pH favorise également la complexation des cations métalliques par l'HEDTA ou le DTPA par déprotonation des groupements acide carboxylique. Après dissolution complète, 4.955 g de résorcinol (Vel, 99%) ont été ajoutés. À ce moment, le pH est généralement compris entre 3 et 5 selon le sel de métal et le complexant utilisés. Aucun précipité n'a été observé. Le pH a ensuite été augmenté à nouveau par ajout d'hydroxyde de sodium. Des solutions de concentration égale à 5 mol/l et 2 mol/l ont été successivement utilisées pour approcher le pH final choisi. 6.75 ml de solution de formaldéhyde (Aldrich, 37% en poids dans l'eau, stabilisé par 10-15% en poids de méthanol) ont été ajoutés au mélange, et le pH a finalement été ajusté de manière



précise avec une solution de NaOH de concentration 0.5 mol/l. L'utilisation de trois solutions alcalines de concentrations différentes a pour but de minimiser la quantité d'eau ajoutée pendant l'ajustement de pH. Le taux de dilution,  $D$ , ne tient pas compte de ces quantités d'eau supplémentaires, considérées comme négligeables ( $< 0.5$  ml). Les valeurs de pH choisies dans les trois séries s'étendent de 4.50 à 7.50, selon le couple métal-complexant considéré.

Les solutions obtenues sont jaunes pour l'acétate de nickel sans complexant, rouge foncé pour l'acétate de fer couplé à l'HEDTA et oranges dans le cas de l'acétate de palladium en présence de DTPA. Après 72 h à 85°C, l'apparence des gels varie dans chaque série de brun clair opaque à rouge foncé translucide. Aucun précipité de métal ou d'hydroxyde n'a été observé. Les gels ont ensuite été séchés sous vide sans aucun prétraitement, selon la procédure décrite au chapitre 1. Les flacons ouverts ont été maintenus à 60°C, et la pression a été progressivement réduite de  $10^5$  Pa à  $10^3$  Pa, cette étape étant étalée sur cinq jours. Le séchage a été complété à 150°C sous vide ( $10^3$  Pa) pendant 72 h. Il est évident que le séchage convectif sous air décrit aux chapitres 3 et 4 pourrait être utilisé, mais cette partie du travail est antérieure à l'étude du séchage convectif. De plus, le séchage sous vide a comme avantage, à l'échelle du laboratoire, de pouvoir produire simultanément des séries de plusieurs gels en quantité suffisante. Après séchage, les gels sont généralement monolithiques, malgré un retrait significatif dans certains cas (jusqu'à 60% en volume pour les pH les plus élevés dans chaque série).

Après séchage, les gels ont été pyrolysés à 800°C sous courant d'azote dans un four tubulaire. L'analyse thermogravimétrique des échantillons contenant des métaux montre que la totalité de la perte de masse s'effectue en dessous de 800°C, et que les pertes de masse les plus rapides ont lieu à 100, 350 et 600°C environ. Les résultats sont exactement les mêmes que ceux observés pour les échantillons de carbone pur (chapitre 1). La température finale de pyrolyse a donc été fixée à 800°C, et le programme de pyrolyse est celui décrit précédemment (chapitre 1), c'est-à-dire : (i) rampe de 1.7°C/min jusqu'à 150°C et palier de 15 min; (ii) rampe de 5°C/min jusqu'à 400°C et palier de 60 min; (iii) rampe de 5°C/min jusqu'à 800°C et palier de 120 min; et (iv) refroidissement jusqu'à température ambiante. Les matériaux restent généralement monolithiques après pyrolyse.

Pour les séries 'Ni', 'Fe' et 'Pd', les échantillons sont dénommés comme suit : le symbole chimique du métal est suivi par le pH initial de la solution. Par exemple, Ni-6.00 est un échantillon contenant du nickel et préparé avec un pH initial égal à 6.00. La lettre 'p' est ajoutée pour distinguer les matériaux pyrolysés (par exemple Ni-6.00-p).

Quelques essais ont été effectués avec la propyléthylènediamine comme complexant pour des échantillons contenant du cuivre, du palladium ou du nickel préparés à partir d'acétates de ces métaux. Le rapport  $L/M$  a été dans ce cas fixé à 2, toutes les autres variables étant identiques à celles des séries précédentes ( $R/F = 0.5$ ,  $D = 5.7$ ,  $\%M_t = 1$ ). Le pH a été choisi entre 5.00 et 7.00. Les solutions obtenues avec l'acétate de palladium sont oranges, celles préparées avec les acétates de nickel et de cuivre sont bleues. Après gélification, les gels sont macroscopiquement homogènes. Les programmes de séchage et de pyrolyse n'ont pas été modifiés.

### 8.2.2 Influence de l'ajout d'un complexant et d'un sel de métal sur la texture du carbone

Afin de déterminer si la texture du support carboné est altérée ou non par l'ajout d'un sel de métal et/ou d'un complexant, deux séries de gels supplémentaires ont été étudiées : (i) l'une synthétisée sans métal mais contenant des quantités variables d'HEDTA. Cette série porte la référence 'C' (pour 'Complexant') et devrait permettre de définir l'influence de ce complexant particulier sur la texture poreuse, le pH initial de la solution étant fixé; (ii) l'autre contenant la même quantité de complexant (HEDTA) et divers sels de métaux. Quatre acétates de métal ont été utilisés (Ni, Cu, Fe et Mn). Le pH initial de la solution de précurseurs étant à nouveau fixé, cette série ('M' pour 'Métal'), devrait permettre de déterminer quel est l'effet de la nature du cation métallique sur la texture poreuse du gel sec et du carbone final. Les échantillons des séries 'C' et 'M' ont été comparés à un échantillon de référence commun qui ne contient ni métal, ni complexant. Dans ces deux séries,  $R/F$  et  $D$  ont encore été maintenus respectivement à 0.5 et 5.7. Le pH initial de la solution de précurseurs a été fixé à 6.00 ( $\pm 0.05$ ).

Les échantillons préparés avec des quantités variables de complexant (série 'C') ne contiennent pas de métal. Les variables  $\%M_t$  et  $L/M$ , qui n'ont évidemment plus de sens, ont été remplacées par le rapport molaire Résorcinol/Complexant,  $R/L$ , choisi entre 31 et 125. La texture du carbone a été étudiée en fonction de cette variable. Les échantillons de la série 'C' sont dénommés en fonction de la valeur de  $R/L$  : par exemple, C-125 est un échantillon sans métal, contenant de l'HEDTA avec une valeur de  $R/L$  égale à 125.

Dans le cas de la série 'M',  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.998%),  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.99%),  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (Aldrich 95%) et  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (Aldrich, 98%) ont été dissous dans des solutions aqueuses de résorcinol-formaldéhyde contenant de l'HEDTA. De manière à pouvoir comparer des gels contenant la même quantité molaire des différents sels de métaux, la quantité molaire de métal a été fixée à  $7.36 \times 10^{-4}$  mol pour  $4.5 \times 10^{-2}$  mol de résorcinol (4.955g), ce qui correspond à 1% en masse de métal dans le cas d'un gel chargé en nickel. Le rapport molaire Complexant/Métal,  $L/M$ , a été fixé à 1. Dans ce cas, le rapport molaire Résorcinol/Complexant,  $R/L$ , est lui-même égal à 61. Le nom des échantillons de la série 'M' est donné suivant le métal incorporé dans le gel : M-Ni est un échantillon contenant du nickel et de l'HEDTA.

La méthode de synthèse est exactement la même que celle décrite ci-dessus (§ 9.2.1). La solution contenant du manganèse et de l'HEDTA est incolore. La solution Fe-HEDTA est rouge foncé, tandis que les mélanges Ni-HEDTA et Cu-HEDTA sont bleus. Après gélification à 85°C, les gels sont uniformément bruns et opaques. Aucun précipité n'a été observé. Les programmes de séchage et de pyrolyse n'ont pas été modifiés. À nouveau, les matériaux carbonés obtenus après séchage sous vide et pyrolyse à 800°C sous atmosphère inerte (azote) restent généralement monolithiques malgré un retrait significatif (~ 40% du volume au total).

### 8.2.3 Caractérisation des échantillons

La texture poreuse des échantillons a été caractérisée par l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, déterminées à 77 K à l'aide d'un Sorptomatic Carlo Erba 1900. L'analyse des isothermes a été effectuée selon la méthode proposée par Lecloux [11]

et donne la surface spécifique BET,  $S_{\text{BET}}$ , le volume des micropores calculé par l'équation de Dubinin-Radushkevich,  $V_{\text{DUB}}$ , et le volume poreux déterminé à partir de la quantité d'azote adsorbé à saturation,  $V_{\text{p}}$ . La porosimétrie au mercure, effectuée entre 0.01 et 0.1 MPa à l'aide d'un porosimètre manuel, et entre 0.1 et 200 MPa avec un Carlo Erba Porosimeter 2000, a permis de déterminer le volume poreux correspondant aux pores de taille supérieure à 7.5 nm. Comme aux chapitres précédents, le volume de vide total,  $V_{\text{v}}$ , a été calculé en combinant l'adsorption d'azote et la porosimétrie au mercure [12] :

$$V_{\text{v}} = V_{\text{DUB}} + V_{\text{cum}<7.5\text{nm}} + V_{\text{Hg}} \quad (8.1)$$

où  $V_{\text{DUB}}$  prend en compte les pores de taille inférieure à 2 nm,  $V_{\text{Hg}}$  est le volume spécifique mesuré par porosimétrie au mercure (pores de taille supérieure à 7.5 nm), et  $V_{\text{cum}<7.5\text{nm}}$  est le volume cumulé des pores de largeur comprise entre 2 et 7.5 nm déterminé par la théorie de Broekhoff-de Boer [11]. Pour les échantillons ne contenant que des micropores et des mésopores, et dont l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote présente un plateau à la saturation, l'adsorption d'azote est suffisante pour déterminer le volume poreux total. En effet,  $V_{\text{v}}$  et  $V_{\text{p}}$  sont égaux.

La masse spécifique globale des échantillons,  $\rho_{\text{bulk}}$ , a été obtenue par pycnométrie au mercure, et la masse spécifique apparente,  $\rho_{\text{s}}$ , a été mesurée par pycnométrie à l'hélium (Micromeritics Accupyc 1330). Certains échantillons ont été observés par microscopie électronique à transmission, après imprégnation au PMMA et coupe, afin de déterminer la taille et la forme des nodules de carbone (microscope Philips CM100). La spectroscopie infrarouge (spectromètre Perkin-Elmer 16PC FT-IR) a été appliquée à des échantillons pyrolysés à des températures intermédiaires (entre 400 et 800°C) afin de déterminer la température minimale de pyrolyse pour obtenir un matériau carboné. Les échantillons ont été broyés et mélangés à du KBr, puis pastillés. Les particules de métal ont également été analysées par diffraction des rayons X avec un goniomètre Siemens D5000 en utilisant la raie Cu-K $_{\alpha}$  (filtre Ni). L'échantillon est finement broyé puis disposé en pastille sur un support.

## 8.3 RÉSULTATS

### 8.3.1 Analyse de la texture poreuse des échantillons

La Fig. 8.2a montre les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des gels résorcinol-formaldéhyde contenant du nickel après séchage (série 'Ni'). La Fig. 8.2b présente les isothermes relatives à la même série d'échantillons après pyrolyse à 800°C sous azote. Après séchage, à mesure que le pH augmente de 6.00 à 7.00, les échantillons chargés de nickel évoluent d'un matériau micro-macroporeux (combinaison d'isothermes de type I et de type II) à un solide micro-mésoporeux (combinaison d'isothermes de type I et de type IV). On peut supposer par extrapolation, en se référant aux chapitres 1 et 2, qu'un pH supérieur à 7.00 conduirait à des matériaux exclusivement microporeux, puis complètement non poreux avec éventuellement une porosité inaccessible. En parallèle, l'hystérésis développée devient de plus en plus petite et se déplace vers des valeurs de pression relative,  $p/p_0$ , plus faibles, ce qui montre qu'augmenter le pH de la solution de précurseurs tend à diminuer la taille des pores et le volume poreux. Ces résultats sont très similaires à ceux obtenus pour des gels résorcinol-formaldéhyde ne contenant pas de métaux (chapitre 1), mais l'intervalle de pH permettant d'obtenir des matériaux micro-mésoporeux est légèrement différent. En effet,

pour des xérogels préparés dans les mêmes conditions ( $R/F = 0.5$ ,  $D = 5.7$ ,  $T = 85^\circ\text{C}$ , vieillissement de 72 h, séchage sous vide) mais ne contenant pas de métal, des xérogels micro-mésoporeux ont été obtenus pour un pH initial compris entre 5.50 et 6.25 (chapitre 1). Dans le cas des xérogels chargés en nickel, le pH doit être fixé entre 6.55 et 7.25 pour arriver au même résultat.

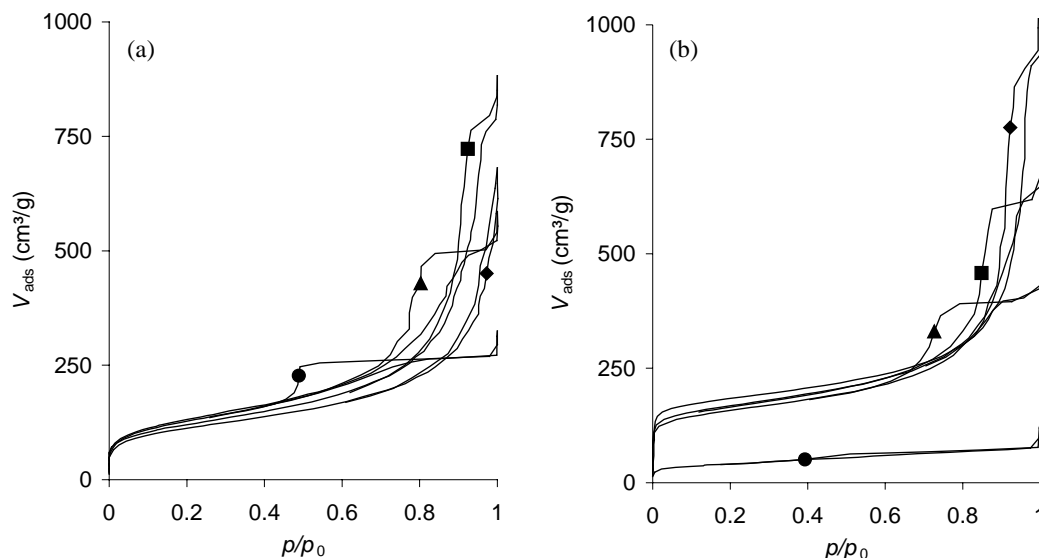


Fig. 8.2. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour la série chargée en nickel (a) après séchage et (b) après pyrolyse : (◆) Ni-6.00; (■) Ni-6.55; (▲) Ni-6.75; (●) Ni-7.00. Les isothermes de l'échantillon Ni-6.25, situées entre celles de Ni-6.00 et Ni-6.55 dans les deux cas, ont été omises pour des raisons de lisibilité.

Après pyrolyse, la série 'Ni' contient essentiellement du carbone, du nickel et des traces de carbonate de sodium. Le sodium provient du NaOH ayant servi à l'ajustement du pH. La spectroscopie infrarouge ne détecte plus les liaisons C-H, C-O ou O-H après pyrolyse à  $800^\circ\text{C}$  sous azote, exactement comme dans le cas de matériaux non chargés en métal. Lorsque le pH n'est pas trop élevé, l'effet de la pyrolyse est d'augmenter le volume microporeux (augmentation du volume adsorbé à basse pression relative) et de diminuer légèrement la taille des pores (hystérésis déplacée vers des valeurs de pression relative,  $p/p_0$ , plus faibles). Au contraire, pour des pH plus élevés ( $\geq 7.00$ ), le volume de gaz adsorbé diminue brusquement, le matériau devenant non poreux. À nouveau, ces résultats sont identiques à ceux obtenus pour des échantillons de carbone pur (chapitre 1; [2]), excepté que l'intervalle de pH menant à une texture micro-mésoporeuse est décalé vers des valeurs plus élevées. En d'autres termes, pour le même pH initial, le volume poreux total est plus élevé lorsque de l'acétate de nickel est ajouté à la solution de précurseurs. La diffraction des rayons X montre que le nickel est à l'état réduit après pyrolyse, et que les particules métalliques sont de diamètre plutôt élevé (entre 15 et 25 nm).

Tableau 8.1. Texture des échantillons chargés en Ni, Fe et Pd

(a) après séchage					(b) après pyrolyse					pH
Échantillon	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{DUB}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_v$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\rho_{\text{bulk}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Échantillon	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{DUB}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_v$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\rho_{\text{bulk}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	
	$\pm 5$	$\pm 0.01$	$\pm 0.05$	$\pm 0.02$		$\pm 5$	$\pm 0.01$	$\pm 0.05$	$\pm 0.02$	$\pm 0.05$
Ni-6.00	415	0.19	1.4 <sup>a</sup>	0.50	Ni-6.00p	680	0.29	1.40	0.55	6.00
Ni-6.25	440	0.20	1.35	0.52	Ni-6.25p	705	0.30	1.25	0.65	6.25
Ni-6.55	425	0.19	1.15	0.59	Ni-6.55p	605	0.27	1.00	0.72	6.55
Ni-6.75	475	0.21	0.85	0.69	Ni-6.75p	565	0.25	0.65	0.85	6.75
Ni-7.00	465	0.21	0.45	0.95	Ni-7.00p	145	0.07	0.15	1.60	7.00
Fe-4.50	310	0.13	1.2 <sup>a</sup>	0.50	Fe-4.50p	575	0.25	1.4 <sup>a</sup>	0.56	4.50
Fe-4.75	325	0.14	1.05	0.56	Fe-4.75p	545	0.24	1.05	0.67	4.75
Fe-5.00	350	0.16	1.00	0.64	Fe-5.00p	520	0.22	0.80	0.79	5.00
Fe-5.25	360	0.16	0.70	0.74	Fe-5.25p	475	0.20	0.55	0.92	5.25
Fe-5.50	410	0.19	0.55	0.82	Fe-5.50p	425	0.18	0.45	1.08	5.50
Fe-5.80	350	0.15	0.50	0.83	Fe-5.80p	355	0.15	0.40	1.19	5.80
Pd-5.55	280	0.13	2.1 <sup>a</sup>	0.36	Pd-5.55p	605	0.26	2.1 <sup>a</sup>	0.42	5.55
Pd-6.05	395	0.18	1.7 <sup>a</sup>	0.43	Pd-6.05p	565	0.25	1.6 <sup>a</sup>	0.53	6.05
Pd-6.65	400	0.18	1.30	0.51	Pd-6.65p	545	0.24	1.10	0.67	6.65
Pd-7.00	475	0.21	0.85	0.67	Pd-7.00p	510	0.22	0.65	0.95	7.00
Pd-7.50	325	0.15	0.25	1.07	Pd-7.50p	< 40	<0.01	< 0.1	1.55	7.50

Note : -<sup>a</sup>  $\pm 0.1$  : échantillons macroporeux dont le volume poreux total a été déduit par combinaison de l'adsorption d'azote et de la porosimétrie au mercure.

Le Tableau 8.1 regroupe les résultats quantitatifs de l'adsorption d'azote et de la porosimétrie au mercure avant et après pyrolyse pour les trois séries ('Ni', 'Fe' et 'Pd'). La masse spécifique globale,  $\rho_{\text{bulk}}$ , est également mentionnée. La masse spécifique apparente,  $\rho_s$ , est quasiment constante pour tous les échantillons secs ( $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ ), et pour tous les échantillons pyrolysés ( $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ ), à l'exception de Ni-7.00p et Pd-7.50p (respectivement  $1.9$  et  $1.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ , ce qui suggère l'existence d'une porosité non accessible). La teneur massique en métal a été recalculée en supposant que la totalité du métal se trouve dans la matrice carbonée. Le bilan de matière montre qu'une partie du carbone est éliminé à la pyrolyse, mais la quantité perdue est presque la même dans tous les échantillons (entre 17 et 20%), quel que soit le métal introduit, et quelle que soit la texture. La perte de masse n'a en outre pas varié par rapport aux échantillons synthétisés sans métal. La teneur réelle en métal après pyrolyse est donc comprise entre 1.1 et 1.2% au lieu de 1.0% (valeur théorique sans perte de carbone).

Bien que les tendances soient les mêmes, certaines différences entre ces trois séries doivent être soulignées. Tout d'abord, l'intervalle de pH permettant d'obtenir des carbones micro-mésoporeux après séchage et pyrolyse peut différer d'une série à l'autre. Alors que les échantillons chargés en Ni (sans complexant) et Pd (avec du DTPA comme complexant) sont micro-mésoporeux pour des valeurs de pH comprises entre 6.00 et 7.00, le pH doit être fixé entre 4.50 et 6.00 pour des matériaux contenant du Fe (avec HEDTA) synthétisés dans des conditions semblables. Des intervalles de pH différents ont pu être déterminés pour d'autres couples métal-complexant : par exemple, de l'acétate de cuivre solubilisé par de l'HEDTA conduit à des carbones micro-mésoporeux lorsque le pH est choisi entre 4.00 et 5.25, toutes les autres conditions restant identiques à celles décrites ci-dessus.

À mesure que le pH augmente, la surface spécifique,  $S_{\text{BET}}$ , et, en parallèle, le volume des micropores,  $V_{\text{DUB}}$ , obtenus pour les matériaux secs augmentent, passent par un maximum, puis diminuent dans chaque série. Ce comportement est moins marqué pour la série 'Ni' :  $S_{\text{BET}}$  peut être considéré comme constant pour les échantillons Ni-6.00 à Ni-6.55. De plus,  $S_{\text{BET}}$  est globalement plus élevé dans le cas de la série au nickel : la surface spécifique est comprise entre 405 et 475  $\text{m}^2/\text{g}$ , tandis que la valeur de ce paramètre varie de 280 à 410  $\text{m}^2/\text{g}$  pour les séries 'Fe' et 'Pd' (à l'exception de Pd-7.00 : 475  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Le volume poreux total,  $V_v$ , diminue lorsque le pH augmente dans chaque série. Parallèlement, la masse spécifique globale,  $\rho_{\text{bulk}}$ , augmente.

Dans le cas des échantillons pyrolysés, seule la série 'Ni' présente un maximum de surface spécifique (Ni-6.25p : 705  $\text{m}^2/\text{g}$ );  $S_{\text{BET}}$  diminue monotonément à mesure que le pH initial de la solution de précurseurs augmente pour les deux autres séries. À nouveau, la surface spécifique et le volume microporeux sont plus élevés pour la série contenant du nickel (600-700  $\text{m}^2/\text{g}$  contre 500-600  $\text{m}^2/\text{g}$  pour les séries 'Fe' et 'Pd') lorsque le pH choisi n'est pas trop élevé. Pour des pH supérieurs à une valeur critique, la texture poreuse s'effondre complètement et le matériau devient non poreux. Comme déjà observé dans le cas des échantillons de carbone pur (chapitre 1), l'effet de la pyrolyse est d'augmenter la surface spécifique par formation de nouveaux micropores dans les nodules de carbone et de diminuer légèrement le volume des mésopores et des macropores. La diminution de volume est surtout marquée pour les solides mésoporeux. Dans le cas des échantillons macroporeux (Ni-6.00, Fe-4.50, Pd-5.55 et Pd-6.05), cette diminution du volume des macropores n'est pas suffisamment prononcée pour compenser le développement des micropores, ce qui explique la légère augmentation du volume poreux total observée, lors de la pyrolyse, pour les échantillons macroporeux.

Des résultats très similaires ont été obtenus pour des échantillons chargés avec d'autres métaux (Cu, Mn, Pt ou Ni avec HEDTA ou DTPA). Dans chaque cas, il est possible de définir un intervalle de pH conduisant à des matériaux micro-mésoporeux après séchage et pyrolyse, mais les limites de cet intervalle peuvent être très différentes selon le couple métal-complexant. Cet intervalle de pH est toujours assez étroit, mais semble s'élargir légèrement lorsqu'un complexant est ajouté ( $\Delta\text{pH} = 1.5$  à 2 au lieu de 1). Lorsque le pH est choisi sous la limite inférieure, le matériau obtenu est micro-macroporeux et tend à perdre sa résistance mécanique : le carbone obtenu devient friable. Lorsque le pH est fixé au-delà de la limite supérieure, le matériau carboné est non poreux. Entre ces deux extrêmes, la texture du carbone peut être ajustée à volonté.

La Fig. 8.3 montre les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des séries 'C' (complexant sans métal) et 'M' (sels de métaux variés et HEDTA) après séchage et pyrolyse. Les données texturales correspondantes sont regroupées au Tableau 8.2. Comme tous les échantillons sont micro-mésoporeux et ne contiennent pas de macropores, le volume des mésopores,  $V_{\text{mésop}}$ , est défini comme  $V_v - V_{\text{DUB}}$ ,  $V_v$  et  $V_p$  étant égaux.

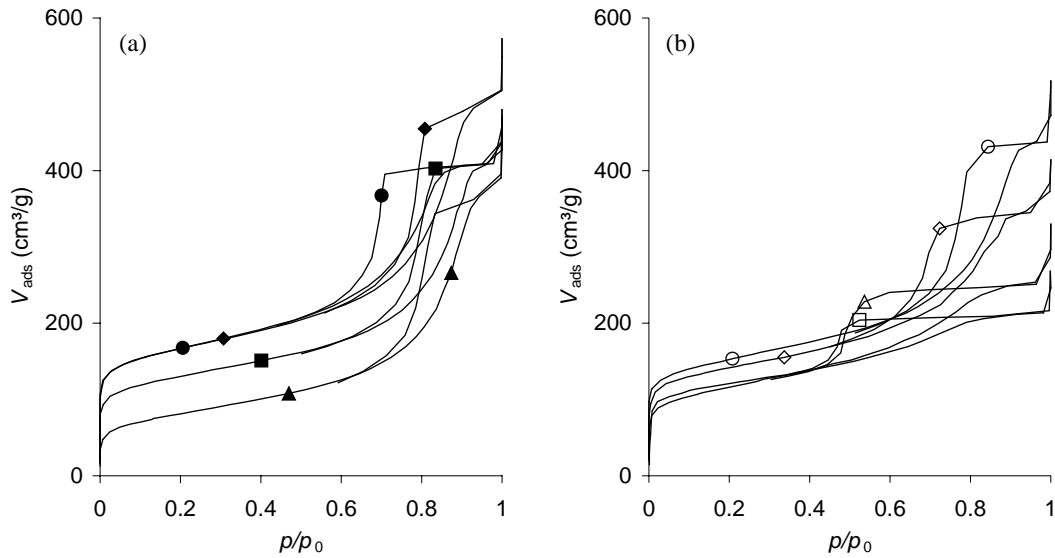


Fig. 8.3. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote après séchage et pyrolyse pour (a) la série 'C' et (b) la série 'M'. (◆) C-125; (■) C-41; (▲) C-31; (●) référence sans HEDTA :  $R/L = \infty$ ; (◇) M-Ni; (□) M-Cu; (△) M-Fe; (○) C-63 : échantillon sans métal mais contenant de l'HEDTA.

*N.B.* L'isotherme de l'échantillon C-63, omise à la Fig. 8.3a pour des raisons de lisibilité, est située entre C-125 et C-41. Cette isotherme est utilisée comme référence à la Fig. 8.3b (○). L'échantillon contenant du Mn est omis car l'isotherme est presque superposée à (◇) M-Ni.

Tableau 8.2. Paramètres texturaux des échantillons des séries 'C' et 'M' après pyrolyse

Échantillon	Métal	$R/L$ (-)	$L/M$ (-)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{DUB}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_v$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{més0}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
				$\pm 5$	$\pm 0.01$	$\pm 0.05^a$	$\pm 0.05$
Référence	-	$\infty$	-	610	0.27	0.66	0.40
C-125	-	125	-	605	0.26	0.75	0.50
C-63	-	63	-	555	0.24	0.70	0.45
C-41	-	41	-	470	0.21	0.65	0.45
C-31	-	31	-	290	0.13	0.60	0.45
M-Ni	Ni	61	1	515	0.22	0.55	0.35
M-Cu	Cu	61	1	440	0.19	0.35	0.15
M-Fe	Fe	61	1	420	0.18	0.40	0.20
M-Mn	Mn	61	1	510	0.22	0.65	0.25

Variables de synthèse maintenues constantes :  $R/F = 0.5$ ,  $D = 5.7$ ,  $\text{pH} = 6.00 (\pm 0.05)$ .

*Note* : <sup>a</sup> l'erreur est considérée comme égale à  $\pm 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$  car  $V_v = V_p$  dans tous les cas, et l'erreur sur  $V_p$  est estimée égale à  $\pm 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

La Fig. 8.3a montre que l'isotherme de référence (sans HEDTA :  $R/L = \infty$ ) est quasiment superposée à celle de l'échantillon C-125 pour  $p/p_0 < 0.6$ . La brusque augmentation du volume de gaz adsorbé à basse pression relative, caractéristique de la présence de micropores, est moins marquée pour les autres échantillons. Ce résultat indique que le volume des micropores diminue lorsque la quantité d'HEDTA ajoutée à la solution de précurseurs augmente.  $S_{\text{BET}}$  et  $V_{\text{DUB}}$  sont identiques pour l'échantillon de référence préparé sans HEDTA ( $S_{\text{BET}} = 610 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $V_{\text{DUB}} = 0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) et C-125 ( $S_{\text{BET}} = 605 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $V_{\text{DUB}} = 0.26$

cm<sup>3</sup>/g), mais diminue fortement pour les autres échantillons. Dans le cas du dernier échantillon de la série, C-31, le volume des micropores,  $V_{DUB}$ , et la surface spécifique,  $S_{BET}$ , diminuent respectivement jusqu'à 0.13 cm<sup>3</sup>/g et 290 m<sup>2</sup>/g, c'est-à-dire de moitié par rapport à la référence. Le volume des mésopores reste quasiment constant pour tous les échantillons de la série 'C' (de 0.45 à 0.50 cm<sup>3</sup>/g) et est très proche de celui de la référence (0.40 cm<sup>3</sup>/g). Néanmoins, on observe un léger décalage de la position de l'hystérésis vers des valeurs plus grandes de  $p/p_0$  lorsque de l'HEDTA est ajouté à la solution de précurseurs. Cette observation semble indiquer que la taille des mésopores est légèrement plus élevée. Il faut noter qu'aucune évolution n'est constatée dans la série 'C' seule, et que la différence de taille de mésopores par rapport à la référence pourrait être attribuée aux erreurs expérimentales lors de la synthèse. En effet, l'échantillon de référence a été préparé séparément.

Les échantillons de la série 'M' doivent être comparés à un échantillon ne contenant pas de sel de métal, mais bien la même quantité de complexant (HEDTA). Comme la valeur de  $R/L$  de l'échantillon C-63 est très proche de celle des échantillons de la série 'M', C-63 a été utilisé comme référence pour comparaison avec les matériaux de la série 'M' (Fig. 8.3b). La surface spécifique et le volume des micropores diminuent généralement par rapport à C-63 (Tableau 8.2 :  $S_{BET} = 555$  m<sup>2</sup>/g;  $V_{DUB} = 0.24$  cm<sup>3</sup>/g), mais la variation n'est pas la même pour tous les sels de métaux. Les modifications les plus importantes sont obtenues pour les échantillons M-Cu et M-Fe :  $S_{BET}$  diminue respectivement jusqu'à 420 et 440 m<sup>2</sup>/g. Des modifications apparaissent également dans le domaine des mésopores. En règle générale, le volume poreux total et le volume des mésopores sont plus petits dans le cas des matériaux préparés en présence de sels de métaux, mais la diminution du volume des mésopores dépend de la nature du sel de métal introduit dans la solution de précurseurs. À nouveau, c'est pour le fer et le cuivre que la différence par rapport à l'échantillon de référence est la plus marquée, ce qui s'accorde avec l'observation selon laquelle l'intervalle de pH conduisant aux matériaux de même texture est plus décalé par rapport aux échantillons de carbone pur pour ces deux métaux que pour les autres.

### 8.3.2 Microscopie électronique à transmission pour les échantillons synthétisés avec l'HEDTA ou le DTPA

Les Figs. 8.4a et 8.4b montrent les micrographies TEM de l'échantillon Pd-6.05 avant et après pyrolyse. Les textures du polymère sec (Fig. 8.4a) et du carbone correspondant (Fig. 8.4b) sont exactement les mêmes que celles observées dans le cas de matériaux préparés sans métal avant et après pyrolyse (chapitre 1). Il y a très peu de différences entre les textures observées après séchage et après pyrolyse malgré une perte de masse importante pendant le traitement thermique (35 à 45%). Comme précédemment [2], le matériau sec ou pyrolysé est constitué de nodules plus ou moins sphériques fortement interconnectés. Un agrandissement d'une zone particulière de la Fig. 8.4b montre que le matériau est en fait très continu (Fig. 8.5). Bien qu'il ne soit pas facile de définir les limites d'un nodule, il semble que la taille de ceux-ci augmente légèrement à la pyrolyse (de 30 à 40 nm), et ils semblent aussi plus interconnectés.



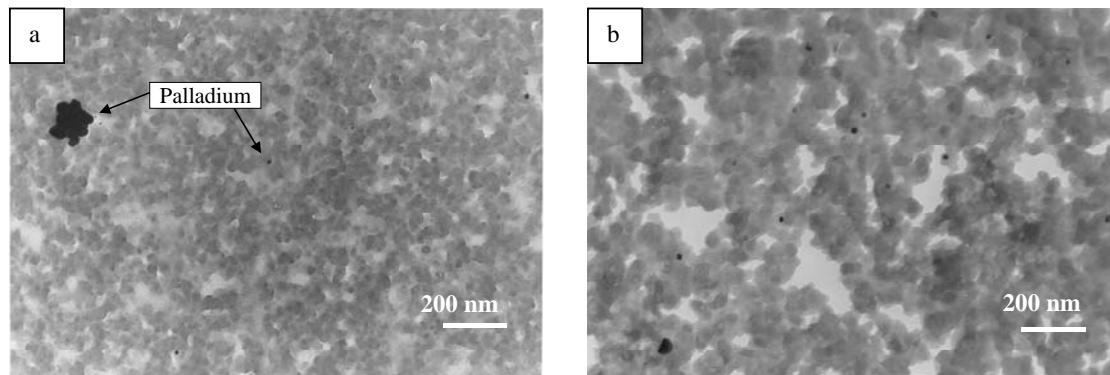


Fig. 8.4. Microscopie électronique à transmission. Échantillon chargé en Pd (Pd-6.05) (a) après séchage et (b) après pyrolyse.

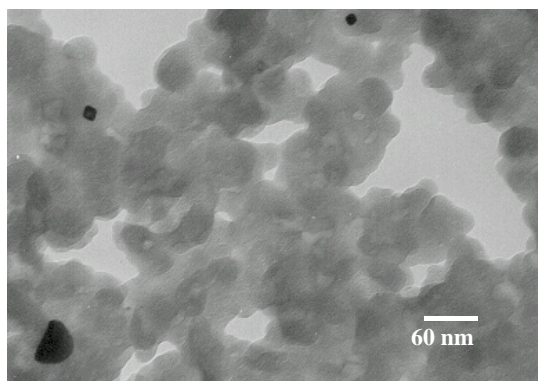


Fig. 8.5. Microscopie électronique à transmission. Échantillon Pd-6.05 après pyrolyse. Détail.

La Fig. 8.4a montre que les particules de métal (en noir) sont au moins partiellement formées après synthèse et séchage. Leur taille est généralement de 15 à 30 nm, mais des particules plus grosses constituées d'agrégats peuvent également apparaître (Fig. 8.4a). La taille des particules métalliques ne change pas après pyrolyse à 800°C sous azote. Étant donné la taille des particules de métal et de polymère (ou de carbone), les particules métalliques sont vraisemblablement situées à l'extérieur du réseau polymérique. De plus, la diffraction des rayons X montre que la taille moyenne des particules de métal obtenue par la loi de Scherrer [13] reste approximativement identique avant et après pyrolyse, ce qui suggère que les particules métalliques sont trop grosses pour migrer et subir un frittage pendant la pyrolyse. Les mêmes résultats sont obtenus avec tous les métaux solubilisés avec de l'HEDTA ou du DTPA : les particules métalliques apparaissent dès la fin du séchage, ont entre 15 et 30 nm de diamètre, et aucune modification n'est constatée à la pyrolyse.

### 8.3.3 Échantillons préparés en présence de propyléthylènediamine

Comme les résultats concernant l'analyse de la texture poreuse des échantillons sont tout à fait similaires à ceux observés pour les autres complexants, ils ne seront pas présentés. En résumé, quel que soit le métal introduit, l'intervalle de pH permettant d'obtenir des matériaux micro-mésoporeux existe, et ses limites dépendent du couple métal-PED. L'introduction de propyléthylènediamine tend également à diminuer la surface spécifique, mais moins

cependant que dans le cas de l'HEDTA. La taille des particules de métal après pyrolyse est à nouveau de 15 à 30 nm selon le métal. Par contre, après le séchage, les résultats diffèrent de ceux obtenus avec l'HEDTA et le DTPA.

La Fig. 8.6 montre les résultats de diffraction des rayons X obtenus après séchage et après pyrolyse pour les couples Ni-PED, Cu-PED et Pd-PED. Les droites verticales noires (traits pleins ou pointillés) représentent les principaux pics du Pd, du Ni et du Cu présents dans l'intervalle  $30^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ . Après séchage, aucun pic correspondant au métal n'est visible pour Ni-PED et Pd-PED. Le petit pic aux alentours de  $54^\circ$  est attribué au carbonate de sodium. Des particules métalliques ne sont donc pas formées dès la fin du séchage pour ces échantillons. Par contre, la pyrolyse fait apparaître des pics très intenses correspondant aux métaux. La largeur à mi-hauteur des pics permet de calculer la taille des particules, qui est bien de l'ordre de 20 à 30 nm. La microscopie électronique à transmission montre le même processus : les particules métalliques ne sont pas visibles avant pyrolyse, mais le traitement thermique fait apparaître des particules de diamètre compris entre 15 et 30 nm environ. Dans le cas de Cu-PED, les particules métalliques sont détectées dès l'étape de séchage. Après pyrolyse, l'intensité et la largeur du pic de diffraction correspondant au cuivre augmentent. La pyrolyse augmente donc le nombre et la taille des particules métalliques.

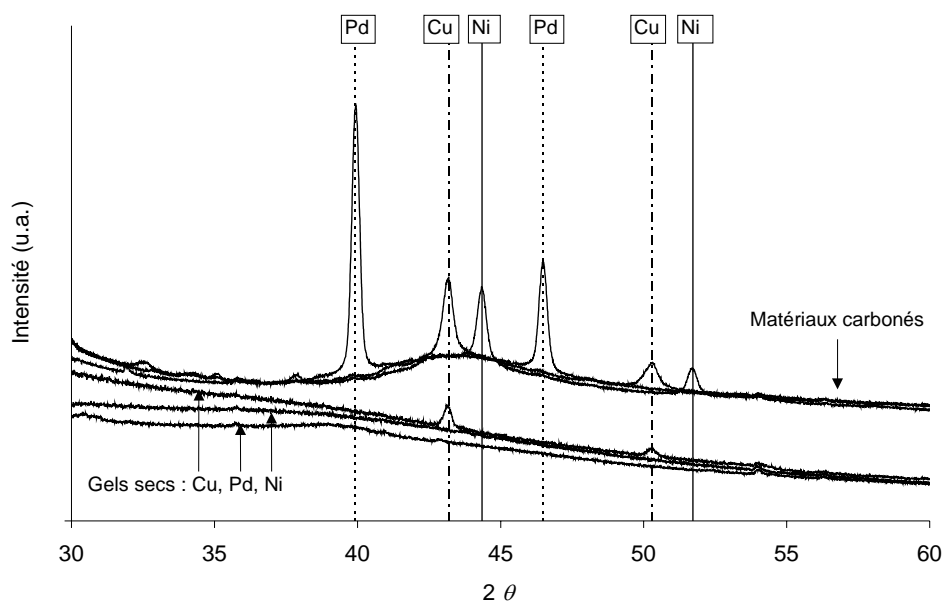


Fig. 8.6. Diffraction des rayons X pour les échantillons synthétisés en utilisant la propyléthylènediamine (PED) comme complexant.

## 8.4 DISCUSSION

Il a été établi précédemment que le mécanisme de polymérisation du résorcinol avec le formaldéhyde inclut deux étapes (chapitre 1) : (i) la formation de dérivés hydroxyméthylés par substitution électrophile, soit via l'anion résorcinolate (à pH élevé), soit via le formaldéhyde protoné (à bas pH); (ii) la condensation des dérivés hydroxyméthylés et la

croissance des clusters, soit via les additions de Michael (pH élevé), soit via la condensation directe des dérivés hydroxyméthylés avec le résorcinol, catalysée par  $\text{H}_3\text{O}^+$  (à bas pH). Ces deux étapes distinctes expliquent que la texture finale du polymère, et donc du carbone, dépend du pH initial de la solution. Dans les deux cas, à pH bas ou élevé, la concentration des espèces actives et la vitesse de condensation est déterminée par la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la solution, et le rapport des deux vitesses (substitution électrophile et condensation) détermine le taux de branchement des clusters, leur nombre, leur vitesse de croissance, et donc leur taille finale et leur degré d'interconnexion. Dans les intervalles de pH étudiés ici, le polymère obtenu a une structure très continue, ce qui permet de supposer que la formation des clusters est probablement suivie d'une séparation de phase (décomposition spinodale) [14]. Le système composé de clusters en croissance dissous dans l'eau devient subitement instable et se sépare en deux phases distinctes, le solvant d'une part et le polymère d'autre part. Le processus de séparation de phase dépend certainement du degré de branchement des clusters de polymère [14]. De plus, le pH de la solution diminue pendant la gélification (chapitre 1). Lorsque l'on effectue la réaction à température ambiante, on constate une variation de deux à trois unités de pH entre la mise en contact des réactifs et la gélification. Comme la constante d'acidité du résorcinol et celles des dérivés hydroxyméthylés sont presque identiques (résorcinol :  $\text{pK}_{\text{a}1} = 9.81$ ; hydroxyméthylphénols :  $\text{pK}_{\text{a}1} = 9.3$  à  $9.8$ ), cette variation de pH ne peut s'expliquer que par des interactions locales entre les groupements  $-\text{OH}$  (ou des interactions  $-\text{OH}/-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ) dans les chaînes en croissance rendant les protons plus labiles et le polymère en formation plus acide que les précurseurs. Cette modification du pH en cours de réaction affecte les vitesses d'addition et de condensation.

Dans le cas des matériaux chargés en métal, l'analyse de la texture du polymère sec et du carbone montre que le contrôle de la texture par ajustement du pH de départ de la solution de précurseurs n'est pas empêchée par l'introduction d'un sel de métal et/ou d'un complexant. Les images de microscopie électronique à transmission suggèrent que la structure globale du polymère et du carbone obtenu après pyrolyse est toujours composée de nanoparticules fortement interconnectées. Dans chaque cas (sel de métal seul, ou métal stabilisé par un agent complexant), il est possible de définir un intervalle de pH menant à des matériaux carbonés micro-mésoporeux. Cependant, cet intervalle de pH dépend du couple sel de métal-complexant. L'introduction d'un sel comme  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ne modifie que légèrement l'intervalle de pH par rapport aux matériaux carbonés purs (pH = 5.50 – 6.25) : les matériaux micro-mésoporeux sont obtenus pour des valeurs de pH choisies entre 6.00 et 7.00. La modification est plus marquée dans d'autres cas : l'intervalle 'micro-mésoporeux' se situe entre 4.50 et 6.00 pour le couple Fe-HEDTA.

Le décalage de l'intervalle de pH pourrait s'expliquer par l'effet tampon provoqué par les ions acétate, en équilibre avec l'acide acétique, et lorsqu'il est présent, par l'agent complexant. Lorsque l'on n'ajoute ni sel de métal, ni complexant à la solution, le pH de celle-ci diminue pendant la polymérisation, et cette diminution ne peut être contrecarrée par aucun couple acide-base. Mais lorsque de l'acétate de métal et, le cas échéant, un complexe comme l'HEDTA sont ajoutés à la solution, plusieurs équilibres acide-base s'établissent. La Fig. 8.7a montre que, à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sont tous deux présents en solution aqueuse pour des valeurs de pH inférieures à 7. Dans le cas de l'HEDTA, qui est un triacide, les espèces majoritaires pour un pH compris entre 4 et 7 sont les ions mono- et bidéprotonés (Fig. 8.7b). Lorsqu'ils sont ajoutés à la solution de précurseurs, les ions acétate et l'HEDTA peuvent tous deux jouer le rôle de tampon via les équilibres acide-base entre les différentes espèces. Comme le pH ne peut plus évoluer librement pendant la polymérisation, la texture

finale des matériaux, qui dépend de la séparation de phase, elle-même tributaire du degré de branchement des clusters, est modifiée. L'effet tampon de l'HEDTA inhibe probablement le processus de condensation, ce qui pourrait expliquer les modifications de texture à l'échelle des micropores. L'effet des ions acétate semble néanmoins moins marqué. Dans le cas du DTPA, qui est un penta-acide, les ions tridéprotonés représentent plus de 90% des espèces présentes entre  $\text{pH} = 5.5$  et  $\text{pH} = 7.3$ , ce qui limite l'effet tampon. Cela pourrait expliquer pourquoi les échantillons Pd-DTPA présentent des textures micro-mésoporeuses dans le même intervalle de pH que les carbones purs. Il faut néanmoins noter que les courbes de distribution des espèces ont été établies à  $25^\circ\text{C}$ , et que la polymérisation a lieu à  $85^\circ\text{C}$  : les courbes réelles sont donc certainement un peu différentes, de même que la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  étant donné la variation de la constante de dissociation de l'eau avec la température. On doit s'attendre à des modifications de la texture poreuse si d'autres complexants ou contre-ions étaient utilisés pour le même procédé de synthèse. L'intervalle de pH permettant d'obtenir des matériaux micro-mésoporeux doit donc être redéfini pour chaque couple complexant-sel de métal.

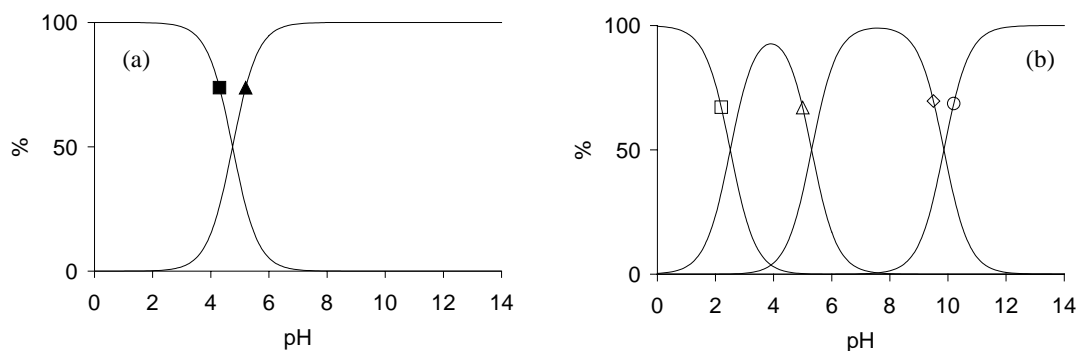


Fig. 8.7. (a) Courbes de distribution théorique des espèces en solution pour l'acide acétique en fonction du pH à  $25^\circ\text{C}$ . (■)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; (▲)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . (b) Courbes de distribution des espèces en solution pour l'HEDTA en fonction du pH à  $25^\circ\text{C}$ . (□)  $\text{HEDTA} = \text{H}_3\text{Y}$ ; (△)  $\text{H}_2\text{Y}^-$ ; (◇)  $\text{HY}^{2-}$ ; (○)  $\text{Y}^{3-}$ .

L'effet de la nature du métal n'est pas facile à expliquer. La variation de texture peut provenir d'une différence de diamètre ou de structure du complexe métallique, la charge étant identique pour tous les ions métalliques utilisés dans cette étude. Les propriétés de la solution et la décomposition de phase pourraient être légèrement modifiées par la présence de ces espèces chargées, et la séparation de phase pourrait survenir à des moments différents selon le complexe, ce qui conduirait à une modification de la taille des nodules de polymère. Le processus de décantation pourrait également être affecté par les interactions entre le polymère en croissance et les espèces chargées. Ceci n'est qu'une tentative d'explication; aucune expérience supplémentaire n'a été effectuée afin de décrire précisément l'influence des ions sur le processus de séparation de phase.

Il faut noter que, lorsque l'HEDTA et un cation métallique sont tous deux présents, leur influence n'est pas la même que lorsqu'ils sont ajoutés séparément. Lorsque  $\text{Ni}^{2+}$  et de l'HEDTA sont ajoutés simultanément à la solution de précurseurs, ils forment un complexe dont les propriétés sont différentes de celles de  $\text{Ni}^{2+}$  et de l'HEDTA seuls :  $\text{Ni}^{2+}$  n'est plus présent en tant que tel. Il n'est donc pas pertinent de comparer directement des échantillons de la série 'Ni' avec l'échantillon contenant de l'acétate de nickel et de l'HEDTA dans la

série 'M' (M-Ni). En effet, l'échantillon Ni-6.00 présente un volume poreux  $V_v = 1.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ . L'échantillon M-Ni, préparé à pH = 6.00 avec la même quantité d'acétate de nickel mais en présence d'HEDTA, est moins poreux :  $V_v = 0.55 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Le volume des mésopores est fortement réduit (de  $1.21 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour Ni-6.00 à  $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour M-Ni). Comme l'effet de l'HEDTA est de diminuer le volume des micropores (Fig. 8.3a), cette différence à l'échelle des mésopores ne peut être attribuée à la présence de l'HEDTA. L'effet tampon de l'HEDTA ne semble pas affecté par la présence de cations métalliques : la microporosité ne change pas beaucoup en fonction de la nature du métal dans la série 'M' (Fig. 8.3b), mais le volume des micropores des échantillons de la série 'M' est toujours moins élevé que dans le cas de l'échantillon obtenu sans complexant ni sel de métal (Référence, Tableau 8.2). Ce résultat est bien en accord avec ceux obtenus pour la série 'C', puisque la série 'M' contient elle-aussi de l'HEDTA. Le complexant conserve donc ses propriétés vis-à-vis de la texture poreuse lorsqu'un complexe est formé, bien que les propriétés du cation métallique soient fortement modifiées. Ceci est probablement dû au fait que le complexe HEDTA-métal demeure disponible pour les équilibres acide-base tandis que  $\text{Ni}^{2+}$  se trouve complètement caché à l'intérieur du complexe. Néanmoins, les propriétés du complexe métal-HEDTA dépendent de la nature du cation métallique, comme indiqué par la Fig. 8.3b.

Les images de microscopie électronique à transmission obtenues pour les échantillons préparés avec de l'HEDTA et du DTPA (Figs. 8.4 et 8.5) montrent que les particules de métal sont de taille plutôt élevée (15 nm de diamètre et plus), et que ces particules sont de toute évidence situées à l'extérieur du réseau de polymère ou de carbone. Cette observation suggère que les ions métalliques ou les complexes de métaux sont rejetés à l'extérieur de la phase organique pendant la polymérisation et le processus de séparation de phase. Les ions métalliques et les complexes de métaux sont probablement beaucoup plus solubles dans la phase aqueuse que dans la phase organique formée par les clusters de polymère. Des études précédentes ont montré que le résorcinol est le premier monomère à être complètement consommé [15], et qu'une partie du formaldéhyde est éliminée au séchage. Étant donné sa grande solubilité dans l'eau, du formaldéhyde est toujours présent dans la phase aqueuse et est donc disponible pour réduire localement les ions métalliques à la température de polymérisation ( $85^\circ\text{C}$ ). De manière générale, les ions métalliques, complexés ou non, ne restent pas à l'état oxydé, mais sont réduits avant la fin de la réaction de polymérisation. En effet, les particules métalliques sont visibles après séchage, sans qu'un traitement de réduction supplémentaire ne soit nécessaire. Même lorsque de l'HEDTA ou du DTPA sont ajoutés, le complexe de métal n'est pas suffisamment stable dans les conditions de polymérisation et, en présence de formaldéhyde, les ions sont réduits à l'état métallique. Bien que cet effet soit tempéré par l'effet tampon du complexant, le pH diminue tout de même pendant la polymérisation, ce qui conduit à une diminution des constantes de stabilité des complexes. La température joue aussi probablement un rôle, une augmentation de celle-ci favorisant la réduction des métaux. Cependant, diminuer la température ne résout pas le problème : l'augmentation du temps de gélification résultant permet la précipitation du métal avant la fin de la polymérisation.

Le seul complexant qui semble suffisamment stable pour résister pendant toute la durée de la polymérisation est la propyléthylènediamine. Lorsque ce complexant est utilisé en combinaison avec les acétates de nickel ou de palladium, aucune particule métallique n'est visible après séchage, et le métal se trouve certainement encore sous forme complexée. Cependant, la pyrolyse fait apparaître des particules métalliques de 20-30 nm de diamètre. La pyrolyse induit donc la destruction du complexe, la réduction du métal, mais également le frittage de ce dernier. Les complexes métal-PED sont sans doute plus solubles dans l'eau

que dans la phase organique, et se retrouvent à nouveau rejetés à l'extérieur de la phase organique qui va former les nodules de polymère, puis de carbone. Le métal est donc localisé à la surface des nodules de polymère après séchage, est libre de migrer et peut subir un frittage pendant la pyrolyse. Dans le cas du cuivre, le complexe n'est pas complètement stable et une partie du métal se trouve sous forme réduite après séchage.

Il n'a pas été possible, quel que soit le métal, de conserver des particules de petite taille après pyrolyse, et comme une température de 800°C au moins est absolument nécessaire à l'obtention d'un matériau carboné, le procédé de solubilisation ne permet pas d'obtenir des particules métalliques bien dispersées. Les seuls contre-exemples notés dans la littérature concernent le molybdène et le chrome : Maldonado-Hòdar *et al.* [8, 10] ont pu obtenir des particules de l'ordre de 4 nm de diamètre dispersées sur aérogel de carbone en ajoutant du nitrate de chrome ou de l'heptamolybdate d'ammonium à la solution de précurseurs, mais les métaux sont alors présents sous forme de mélanges d'oxydes.

## 8.5 CONCLUSIONS

La texture poreuse des échantillons obtenue après séchage sous vide et pyrolyse de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde est contrôlable via le pH initial de la solution de précurseurs [2]. Cette texture est toujours ajustable lorsqu'un sel de métal et un complexant sont introduits dans la solution. Des matériaux carbonés de texture contrôlée chargés en nickel, fer, palladium, cuivre et manganèse ont été synthétisés par dissolution d'acétates de métaux dans des solutions aqueuses résorcinol-formaldéhyde. L'HEDTA, le DTPA et la PED ont été utilisés pour stabiliser les cations métalliques et éviter leur précipitation. Dans chaque cas, il a été possible de définir un intervalle de pH permettant d'obtenir des carbones micro-mésoporeux. Les matériaux obtenus en fixant le pH à l'intérieur de cet intervalle présentent une surface spécifique de l'ordre de 400 à 700 m<sup>2</sup>/g et un volume poreux compris entre 0.3 et 2.1 cm<sup>3</sup>/g. Lorsque le pH est plus petit que la limite inférieure, l'échantillon est un matériau micro-macroporeux dont la résistance mécanique diminue à mesure que le pH décroît. Lorsque le pH excède la limite supérieure, le carbone obtenu est non poreux. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus pour des matériaux ne contenant ni métal, ni complexant, mais l'intervalle de pH menant aux matériaux micro-mésoporeux dépend du couple complexant-sel de métal. La présence de complexant affecte principalement la microporosité (diminution de la surface spécifique), et le sel de métal modifie surtout la mésoporosité (diminution du volume des mésopores).

Lorsque l'HEDTA ou le DTPA sont utilisés comme complexants, ou lorsque le sel de métal est introduit sans complexant et reste en solution durant la polymérisation, le métal se trouve directement à l'état métallique après l'étape de séchage, sans que la réduction soit nécessaire. Cela indique que les complexes de métaux ne sont pas stables durant toute la durée de la polymérisation. Bien que les xérogels semblent homogènes, les métaux de transition sont réduits par le formaldéhyde et précipitent localement. Les particules de métal sont de grand diamètre (15 nm et plus), et la pyrolyse n'induit aucune modification de leur état. En revanche, la propyléthylènediamine (PED) conduit à des complexes de palladium et de nickel stables pendant toute la durée de la gélification : après séchage, aucune particule métallique n'est détectable par diffraction des rayons X ou microscopie électronique à transmission. Les complexes de cuivre avec la PED, par contre, ne restent pas stables jusqu'à la fin de la réaction de polymérisation : les pics de diffraction des rayons X

correspondant au cuivre sont visibles dès la fin de l'étape de séchage. Après pyrolyse, tous les métaux se trouvent sous la forme de particules métalliques de 15 nm de diamètre et plus.

Cette étude montre que maintenir un métal sous forme de complexe dans la solution de précurseurs jusqu'à la fin de la polymérisation est difficile à cause de la présence du formaldéhyde, qui est un réducteur, même lorsque les constantes de complexation renseignées dans la littérature sont élevées. De plus, même s'il est possible de maintenir le métal sous forme complexée, la pyrolyse conduit au frittage du métal. La grande solubilité des sels de métaux ou des complexes dans la phase aqueuse conduit au rejet de ces espèces en dehors de la phase organique, et le métal se trouve finalement localisé à l'extérieur des nodules de carbone, dans la méso- ou la macroporosité, et est libre de migrer lors de la pyrolyse. Une voie possible d'amélioration de la dispersion du métal serait peut-être d'utiliser un complexant qui puisse s'intégrer dans le réseau polymérique en réagissant avec les chaînes en croissance pour s'y greffer. Ce procédé, appelé 'cogélification' a été utilisé avec succès dans le cas des catalyseurs métalliques supportés sur silice [15-17], et fait l'objet du chapitre 9.

## RÉFÉRENCES

- [1] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar. Carbon aerogels for catalysis applications: an overview. *Carbon* 43 (2005) 455.
- [2] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon* 42 (2004) 619.
- [3] N. Job, B. Heinrichs, F. Ferauche, F. Noville, J. Marien, J.-P. Pirard. Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on Pd-Ag catalysts supported on tailored texture carbon xerogels. *Catal. Today* 102-103 (2005) 234.
- [4] C. Lin, J.A. Ritter, B.N. Popov. Development of carbon-metal oxide supercapacitors from sol-gel derived carbon-ruthenium xerogels. *J. Electrochem. Soc.* 149 (1999) 3155.
- [5] N. Yoshizawa, H. Hatori, Y. Soneda, Y. Hanzawa, K. Kaneko, M.S. Dresselhaus. Structure and electrochemical properties of carbon aerogels polymerized in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$ . *J. Non-Cryst. Solids* 330 (2003) 99.
- [6] E. Bekyarova, K. Kaneko. Structure and physical properties of tailor-made Ce, Zr-doped carbon aerogels. *Adv. Mater.* 12 (2000) 1625.
- [7] F.J. Maldonado-Hódar, M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla. Synthesis and textural characterization of organic aerogels, transition-metal-containing aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon* 37 (1999) 1199.
- [8] F.J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-Garcia. Metal-carbon aerogels as catalysts and catalysts supports. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 1007.
- [9] F.J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, Y. Hanzawa, Y. Yamada. Catalytic graphitization of carbon aerogels by transition metals. *Langmuir* 16 (2000) 4367.
- [10] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, E. Rodríguez-Castellón. Group 6 metal oxide-carbon aerogels. Their synthesis, characterization and catalytic activity in the skeletal isomerization of 1-butene. *Appl. Catal. A* 183 (1999) 345.
- [11] A.J. Lecloux. Texture of catalysts. *In*: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis: Science and Technology*, vol. 2, Springer, Berlin, 1981, p. 171.
- [12] C. Alié, R. Pirard, A.J. Lecloux, J.-P. Pirard. Preparation of low density xerogels through additives to TEOS-based alcogels. *J. Non-Cryst. Solids* 246 (1999) 216.

- 
- [13] G. Bergeret, P. Gallezot. Particle size and dispersion measurement. *In*: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 439.
- [13] R.W. Pekala, D.W. Schaefer. Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling. *Macromolecules* 26 (1993) 5487.
- [14] R.W. Pekala. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3221.
- [15] P. Delhez, B. Heinrichs, J.-P. Pirard, J.-P. Schoebrechts. Process for the preparation of a catalyst and its use for the conversion of chloroalkanes into alkenes containing less chlorine. European Patent EP 0745426 A1 (1996), Brevet belge BE 1009400 A3 (1997), US Patent 6 072 096 (2000).
- [16] B. Heinrichs, P. Delhez, J.-P. Schoebrechts, J.-P. Pirard. Palladium–silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene. *J. Catal.* 172 (1997) 322.
- [17] S. Lambert, C. Cellier, P. Grange, J.-P. Pirard, B. Heinrichs. Synthesis of Pd/SiO<sub>2</sub>, Ag/SiO<sub>2</sub>, and Cu/SiO<sub>2</sub> cogelled xerogel catalysts: study of metal dispersion and catalytic activity. *J. Catal.* 221 (2004) 335.



## Chapitre 9

# Synthèse par cogélification de xérogels de carbone chargés en métaux de transition

---

Le chapitre précédent a montré que la simple solubilisation d'un sel de métal, éventuellement soutenue par l'ajout d'un complexant à la solution de précurseurs, ne conduit pas à l'obtention de particules métalliques bien dispersées sur le support carboné. En effet, bien qu'il soit possible dans certains cas de maintenir le métal sous forme complexée jusqu'à la fin de la polymérisation, la grande solubilité des sels ou des complexes dans l'eau, nécessaire à l'étape de solubilisation, a pour effet final d'empêcher le métal de se mêler à la phase organique : à la fin du séchage, le métal, déjà réduit ou non, est localisé à la surface des nodules de carbone, dans la méso- ou la macroporosité du xérogel organique. Le métal est donc tout à fait libre de migrer et subit un frittage lors de l'étape de pyrolyse qui doit avoir lieu à 800°C au moins. Une solution à ce problème pourrait consister à ancrer le métal au réseau polymérique en choisissant un complexant capable de réagir avec les chaînes de polymère et de s'insérer dans la phase organique. Le métal se trouverait alors enfermé dans le polymère, ce qui pourrait empêcher sa migration et son frittage lors de la pyrolyse. Ce procédé, appelé 'cogélification' a été utilisé précédemment avec succès pour la synthèse de catalyseurs métalliques supportés sur silice, mais n'a pas encore été étudié dans le cadre des carbones préparés par procédé sol-gel. Ce chapitre va répondre aux questions suivantes :

*Est-il possible de synthétiser des catalyseurs métalliques bien dispersés supportés sur xérogels de carbone par cogélification d'un complexe métallique avec le résorcinol et le formaldéhyde ? Ces catalyseurs sont-ils actifs ? Quelles sont leurs performances par rapport à un catalyseur semblable obtenu par imprégnation ?*

### RÉSUMÉ

Le procédé de cogélification, c'est-à-dire la copolymérisation d'un complexe de métal avec les monomères précurseurs du gel, a été utilisé pour la synthèse de gels organiques résorcinol-formaldéhyde. Le but de ce procédé est d'ancrer le métal au matériau précurseur du carbone de manière à ce que celui-ci ne fritte pas lors de la pyrolyse et reste suffisamment bien dispersé pour obtenir des catalyseurs métal/xérogel de carbone performants. Des gels contenant du cuivre, du nickel, du palladium ou du platine ont été préparés par cette technique. Après séchage et pyrolyse, seuls le palladium et le platine ont été obtenus sous la forme de nanoparticules métalliques insérées dans les nodules de carbone, et ce uniquement lorsque le complexant et les conditions de synthèse sont bien choisis. Ces particules métalliques de petite taille sont cependant inaccessibles, et les activités catalytiques observées sont très médiocres par rapport à celles obtenues pour des catalyseurs métal/xérogel de carbone préparés par imprégnation d'un support préexistant. Des

traitements d'oxydation du support ou de pyrolyse sous atmosphère réductrice ont été appliqués à ces matériaux en vue de libérer la surface des particules métalliques, mais aucun d'entre eux n'a permis une augmentation notable de la surface métallique accessible. Le procédé de cogélification, bien que séduisant dans son principe, n'est donc pas applicable aux gels organiques résorcinol-formaldéhyde en vue de la synthèse de catalyseurs métal/carbone performants.

## 9.1 INTRODUCTION

Des matériaux carbonés de surface spécifique et de volume poreux élevés peuvent être obtenus par séchage par évaporation du solvant et pyrolyse de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde. La texture poreuse des matériaux carbonés peut être finement contrôlée en ajustant le pH de la solution de précurseurs à une valeur adéquate [1-3]. Ainsi, des carbones micro-macroporeux, micro-mésoporeux, microporeux ou tout à fait non poreux peuvent être préparés, et la texture ajustée selon les besoins de l'application envisagée. En particulier, ces matériaux conviennent très bien comme support de catalyseur. Outre le fait qu'il est possible d'obtenir des particules métalliques très finement dispersées par imprégnation de ces matériaux avec une solution de sel de métal, le contrôle de la texture permet l'atténuation, voire l'élimination totale des limitations de transfert de matière souvent rencontrées dans les charbons actifs classiques, essentiellement microporeux (chapitre 7).

Afin de simplifier la procédure de fabrication de catalyseurs métalliques supportés sur carbone, il a été envisagé d'insérer directement le métal dans le polymère par dissolution d'un sel de métal et, lorsque c'est nécessaire, d'un complexant dans la solution de précurseurs (chapitre 8; [4-6]). Malgré l'ajout d'additifs, il est toujours possible de contrôler la texture des matériaux carbonés obtenus, comme dans le cas des carbones purs. Néanmoins, il est difficile de maintenir le métal sous forme d'ion ou de complexe pendant toute la durée de la réaction de gélification, et il arrive très souvent que, malgré les valeurs élevées des constantes de complexation relevées dans la littérature pour les couples complexant-métal sélectionnés, le métal précipite sous forme de cristallites d'assez grande taille (diamètre > 15 nm), localisées à la surface des nodules de carbone, c'est-à-dire dans la méso- ou la macroporosité du support. Le gel est macroscopiquement homogène, mais le fait que les particules métalliques soient observables dès la fin du séchage montre que la présence du formaldéhyde induit la réduction du métal avant la fin de la polymérisation.

De plus, même lorsque le complexe est suffisamment stable pour empêcher la précipitation locale du métal, celui-ci ne s'incorpore pas à la phase organique, probablement à cause de la plus grande solubilité du complexe en phase aqueuse. De ce fait, le complexe de métal est rejeté à l'extérieur de la phase organique et se trouve après séchage à la surface des nodules de carbone, et non à l'intérieur de ceux-ci. Cela conduit à la migration des atomes de métal et à leur frittage lors de la pyrolyse qui doit avoir lieu à 800°C minimum pour obtenir un carbone suffisamment pur. La taille des particules observées est alors supérieure à 15 nm, ce qui est trop élevé pour des applications en catalyse. Par comparaison, des particules de palladium ou d'alliage Pd-Ag de l'ordre de 3-4 nm, supportées sur xérogel de carbone, sont obtenues par le procédé classique d'imprégnation (chapitre 6; [7]). Avec le platine, il est possible de descendre en dessous de 2 nm de diamètre (chapitre 5).

Afin de remédier à ce problème, il a été envisagé d'ancrer le métal à la phase organique en croissance en utilisant un complexant du métal possédant également une fonction

chimique capable de polymériser avec le résorcinol et le formaldéhyde. Un tel complexant permettrait de greffer le métal au polymère de manière à l'inclure à l'intérieur même des nodules organiques. L'objectif est d'empêcher le frittage du métal lors de la pyrolyse de afin que les particules obtenues après traitement thermique soient les plus petites possible. Par ce procédé, appelé 'cogélification', il a notamment été possible d'obtenir des particules métalliques de quelques nm de diamètre emprisonnées à l'intérieur de particules de silice de 50 à 100 nm, et pourtant toujours accessibles, les particules de silice étant microporeuses [8-13]. Le but du travail présenté dans ce chapitre est d'appliquer la même méthode de synthèse aux gels résorcinol-formaldéhyde pour y disperser un métal de transition.

Des gels résorcinol-formaldéhyde contenant des métaux (Pd, Pt, Cu ou Ni) ont été synthétisés en utilisant différentes molécules comprenant un groupement phénol et une fonction complexante du métal choisi. Les gels obtenus, lorsqu'ils étaient homogènes, ont été caractérisés après séchage et après pyrolyse du point de vue de la texture poreuse (adsorption-désorption d'azote et porosimétrie au mercure) et de la taille des particules métalliques (diffraction des rayons X et microscopie électronique à transmission). L'accessibilité du palladium et du platine a été étudiée au moyen de la chimisorption du CO et via des tests catalytiques d'hydrodécholoration du 1,2-dichloroéthane. L'analyse thermogravimétrique, effectuée sous différentes atmosphères (air, azote, hydrogène), a été utilisée afin de déterminer si la présence du métal a une influence sur la dégradation du polymère à des températures comprises entre 400 et 800°C. Enfin, certains échantillons ont été soumis à des traitements d'oxydation sous air ou sous vapeur d'eau, ou de gazéification sous hydrogène, afin d'augmenter l'accessibilité du métal.

## 9.2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 9.2.1 Synthèse par cogélification de matériaux carbonés poreux contenant des métaux

Le premier problème à surmonter concerne la sélection de complexants des métaux de transition capables de s'insérer dans le polymère. Les molécules sélectionnées doivent idéalement comprendre une fonction phénol ou une fonction aldéhyde. Le chapitre précédent a montré que la propyléthylènediamine pouvait former avec certains métaux des complexes suffisamment stables pour éviter la précipitation prématurée du métal, et c'est vers ce type de fonction complexante que les recherches ont d'abord été orientées. On a envisagé, par exemple, l'utilisation du 5-[[2-aminoéthyl]amino]méthyl]benzène-1,3-diol (Fig. 9.1a) ou encore d'une éthylènediamine greffée à une chaîne se terminant par une fonction aldéhyde (Fig. 9.1b).

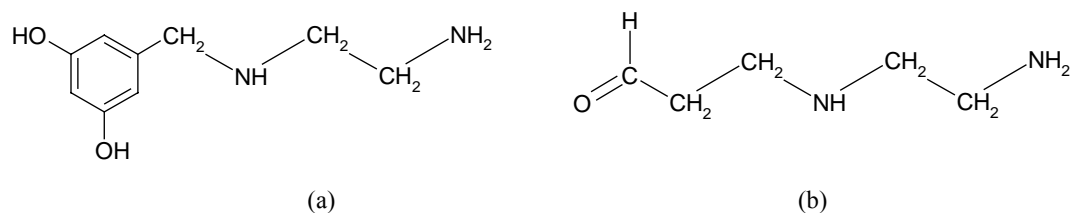


Fig. 9.1. Complexants recherchés pour la cogélification. (a) 5-[[2-aminoéthyl]amino]méthyl]benzène-1,3-diol (CAS 364367-06-6); (b) fonction aldéhyde couplée à une éthylènediamine.

Les aldéhydes couplés à une éthylènediamine n'existent pas dans les bases de données. L'éthylènediamine greffée à un phénol comme présenté à la Fig. 9.1a, quoique mentionnée dans les bases de données (n° CAS : 364367-06-6), n'est disponible chez aucun fournisseur. Les ressources commerciales sont plutôt limitées pour des molécules s'approchant de cette structure. La molécule la plus proche du 5-[[[(2-aminoéthyl)amino]méthyl]benzène-1,3-diol disponible commercialement est la N1-(2-aminoéthyl)-2-(4-hydroxyphényl)acétamide (Fig. 9.2a). Elle est en outre suffisamment soluble dans l'eau. Dans la suite de ce travail, cette molécule sera désignée par l'abréviation 'AHA'. Une autre structure approchante est la N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-éthylènediamine (Fig. 9.2b : abréviation 'HBED'), qui possède un groupement phénol à chaque extrémité. Ces deux molécules ont été utilisées pour tenter de complexer et ancrer des métaux dans le réseau polymérique résorcinol-formaldéhyde. D'autres molécules ont également été envisagées. La plus simple est finalement le 1,2,4-trihydroxybenzène (Fig. 9.2c : abréviation 'THB'), dont les deux -OH contigus sont susceptibles de complexer un métal de transition. Dans le cas du 2,3-aminophénol (abréviation 'AP' : Fig. 9.2d), ce sont les deux groupements amine qui pourraient faire office de ligands. Enfin, le groupement -CN du 4-hydroxybenzèneacétonitrile (Fig. 9.2e : abréviation 'HBC') pourrait aussi remplir cette fonction. Toutes ces molécules sont suffisamment solubles dans les solutions aqueuses résorcinol-formaldéhyde. Leurs constantes de complexation dans l'eau ne sont généralement pas disponibles pour les métaux testés, même dans l'eau pure, et leur sélection est motivée uniquement par le fait que leur structure possède à la fois un phénol et une fonction susceptible de complexer les métaux de transition.

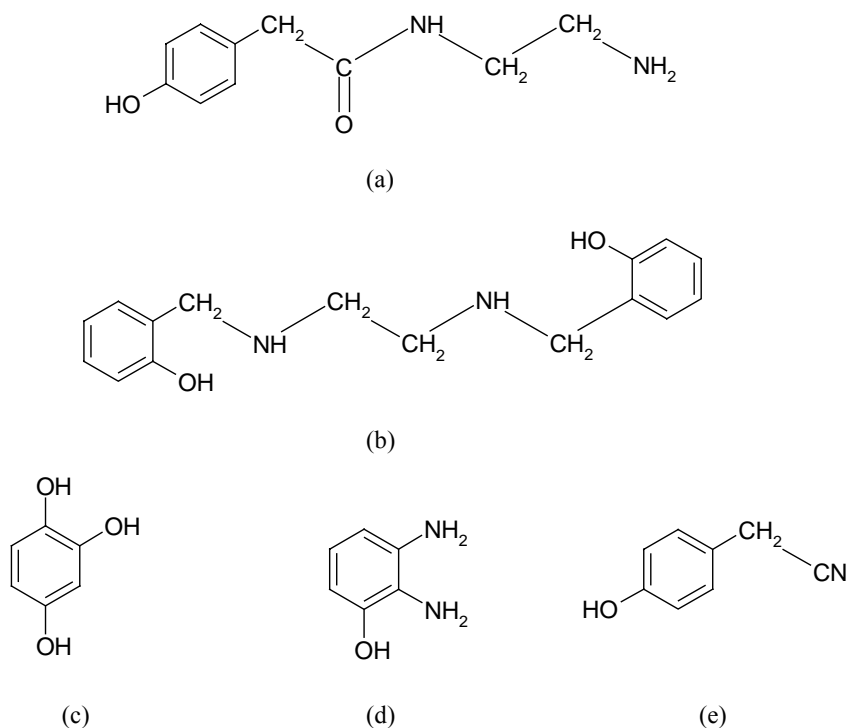


Fig. 9.2. Complexants utilisés dans cette étude. (a) N1-(2-aminoéthyl)-2-(4-hydroxyphényl)acétamide (AHA); (b) N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)éthylènediamine (HBED); (c) 1,2,4-trihydroxybenzène (THB); (d) 2,3-aminophénol (AP); (e) 4-hydroxybenzèneacétonitrile (HBC).

La méthode de synthèse utilisée est identique à celle décrite au chapitre 8 pour les gels organiques préparés par solubilisation d'un sel de métal avec l'aide d'un complexant. Les sels de métaux utilisés sont la plupart du temps des acétates ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.998%);  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99%);  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (Aldrich 98%)), de manière à ce que leur dégradation lors de la pyrolyse ne laisse pas de cendres à l'intérieur du support carboné. Dans le cas du platine, l'acétate n'est pas disponible et l'acétylacétonate n'a jamais pu être solubilisé, quels que soient le complexant ou le pH choisis. C'est donc l'acide hexachloroplatinique,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , qui a été sélectionné. Ce composé étant très hygroscopique, il a été utilisé sous la forme d'une solution de concentration 100 g/l. Pour comparaison, quelques essais ont été réalisés avec de l'hexachloropalladate de potassium,  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$ , avec le HBC comme complexant.

Le complexant et le sel de métal choisis sont préalablement dissous dans l'eau désionisée à un pH compris entre 6 et 7, fixé par une solution concentrée de NaOH (5 mol/l). Le résorcinol est ensuite ajouté, puis le pH relevé à une valeur proche de la valeur choisie par la même solution de NaOH. Après obtention d'une solution limpide, le formaldéhyde est ajouté; le pH est alors ajusté exactement à l'aide de solutions de NaOH de plus faibles concentrations (2 mol/l et 0.5 mol/l). Le rapport Résorcinol/Formaldéhyde,  $R/F$ , et le taux de dilution,  $D$ , ont été fixés respectivement à 0.5 et 5.7. La teneur théorique en métal, c'est-à-dire le pourcentage de métal par rapport au carbone présent dans le gel d'origine, est de 1% en masse pour tous les essais. Le pH a été fixé entre 4 et 8 afin de couvrir toute l'étendue de la zone de pH pouvant conduire à une texture poreuse finale intéressante, c'est-à-dire une grande surface spécifique et un grand volume poreux. En effet, un pH supérieur à 8, même en tenant compte du déplacement de l'intervalle de pH permettant d'obtenir des solides micro-mésoporeux avec l'ajout d'un complexant et d'un sel de métal, conduirait plus que probablement à un gel non poreux. Que le métal soit alors bien dispersé ou non n'aurait plus d'intérêt pour les applications en catalyse. Pour des pH inférieurs à 4, le support carboné risque de devenir trop fragile et donc inutilisable; le matériau est alors micro-macroporeux et constitué de sphères de quelques  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Le rapport Complexant/Métal,  $L/M$ , dépend du couple sel de métal-complexant sélectionné. Le nombre de coordination des ions métalliques utilisés peut être égal à 4 ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) ou 6 ( $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{4+}$ ). Dans le cas des ligands bidentés (AHA, HBED, THB et AP), le rapport  $L/M$  a donc été fixé à 2 ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) ou à 3 ( $\text{Pt}^{4+}$ ). Pour le 4-hydroxybenzèneacétonitrile (HBC, monodenté), le rapport  $L/M$  a été fixé à 4 ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) ou 6 ( $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Pd}^{4+}$ ). Pour certains essais, il a également été envisagé d'ajouter un excès de complexant à la solution de précurseurs. En particulier, dans le cas du THB, quelques essais ont été réalisés en remplaçant une partie, voire la totalité du résorcinol par le complexant.

Lorsqu'il a été possible d'obtenir une solution de précurseurs limpide après l'ajout de formaldéhyde, la gélification a été effectuée à  $85^\circ\text{C}$  avec une durée de vieillissement fixée à 72 h. Une précipitation du métal peut survenir à cette étape, et les échantillons non homogènes n'ont pas été traités plus avant. Les gels macroscopiquement homogènes ont été séchés par évaporation selon la même procédure qu'au chapitre 1 : les flacons découverts ont été maintenus à  $60^\circ\text{C}$  tandis que la pression était progressivement abaissée de  $10^5$  Pa à  $10^3$  Pa, cette étape étant étalée sur cinq jours, puis les échantillons ont été chauffés à  $150^\circ\text{C}$ , sous une pression de  $10^3$  Pa, pendant 72 h. Après séchage, les gels ont été pyrolysés à  $800^\circ\text{C}$  sous courant d'azote dans un four tubulaire. Les analyses thermogravimétriques ont montré qu'il n'y a pas de différence de comportement à la pyrolyse sous azote entre les échantillons

préparés sans métal et ceux chargés en métal, quel que soit le couple sel de métal-complexant envisagé. À nouveau, la totalité de la perte de masse de chaque échantillon a lieu en dessous de 800°C, et les pertes de masse les plus rapides ont lieu vers 100°C, 350°C et 600°C. Le programme de pyrolyse sous azote n'a donc pas été modifié, et est le même que celui présenté au chapitre 1 : (i) rampe de 1.7°C/min jusqu'à 150°C et palier de 15 min; (ii) rampe de 5°C/min jusqu'à 400°C et palier de 60 min; (iii) rampe de 5°C/min jusqu'à 800°C et palier de 120 min; et (iv) refroidissement jusqu'à la température ambiante.

### 9.2.2 Nomenclature des échantillons

Lorsque le procédé de synthèse a permis d'obtenir un gel macroscopiquement homogène, celui-ci est désigné comme suit : le symbole du métal est suivi de l'abréviation du complexant, du rapport Complexant/Métal,  $L/M$ , puis du pH initial de la solution de précurseurs. Par exemple, Pt-AHA-3-6.00 est un gel chargé en platine par complexation avec la N1-(2-aminoéthyl)-2-(4-hydroxyphényl)acétamide, le rapport  $L/M$  étant fixé à 3 et le pH à 6.00.

### 9.2.3 Caractérisation des échantillons

La texture poreuse de certains échantillons a été caractérisée par l'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, déterminées à 77 K à l'aide d'un Sorptomatic Carlo Erba 1900. L'analyse des isothermes a été effectuée selon la méthode proposée par Lecloux [14] et a permis de calculer la surface spécifique BET,  $S_{BET}$ , le volume des micropores calculé par l'équation de Dubinin-Radushkevich,  $V_{DUB}$ , et le volume poreux déterminé à partir de la quantité d'azote adsorbé à saturation,  $V_p$ . La porosimétrie au mercure, effectuée entre 0.01 et 0.1 MPa à l'aide d'un porosimètre manuel, et entre 0.1 et 200 MPa avec un Carlo Erba Porosimeter 2000, a permis de déterminer le volume poreux correspondant aux pores de taille supérieure à 7.5 nm. Comme aux chapitres précédents, le volume poreux total,  $V_v$ , a été calculé en combinant l'adsorption d'azote et la porosimétrie au mercure [15] :

$$V_v = V_{DUB} + V_{cum < 7.5nm} + V_{Hg} \quad (9.1)$$

où  $V_{DUB}$  prend en compte les pores de taille inférieure à 2 nm,  $V_{Hg}$  est le volume spécifique mesuré par porosimétrie au mercure (pores de taille supérieure à 7.5 nm), et  $V_{cum < 7.5nm}$  est le volume cumulé des pores de largeur comprise entre 2 et 7.5 nm déterminé par la théorie de Broekhoff-de Boer [14]. Pour les échantillons ne contenant que des micropores et des mésopores, et dont l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote présente un plateau à la saturation, l'adsorption d'azote est suffisante pour déterminer le volume poreux total :  $V_v$  et  $V_p$  sont égaux.

Certains échantillons ont été observés par microscopie électronique à transmission afin de déterminer la taille des particules métalliques avec un microscope Jeol 200 CX (200 kV) ou avec un microscope Philips CM100. Les échantillons ont été broyés et dispersés dans de l'éthanol avant dépôt sur une grille recouverte d'un film polymère. La spectroscopie infrarouge (spectromètre Perkin-Elmer 16PC FT-IR) a été appliquée à des échantillons pyrolysés à des températures intermédiaires, entre 400 et 800°C, afin de déterminer la température minimale de pyrolyse pour obtenir un matériau carboné sous différentes atmosphères de pyrolyse. À cette fin, les échantillons ont été broyés et mélangés à du bromure de potassium, puis pastillés. Les particules de métal ont également été observées

par diffraction des rayons X avec un goniomètre Siemens D5000 en utilisant la raie Cu-K $\alpha$  (filtre Ni). L'échantillon est finement broyé puis disposé en pastille sur un support. La chimisorption du CO a été utilisée afin de déterminer si les particules de métal sont accessibles. La procédure est identique à celle décrite au chapitre 6 (§ 6.2.2).

Finalement, l'hydrodécholoration du 1,2-dichloroéthane a été utilisée comme réaction-test afin de déterminer si les catalyseurs Pd/C et Pt/C obtenus par cogélification sont actifs en catalyse. L'hydrodécholoration d'alcane chlorés n'est pas une réaction idéale pour tester des catalyseurs monométalliques en ce sens qu'elle n'est pas sélective : de l'éthane, de l'éthylène, du monochloroéthane ou du chlorure de vinyle peuvent être obtenus en différentes proportions selon les cas. De plus, les catalyseurs monométalliques ne sont pas stables; ils se désactivent au cours du temps. Elle a été choisie uniquement pour sa facilité d'accès, le banc de test étant disponible au laboratoire. Même si le catalyseur se désactive progressivement et que de nombreux sous-produits sont formés, ce test est suffisant pour vérifier l'accessibilité du métal par comparaison avec des catalyseurs Pd/C et Pt/C préparés par imprégnation d'un support préexistant.

## 9.3 RÉSULTATS

### 9.3.1 Solubilisation des métaux et gélification

L'obtention de solutions de précurseurs s'avère généralement difficile. Dans de nombreux cas, soit le complexant n'arrive pas à solubiliser le sel de métal, soit un précipité apparaît lors de l'ajout du formaldéhyde ou pendant la mise à l'étuve, avant que le gel ne soit formé. Les solutions préparées avec de l'AHA sont en général limpides, mais elles sont si foncées (orange-brun) qu'il est parfois difficile de s'assurer de la dissolution complète du sel, en particulier dans le cas de l'acétate de palladium. Néanmoins, seul le nickel n'a pu être solubilisé avec ce complexant. L'HBED n'a donné une solution limpide que dans le cas du cuivre (solution vert foncé). Avec le THB, l'acétate de palladium et l'acide hexachloroplatinique ont donné des solutions limpides respectivement orange-brun et jaunes. Par contre, les acétates de cuivre et de nickel conduisent à des précipités noirs. Aucun sel n'a pu être mis en solution via le 2,3-aminophénol (AP), quel que soit le pH. Enfin, le HBC permet d'obtenir des solutions limpides, sauf dans le cas du nickel lorsque le pH est inférieur à 7.

Lors de la mise à l'étuve, il arrive qu'une solution limpide se trouble ou même présente finalement un précipité. Ces solutions ont été éliminées de la suite du travail, mais les échantillons troubles qui ne décantent pas ont été conservés. Avec l'AHA, les gels obtenus ne sont pas homogènes, sauf dans le cas du platine lorsque le pH est supérieur à 6.5, et dans le cas du palladium lorsque le pH est supérieur à 7. Le couple Cu-HBED donne un précipité vert, quel que soit le pH. Les couples THB-Pt et THB-Pd donnent des gels homogènes dont l'aspect varie de l'orange opaque au rouge translucide en passant par le brun à mesure que le pH augmente, comme dans le cas des gels sans métal. Finalement, les gels obtenus avec le HBC sont macroscopiquement homogènes dans le cas du Ni (à pH  $\geq$  7), du Pt et du Cu, mais présentent un précipité noir dans le cas du Pd. Les seuls essais réalisés à partir de l'hexachloropalladate de potassium, avec le HBC comme complexant, ont abouti à des gels non homogènes. L'ensemble de ces observations est résumé au Tableau 9.1 où les gels macroscopiquement homogènes sont indiqués sur un fond gris.

Tableau 9.1. Mise en solution des complexants et des métaux - gélification des solutions

Sel de métal	Complexant				
	AHA	HBED	THB	AP	HBC
Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	pas de solubilisation	pas de solubilisation	pas de solubilisation	pas de solubilisation	gel homogène pour pH ≥ 7
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	gel non homogène	gel non homogène	pas de solubilisation	pas de solubilisation	gel homogène
Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	gel homogène pour pH > 7	pas de solubilisation	gel homogène	pas de solubilisation	gel non homogène
K <sub>2</sub> PdCl <sub>6</sub>	<sub>b</sub>	<sub>b</sub>	<sub>b</sub>	gel non homogène	<sub>b</sub>
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> <sup>a</sup>	gel homogène pour pH > 6.5	pas de solubilisation	gel homogène	pas de solubilisation	gel homogène

Notes : -<sup>a</sup> préparé à partir d'une solution aqueuse de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, tous les autres sels étant ajoutés sous forme solide; -<sup>b</sup> pas d'essai effectué.

N.B. Pour toutes les séries, le pH est compris entre 4 et 8.

Tous les échantillons préparés avec le HBED et le AP ont été éliminés. Même lorsque la constante de complexation dans l'eau est très élevée, on n'obtient pas nécessairement un gel résorcinol-formaldéhyde homogène : par exemple, la constante pour le couple Cu<sup>2+</sup>-HBED dans l'eau à 25°C est de l'ordre de 10<sup>20</sup> à 10<sup>22</sup> selon le pH, mais un précipité est observé avant gélification pour toutes les solutions de précurseurs préparées en présence d'acétate de cuivre et de HBED. La présence du formaldéhyde et l'augmentation de température provoquent l'apparition d'un précipité lors de la mise à l'étuve. Il faut également noter que l'obtention d'un gel homogène dans le cas du platine constitue une indication de la formation d'un complexe assez stable. Bien que l'acide hexachloroplatinique soit très soluble dans la solution de précurseurs, le platine précipite sous forme métallique en l'absence de complexant. En effet, des traces noires sont alors observées dans le gel organique. Néanmoins, l'homogénéité macroscopique du gel ne garantit pas une bonne dispersion du métal, comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

### 9.3.2 Analyse des échantillons macroscopiquement homogènes

La Fig. 9.3 montre quelques diffractogrammes des rayons X des matériaux carbonés préparés par séchage et pyrolyse de gels homogènes dans lesquels du cuivre, du nickel ou du palladium ont été introduits. Un seul échantillon par série est présenté, les résultats étant identiques, quelle que soit la valeur du pH de la solution, lorsqu'un gel macroscopiquement homogène est obtenu. Quel que soit le couple métal-complexant, il n'a pas été possible d'obtenir des particules métalliques de petite taille après pyrolyse du gel. Pour le nickel et le cuivre, les particules métalliques ont un diamètre de l'ordre de 10 à 30 nm. L'analyse par diffraction des rayons X est confirmée par l'observation de ces particules de grande taille au microscope électronique à transmission (Fig. 9.4). Pour le palladium, des particules encore plus grosses (40 nm environ) sont observées, et ce pour les deux complexants ayant permis de prévenir la précipitation du métal en cours de gélification (THB et AHA). Les résultats sont très semblables à ceux obtenus avec les complexants qui ne peuvent s'insérer dans le réseau polymérique (chapitre 8). Pour le nickel et le cuivre, les particules métalliques ne sont détectables qu'après l'étape de pyrolyse, ce qui indique que les complexes Cu-HBC et Ni-HBC restent stables pendant toute la durée de la gélification, mais que le métal est localisé à l'extérieur des nodules de polymère; la pyrolyse conduit à la réduction et au frittage du métal. Ce résultat suggère que le HBC ne s'insère pas dans le réseau polymérique, et se trouve rejeté à l'extérieur de la phase organique pendant la gélification.



Pour le palladium, complexé par l'AHA ou par le THB, les particules métalliques sont visibles au microscope électronique et détectables par diffraction des rayons X dès la fin de l'étape de séchage, ce qui indique que le complexe métallique ne reste pas stable jusqu'à la fin de la réaction de polymérisation.

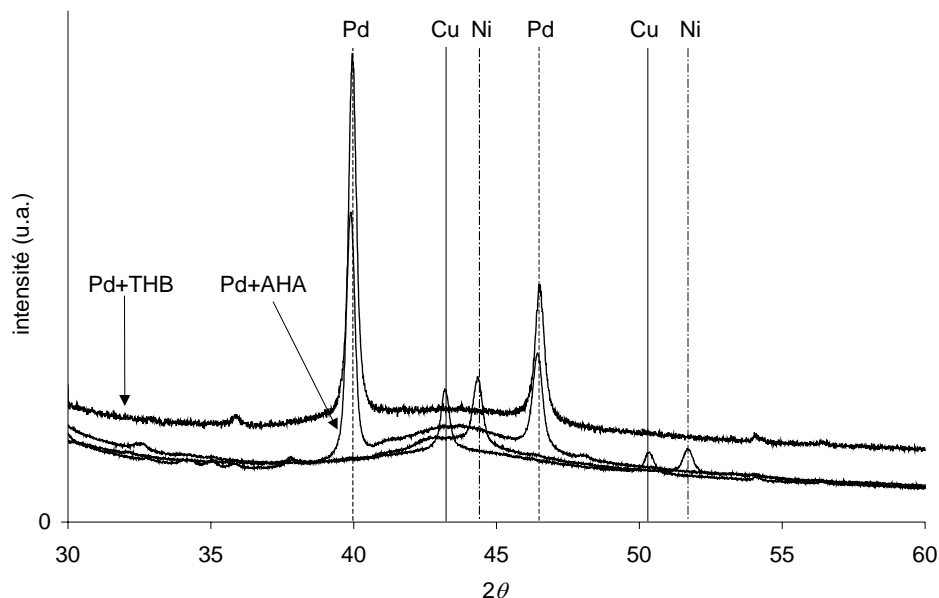


Fig. 9.3. Diffraction des rayons X après séchage et pyrolyse. Ni-HBC-4-7.00, Cu-HBC-4-6.00, Pd-AHA-2-8.00 et Pd-THB-2-6.00 (diffractogramme décalé vers le haut pour des raisons de lisibilité).

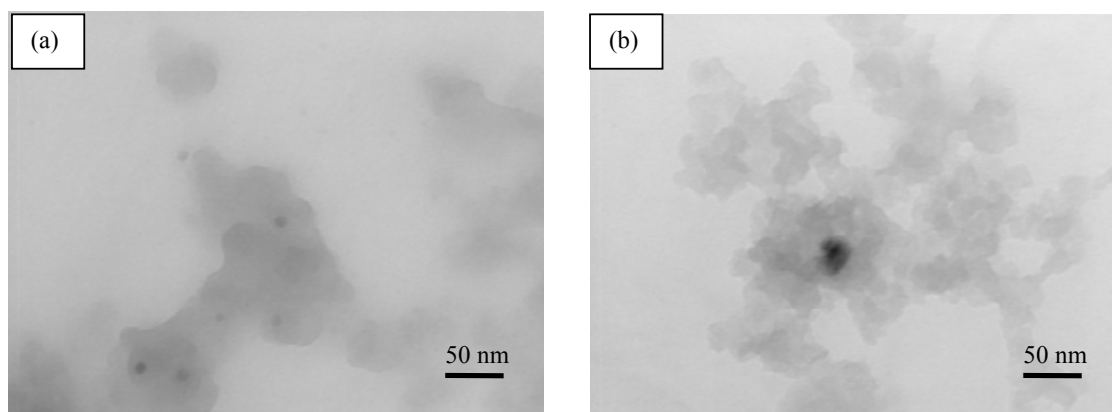


Fig. 9.4. Microscopie électronique à transmission. (a) Ni-HBC-4-7.00; (b) Cu-HBC-4-6.00.

Dans le cas où le complexe de métal ne reste pas stable jusqu'à la fin de la formation du gel, on peut essayer de déplacer l'équilibre de complexation vers la formation du complexe en augmentant la concentration de ligand. Par exemple, dans le cas du palladium complexé par le THB, quelques essais ont été effectués en remplaçant une partie du résorcinol par le complexant lui-même. La Fig. 9.5 montre les diffractogrammes de deux échantillons Pd-

THB préparés à  $\text{pH} = 6.00$ , après séchage et pyrolyse. L'un présente un rapport  $L/M$  égal à 2, l'autre un rapport  $L/M$  égal à 55. Dans ce dernier cas, la quantité de résorcinol a été diminuée de moitié, et la quantité de complexant ajoutée correspond au nombre de moles de complexant nécessaire à ce que le taux de dilution reste égal à 5.7. La Fig. 9.6 présente les images de microscopie électronique à transmission des mêmes matériaux. En remplaçant une partie du résorcinol par du THB, l'intensité des pics de diffraction du palladium est beaucoup plus faible. La taille des particules, obtenue par la loi de Scherrer, est toujours de 20 nm environ, mais il est possible que les pics de diffraction soient en réalité composés de deux pics superposés correspondant à des particules de palladium de tailles très différentes. En effet, si quelques grosses particules sont encore visibles par microscopie électronique à transmission, la plus grande partie du métal se trouve sous la forme de petites particules de quelques nm de diamètre (Fig. 9.6b), malgré la pyrolyse à  $800^\circ\text{C}$ . La diffraction des rayons X étant beaucoup plus sensible aux objets cristallins de grande taille, les petites particules sont difficilement détectables par cette technique lorsqu'elles sont mêlées à des particules plus grosses. Ces résultats montrent qu'il est possible d'obtenir des particules métalliques d'une taille compatible avec des applications en catalyse à condition de choisir un complexant du métal qui peut s'insérer dans le réseau polymérique et des conditions de synthèse adéquates. Il faut noter que, dans le cas du nickel ou du cuivre complexés par le HBC, augmenter la quantité de complexant ne permet pas de diminuer la taille des particules métalliques obtenues après pyrolyse puisque, le HBC ne s'insérant pas dans le réseau polymérique, le métal est situé à l'extérieur des nodules de polymère et subit un frittage lors de la pyrolyse.

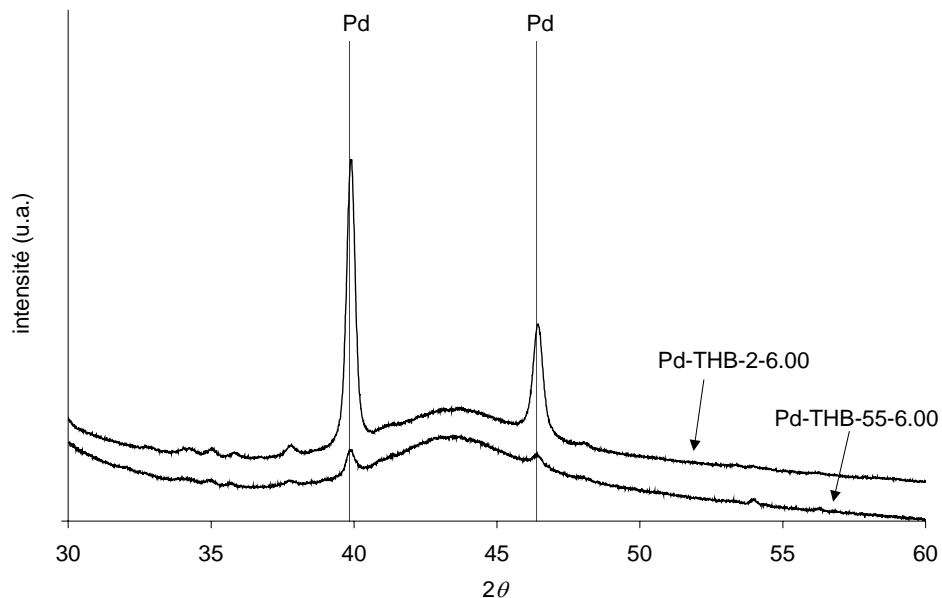


Fig. 9.5. Comparaison après séchage et pyrolyse de deux échantillons chargés en Pd préparés avec du THB à  $\text{pH} = 6.00$ . Pd-THB-2-6.00 :  $L/M = 2$  (rapport stoechiométrique); Pd-THB-55-6.00 : remplacement d'une partie du résorcinol par le THB.

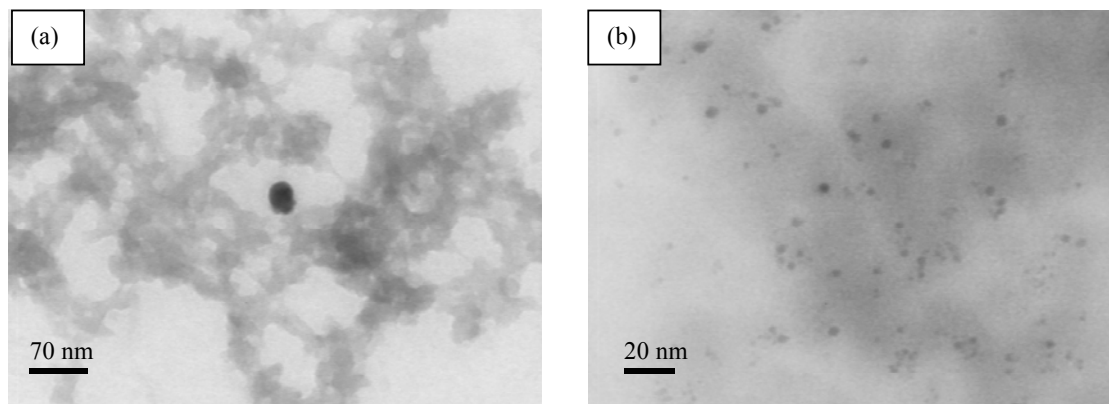


Fig. 9.6. Microscopie électronique à transmission. Échantillons après séchage et pyrolyse : (a) Pd-THB-2-6.00 et (b) Pd-THB-55-6.00.

Dans le cas du platine, des particules métalliques de quelques nm de diamètre sont observées après pyrolyse pour les trois complexants conduisant à des gels homogènes, et ce même si la quantité de complexant utilisée correspond au rapport stoechiométrique. En effet, il n'est pas nécessaire d'utiliser un excès de complexant pour disperser le métal, comme dans le cas du palladium. La diffraction des rayons X effectuée sur les échantillons pyrolysés (Fig. 9.7) montre que les particules de platine obtenues en complexant le métal avec la AHA, le THB ou le HBC sont généralement de beaucoup plus petite taille que dans le cas des autres métaux solubilisés dans les mêmes conditions. Pour Pt-THB-3-6.00 et Pt-AHA-3-6.00, la loi de Scherrer [16] conduit à un diamètre de particules moyen respectivement de l'ordre de 4 nm et 6 nm. Ce résultat est confirmé par microscopie électronique à transmission (Fig. 9.8). Dans le cas de Pt-HBC-6-6.00, la taille des particules est plus difficile à déterminer à partir des diffractogrammes. Le pic correspondant au platine situé à  $2\theta = 39.7^\circ$  peut, en effet, se décomposer en deux pics distincts de largeurs différentes. Il semble donc qu'il existe un mélange de particules très petites (3-4 nm) et de particules plus grosses (6-7 nm). Modifier le pH de la solution ou la teneur en complexant, en remplaçant éventuellement une fraction du résorcinol par celui-ci, ne change pas la taille des particules métalliques obtenues après pyrolyse. En outre, les particules métalliques ne sont pas encore formées directement après le séchage du matériau. La Fig. 9.9 montre en effet que le platine est à peine détectable par diffraction des rayons X après séchage dans l'échantillon Pt-THB-3-6.00, et que les particules métalliques se développent à la pyrolyse, leur taille restant néanmoins limitée et inférieure à 5-6 nm environ.

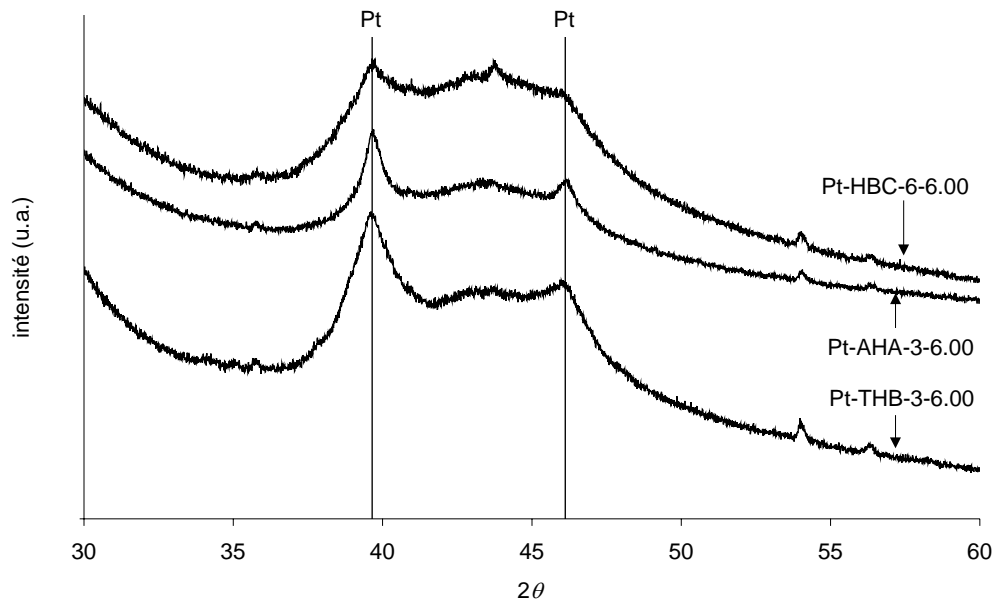


Fig. 9.7. Diffraction des rayons X après séchage et pyrolyse. Échantillons chargés en Pt préparés à pH = 6.00 avec différents complexants.

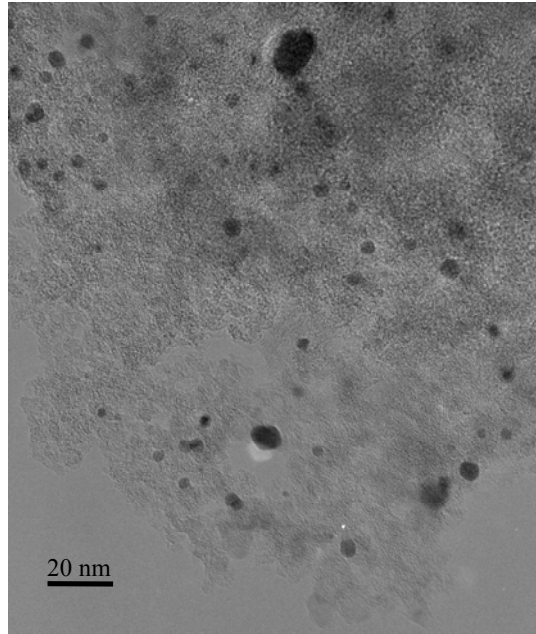


Fig. 9.8. Microscopie électronique à transmission. Pt-THB-3-6.00 après séchage et pyrolyse.

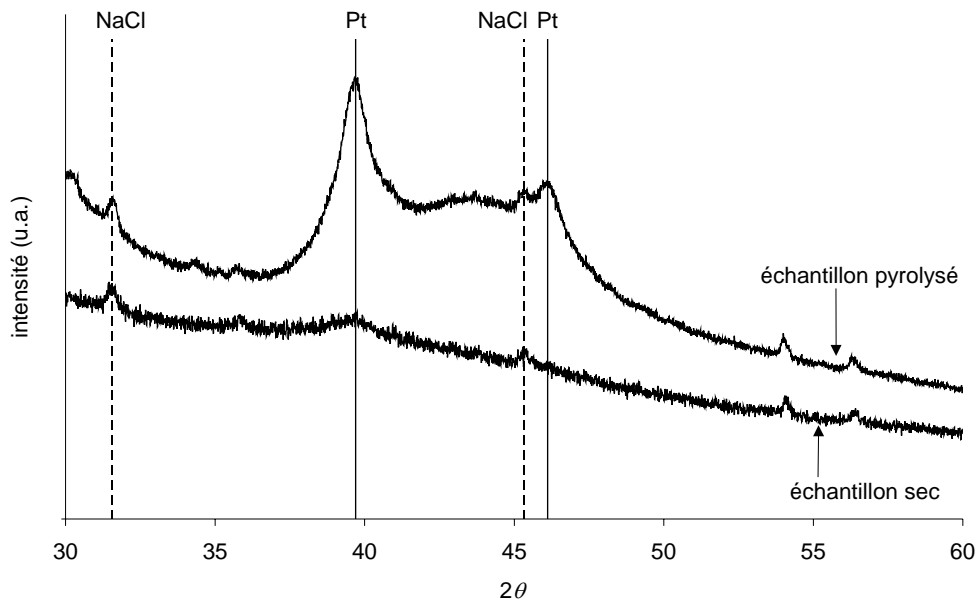


Fig. 9.9. Diffraction des rayons X pour l'échantillon Pt-THB-3-6.75 après séchage et après pyrolyse.

En ce qui concerne la texture poreuse du support lui-même, les isothermes d'adsorption-désorption d'azote montrent que l'introduction du sel de métal et du complexant n'empêche pas le contrôle de la texture au niveau des méso- et des macropores. À titre d'exemple, les isothermes obtenues pour des échantillons chargés en palladium et en platine, complexés par le THB, sont regroupées à la Fig. 9.10. Comme dans le cas des gels synthétisés en présence de sels de métaux et de complexants qui ne peuvent s'insérer dans le réseau polymérique, la texture est toujours contrôlée par le pH de la solution de précurseurs, mais l'intervalle de pH permettant d'obtenir des matériaux micro-mésoporeux est déplacé par rapport aux matériaux produits sans métal ni complexant (chapitre 1 :  $5.50 \leq \text{pH} \leq 6.25$ ) : les matériaux sont micro-mésoporeux pour des valeurs de pH comprises entre 5.00 et 5.75 dans le cas du couple Pd-THB, et pour des valeurs incluses dans l'intervalle 6.50-7.25 pour le couple Pt-THB. On obtient des résultats tout à fait similaires pour les autres combinaisons complexant-sel de métal : la zone de pH menant à des matériaux micro-mésoporeux après séchage et pyrolyse dépend à la fois du sel de métal sélectionné et du complexant choisi, mais aussi de la quantité de complexant utilisé, exactement comme pour les complexants classiques de type HEDTA ou DTPA (chapitre 8; [6]).

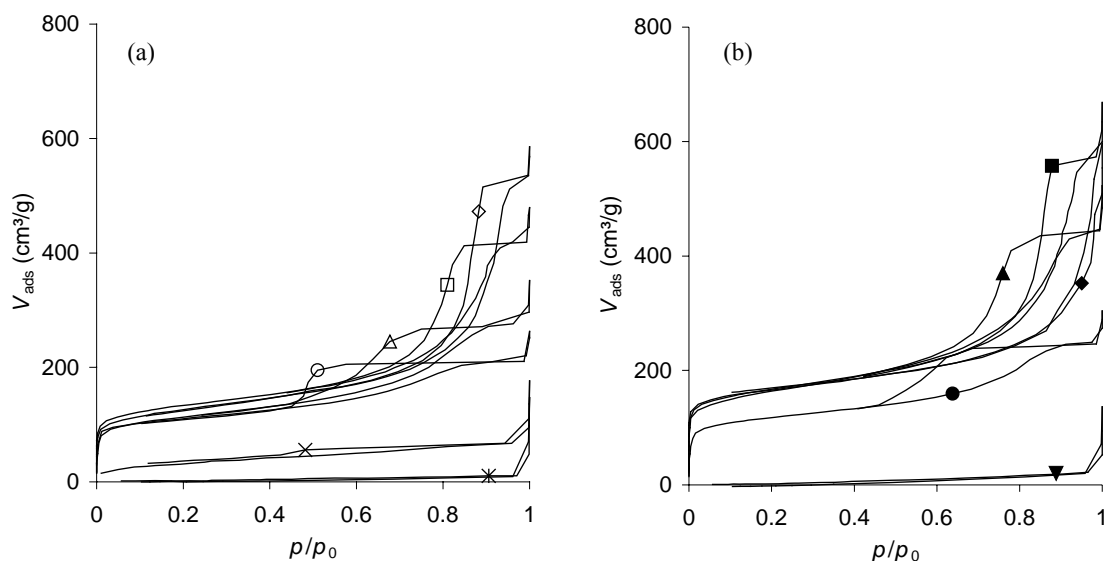


Fig. 9.10. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des xérogels de carbone chargés (a) en palladium et (b) en platine par complexation avec le THB après séchage et pyrolyse. ( $\diamond$ ) Pd-THB-2-5.00; ( $\square$ ) Pd-THB-2-5.25; ( $\triangle$ ) Pd-THB-2-5.50; ( $\circ$ ) Pd-THB-2-5.75; ( $\times$ ) Pd-THB-2-6.00; ( $*$ ) Pd-THB-2-6.50; ( $\blacklozenge$ ) Pt-THB-2-6.50; ( $\blacksquare$ ) Pt-THB-2-6.75; ( $\blacktriangle$ ) Pt-THB-2-7.00; ( $\bullet$ ) Pt-THB-2-7.25; ( $\blacktriangledown$ ) Pt-THB-2-7.50.

### 9.3.3 Tests catalytiques et chimisorption du CO pour les échantillons chargés en platine et en palladium

Seuls les échantillons contenant du palladium, synthétisés en remplaçant une partie du résorcinol par du THB, ou du platine présentent des particules métalliques de taille compatible avec des applications performantes en catalyse. Il faut toutefois remarquer que, pour le platine, de meilleurs résultats ont été obtenus par la méthode d'imprégnation : le chapitre 5 a montré qu'il était possible d'obtenir des particules métalliques de l'ordre de 1 nm de diamètre par imprégnation d'un xérogel de carbone par une solution d'acide hexachloroplatinique. Néanmoins, la taille des particules de platine et de palladium obtenues par cogélfication est de l'ordre de grandeur de celle couramment rencontrée dans des catalyseurs supportés sur charbon actif obtenus par imprégnation de ces supports. Ces catalyseurs ont donc été également caractérisés du point de vue de l'accessibilité du métal et de l'activité catalytique.

Les résultats obtenus sont très décevants. La chimisorption du CO n'a pratiquement pas lieu, sur aucun des échantillons testés, même en effectuant la mesure avec plusieurs grammes d'échantillon. Par comparaison, 0.2 g de catalyseur sont plus que suffisants pour obtenir une isotherme de chimisorption nette dans le cas des catalyseurs Pt/xérogel de teneur en métal égale à 1.9% en masse, obtenus par imprégnation (chapitre 5). L'augmentation de la taille des particules de 1-2 nm à 5-6 nm n'est pas suffisante pour expliquer cette différence. En effet, des particules de l'ordre de 1 nm correspondent à une dispersion proche de 100% pour le platine si la totalité de la surface des particules métalliques est accessible, c'est-à-dire si

celle-ci ne se trouvent pas dans des pores bouchés. Suivant les mêmes hypothèses concernant l'accessibilité du platine, des particules de 5 à 6 nm de diamètre conduisent à une dispersion de l'ordre de 20%, c'est-à-dire que 20% des atomes de métal seulement sont situés à la surface des particules métalliques. Si les particules métalliques étaient accessibles dans les échantillons obtenus par cogélification, on devrait donc sans difficulté obtenir une isotherme de chimisorption bien marquée avec environ un gramme d'échantillon. Dans le cas du palladium, la taille des particules métalliques est du même ordre de grandeur que celle des particules obtenues par imprégnation (chapitre 6), mais le CO ne s'adsorbe pas à leur surface, ce qui indique que les particules métalliques ne sont pas accessibles.

En parallèle, les résultats des tests catalytiques montrent que tous les catalyseurs Pt/C et Pd/C obtenus par cogélification sont très peu actifs pour l'hydrodécholoration du 1,2-dichloroéthane. Un exemple de résultat du test catalytique est donné à la Fig. 9.11, où l'activité d'un catalyseur Pt/C obtenu par cogélification (Pt-THB-6-6.00, 250 mg) est comparée à l'activité du réacteur vide. On constate que même en l'absence de catalyseur, une faible fraction du 1,2-dichloroéthane (4% maximum à 350°C) est transformée en éthylène, exclusivement. Le catalyseur Pt/C présente un taux de conversion à peine supérieur (7% maximum à 350°C), mais le fait que la désactivation soit beaucoup plus rapide à 300 et 350°C, et que le catalyseur produise à la fois de l'éthane, de l'éthylène et du monochloroéthane montre que la différence d'activité provient du platine. La surface de platine accessible aux réactifs est néanmoins extrêmement faible. Un test semblable réalisé avec à peine 50 mg d'un catalyseur Pt/xérogel de carbone obtenu par imprégnation présente une conversion supérieure à 60% à 300°C, et de 80% environ à 350°C. Les résultats sont identiques pour tous les catalyseurs Pt/C synthétisés par cogélification : la conversion pour une masse de 250 mg de catalyseur ne dépasse jamais 6 ou 7%, dont 4% sont attribués à l'activité catalytique du réacteur lui-même. À nouveau, la différence de taille de particules métalliques entre les catalyseurs obtenus par imprégnation et ceux synthétisés par cogélification ne peut expliquer la différence d'activité catalytique. Les catalyseurs Pd/C obtenus en utilisant un large excès de THB comme complexant conduisent aux mêmes résultats : pour 250 mg de catalyseur, la conversion ne dépasse jamais 8% à 350°C, l'activité du réacteur vide étant incluse. Pour comparaison, 75 mg d'un catalyseur Pd/C, chargé de 1.5% de Pd en masse et obtenu par imprégnation, donne lieu à des conversions de l'ordre de 20 à 30% dans des conditions identiques (chapitre 6; [7]) alors que la taille des particules observées est similaire (3-5 nm).

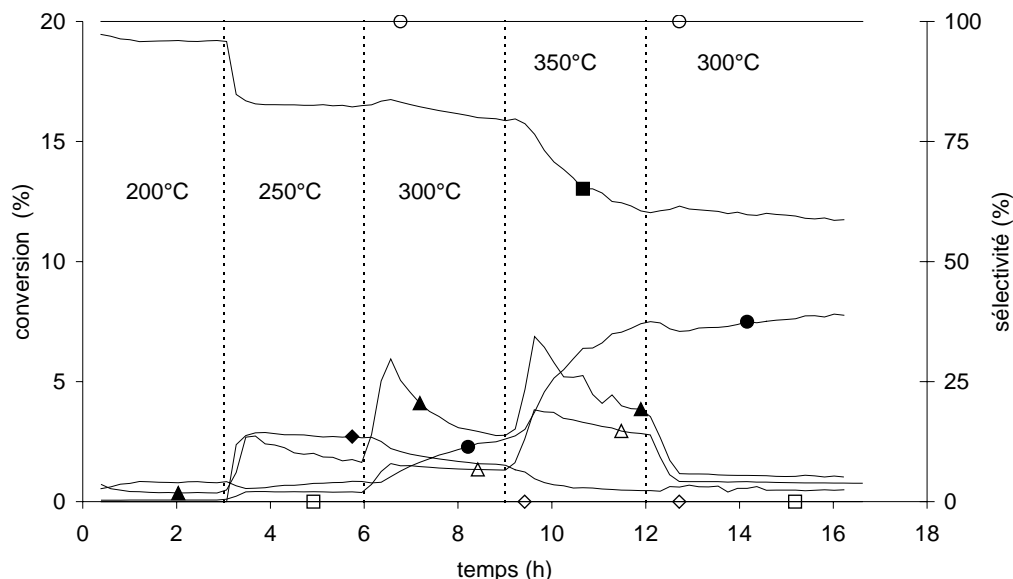


Fig. 9.11. Test catalytique : hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane. Échantillon Pt-THB-6-6.00 : (▲) conversion; (■) sélectivité en éthane; (●) sélectivité en éthylène; (◆) sélectivité en monochloroéthane. Réacteur vide : (△) conversion; (□) sélectivité en éthane; (○) sélectivité en éthylène; (◇) sélectivité en monochloroéthane.

## 9.4 DISCUSSION

L'obtention de gels homogènes, et même de solutions de précurseurs limpides, est difficile. La stabilité des complexes de type ion métallique-éthylènediamine est fortement diminuée par la présence d'autres fonctions chimiques dans le complexant lui-même. Si les complexes  $\text{Ni}^{2+}$ -propyléthylènediamine ou  $\text{Pd}^{2+}$ -propyléthylènediamine restent stables jusqu'à la fin de la gélification (chapitre 8), il n'en va pas de même pour les complexes des mêmes ions métalliques avec la AHA ou la HBED. Dans le cas de la AHA, la fonction cétone affaiblit sans doute la liaison entre l'azote contigu et l'ion métallique. Dans le cas de la HBED, le cycle benzénique joue probablement le même rôle, malgré son éloignement de l'azote complexant par un groupement  $-\text{CH}_2-$ . Afin que le complexe métal-éthylènediamine reste stable, il faudrait peut-être que cette dernière fonction soit plus éloignée du cycle benzénique ou de toute fonction chimique oxygénée. Si l'on se réfère aux résultats obtenus avec la HBED, le 5-[[[(2-aminoéthyl)amino]-méthyl]benzène-1,3-diol (Fig. 9.1a) pourrait ne pas former non plus des complexes suffisamment stables, et il faudrait sans doute envisager une molécule dont la fonction éthylènediamine soit éloignée du cycle benzénique de deux ou trois groupements  $-\text{CH}_2-$ . De tels complexants ne sont pas disponibles actuellement, et il se poserait en outre le problème de la solubilité du complexant dans la solution de précurseurs.

Des gels organiques homogènes peuvent néanmoins être obtenus avec certains couples métal-complexant. Le  $\text{Cu}^{2+}$  et le  $\text{Ni}^{2+}$  n'ont pu être incorporés au gel sans apparition d'un précipité qu'en utilisant le HBC comme complexant. Après séchage, aucune particule métallique n'est détectable, ce qui indique que le complexe reste stable jusqu'à la fin de la polymérisation. En revanche, des particules de grande taille (10-30 nm) apparaissent lors de



la pyrolyse. Les complexes Ni-HBC et Cu-HBC ne peuvent donc copolymériser avec le résorcinol et le formaldéhyde, et se trouvent rejetés à l'extérieur de la phase organique. Les atomes de métal sont ensuite libres de migrer lors de la pyrolyse pour former des particules de grande taille. Augmenter la quantité de complexant ne change rien puisque le complexe de métal ne s'insère pas dans le réseau polymérique.

Des gels homogènes contenant du palladium ont pu être obtenus en utilisant la AHA ou le THB comme complexant. Les résultats de diffraction des rayons X ont montré que le métal se présente cependant sous forme de particules métalliques de grand diamètre (de 15 à 40 nm) dès la fin du séchage lorsque la quantité de complexant n'est pas suffisamment élevée. Le fait que les particules métalliques soient visibles directement à l'issue du séchage suggère que le complexe de métal ne reste pas stable jusqu'à la fin de la gélification. Par conséquent, comme dans le cas de la complexation des métaux par l'HEDTA ou le DTPA (chapitre 8; [6]), qui ne possèdent pas de fonction susceptible de copolymériser avec le résorcinol et le formaldéhyde, le métal est réduit par le formaldéhyde encore présent en phase aqueuse et précipite localement sous forme de particules de grande taille. La pyrolyse ne change pas beaucoup les dimensions des particules métalliques observées. Celles-ci sont trop grosses pour migrer et subir un frittage, mais leur taille indique qu'elles ne sont pas insérées dans le polymère. En effet, suivant le pH de la solution de précurseurs, la taille des nodules de polymère peut varier de 5 à 100 nm environ, mais celle des particules métalliques ne change pas (40 nm environ, quel que soit le pH choisi). Les particules métalliques sont donc certainement localisées à la surface des nodules de polymère, puis de carbone après pyrolyse, exactement comme dans le cas des métaux complexés par l'HEDTA ou le DTPA discutés au chapitre précédent.

Dans le cas du palladium complexé par le THB, il est cependant possible de diminuer la taille des particules de métal en remplaçant une partie du résorcinol par un excès de complexant. Pour un rapport Complexant/Métal,  $L/M = 55$ , ce qui correspond au remplacement d'environ la moitié du résorcinol par du THB, des petites particules métalliques de l'ordre de 3 à 5 nm ont pu être obtenues après la pyrolyse sous azote à 800°C. Le THB peut se greffer à la chaîne polymérique en croissance, et permet donc d'ancrer le métal à l'intérieur des nodules de polymère. Le même résultat est obtenu pour les gels chargés en platine complexé par la AHA, le THB et le HBC, et ce même avec des quantités de complexant plus petites que dans le cas du palladium. Les complexes de platine sont suffisamment stables pour maintenir la majeure partie du métal sous forme complexée jusqu'à la fin de la polymérisation. En effet, la diffraction des rayons X effectuée sur les gels secs détecte à peine les pics les plus intenses correspondant au platine. Après pyrolyse, des particules de métal d'un diamètre compris entre 3 et 5 nm se forment. Quelques particules plus grosses (10-15 nm) sont également détectées. Le frittage est donc limité, ce qui indique que les ions  $Pt^{4+}$  complexés se trouvent enfermés à l'intérieur du polymère en croissance et ne peuvent migrer que sur une courte distance. Il est possible que la taille des particules métalliques soit limitée, lors de la pyrolyse, par la taille des pores parcourant les nodules de carbone. Ces résultats indiquent que les complexes Pd-THB, Pt-THB, Pt-HBC et Pt-AHA cogélifient avec le résorcinol et le formaldéhyde et s'insèrent dans le polymère. Dans le cas où le complexant ne se serait pas lié au réseau, les particules métalliques auraient certainement été repoussées à l'extérieur de la phase organique. Le métal se serait alors trouvé localisé à l'extérieur des nodules de polymère, et aurait été libre de migrer puis de subir un frittage pour donner des particules de taille beaucoup plus élevée. En effet, la pyrolyse à 800°C sur les matériaux organiques chargés en métaux complexés par la

propyléthylènediamine (PED, chapitre 8) conduit inévitablement à l'obtention de particules de 20 à 30 nm de diamètre environ. Un traitement thermique à la même température appliqué à un catalyseur Pt/xérogel de carbone obtenu par imprégnation mène à des particules d'un diamètre similaire.

La chimisorption du CO et les tests catalytiques, effectués sur les échantillons contenant des particules de Pd ou de Pt de petite taille, mettent en évidence l'inaccessibilité de ces particules métalliques. Le CO ne s'adsorbe pas ou extrêmement peu sur tous ces catalyseurs, et l'activité catalytique est chaque fois très faible vis-à-vis d'un catalyseur semblable obtenu par imprégnation d'un xérogel de carbone. La présence du métal sous forme de petites particules de 5 à 6 nm de diamètre environ est pourtant confirmée par les mesures de diffraction des rayons X et par la microscopie électronique à transmission effectuées sur plusieurs échantillons du même xérogel de carbone chargé en métal. La disparité entre les différentes analyses ne peut donc provenir d'hétérogénéités dans le matériau étudié, et il faut conclure que les particules métalliques ne sont accessibles ni au CO lors de la chimisorption, ni aux réactifs lors du test catalytique. L'inaccessibilité des particules de platine et de palladium peut être expliquée de deux façons : soit le réseau de micropores n'est pas suffisamment développé pour que le métal soit accessible par ces canaux, soit la surface du métal elle-même est recouverte d'une couche d'un autre composé, inerte vis-à-vis de la chimisorption au CO ou de l'hydrodécholoration du 1,2-dichloroéthane.

Examinons d'abord la première hypothèse en considérant une taille moyenne de 0.8 nm de diamètre pour les micropores (chapitre 1; [1]). Si l'on modélise les nodules de carbone par des cubes parcourus d'un quadrillage de pores de 0.8 nm de large, de telle manière que chaque nodule de carbone soit divisé en une série de petits cubes non poreux de  $a$  nm d'arête, eux-mêmes séparés par des canaux parallélépipédiques (les micropores), on peut considérer que chaque cube de  $a$  nm d'arête est entouré d'une pellicule de vide de 0.4 nm d'épaisseur. Sachant que la fraction de vide,  $\epsilon$ , des nodules de carbone obtenus par séchage et pyrolyse d'un gel organique résorcinol-formaldéhyde est d'environ 35% (chapitre 7), on peut calculer la taille moyenne des zones non poreuses à l'intérieur des nodules microporeux. En effet, on a : (i) le volume d'un cube de carbone :  $V_{\text{plein}} = a^3$ ; (ii) le volume d'un cube de carbone entouré sur chaque face d'une demi-épaisseur de micropore :  $V_{\text{total}} = (a + 0.8)^3$ ; (iii) la fraction de plein  $(1 - \epsilon) = 0.65 = a^3 / (a + 0.8)^3$ .

La résolution de l'équation mène à des cubes pleins de 5.3 nm d'arête. Il paraît fort improbable que chaque particule métallique de 5 nm de diamètre se trouve incluse dans une zone non poreuse, de telle manière que le CO n'y ait pas accès. Il se peut toutefois que la surface totale accessible soit fortement réduite par rapport à des particules dispersées à l'extérieur des nodules de carbone, localisées dans la mésoporosité, et dont la quasi totalité de la surface est libre.

La seconde hypothèse pourrait être un recouvrement de la surface des particules métalliques par une couche de carbone graphitique. En effet, les métaux de transition sont connus pour catalyser la graphitisation du carbone lors des traitements thermiques appliqués à des carbones graphitisables ou lors de la formation de carbone par décomposition de composés organiques volatils [17-19]. Il est donc possible que les radicaux organiques évacués normalement lors de la pyrolyse se décomposent en carbone graphite à la surface des particules de platine, les rendant ainsi inaccessibles au CO ou aux réactifs lors d'un test catalytique. Il est néanmoins difficile de mettre en évidence la présence d'une couche

graphitique autour des particules métalliques par microscopie électronique à transmission : d'une part, les particules sont très petites, et d'autre part elles sont trop intimement mêlées au carbone pour que l'on puisse faire la distinction entre le support et une couche graphitique formée autour des particules métalliques.

Afin d'essayer d'obtenir des catalyseurs Pt/xérogel de carbone actifs, on a tenté soit d'oxyder légèrement le support afin d'augmenter la fraction de vide des nodules de carbone, soit d'effectuer la pyrolyse sous atmosphère contenant de l'hydrogène de manière à empêcher le dépôt éventuel de carbone en hydrogénant les radicaux organiques libérés du réseau polymérique sous l'effet de la chaleur. Des xérogels organiques chargés en platine ont donc été traités à des températures variables et sous des atmosphères oxydantes ou réductrices de manière à libérer les particules métalliques ou à empêcher leur recouvrement par un dépôt de carbone.

Les premiers essais ont porté sur l'oxydation partielle du support carboné. Cette oxydation est évidemment limitée par le degré de résistance mécanique du support que l'on souhaite conserver. Que le gel soit ou non chargé en métal, la pyrolyse à 800°C sous atmosphère inerte conduit à une perte de masse de l'ordre de 40% dont un quart correspond à du carbone libéré sous forme de CO, de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de molécules organiques de plus grande taille. Quelques essais préliminaires ont montré qu'au-delà de 70% de perte de masse totale à la pyrolyse, le matériau carboné devient trop fragile pour une utilisation comme support de catalyseur. Le matériau s'effrite facilement et une quantité élevée de fines risque de se former lors d'un empilement de pellets en lit fixe. Les essais d'oxydation du support se sont donc limités à une perte de masse de 60% maximum. L'oxydation a été réalisée en introduisant de la vapeur d'eau dans l'atmosphère lors de la pyrolyse du support, le gaz porteur restant l'azote; l'activation par la vapeur d'eau est en effet un procédé couramment utilisé pour développer la porosité des matériaux carbonés issus de sources naturelles [20]. Le courant d'azote passe préalablement dans un réservoir rempli d'eau désionisée préchauffée à une température donnée. Ce préchauffage est réalisé par l'intermédiaire d'une double enveloppe parcourue par de l'eau mise à température via un bain thermostatique. Un verre fritté assure la bonne division du courant de gaz au sein du liquide, et une bande chauffante empêche la condensation de l'eau dans les conduites menant au four de pyrolyse. Le programme de température a été conservé identique à celui utilisé pour une pyrolyse sous azote seul (§ 9.2.1). La température de l'eau a été fixée entre 20 et 80°C, le débit d'azote étant maintenu constant et égal à 0.045 mol/min; la teneur en eau de l'atmosphère de pyrolyse n'a pas été mesurée, et les résultats sont donc présentés en fonction de la perte de masse totale observée à la pyrolyse. À titre de comparaison, des essais d'oxydation ont été réalisés sur des xérogels de carbone ne contenant pas de métal et sur des xérogels de carbone chargés en platine ou en palladium par cogélification avec différents complexants.

Les résultats montrent que l'oxydation est beaucoup plus aisée lorsque du platine ou du palladium est dispersé dans le support. Pour comparaison, lorsque l'eau du réservoir est portée à 70°C, la perte de masse d'un xérogel carbone pur pendant la pyrolyse est de l'ordre de 55%; dans les mêmes conditions, un xérogel de carbone chargé en platine ou en palladium est complètement oxydé, et seules des cendres sont récupérées à la fin du traitement. Il faut diminuer la température de l'eau à 30°C pour atteindre 60% de perte de masse maximum, et à 20°C pour passer sous les 50% de perte de masse. Une autre solution pour réduire la perte de masse consiste à n'injecter la vapeur d'eau que pendant une partie du traitement de pyrolyse. La Fig. 9.12 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de quelques

échantillons obtenus par pyrolyse sous une atmosphère contenant des quantités variables de vapeur d'eau, et donc présentant des pertes de masse totale  $\Delta m$  différentes. Les caractéristiques texturales correspondantes sont rassemblées au Tableau 9.2. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote effectuées sur les xérogels de carbone ne contenant pas de métal montrent que la microporosité des matériaux se développe fortement durant la pyrolyse lorsque de la vapeur d'eau est injectée (Fig. 9.12a). Le volume adsorbé à basse pression relative est en effet beaucoup plus élevé pour l'échantillon oxydé que pour celui pyrolysé sous azote pur. Le volume des micropores,  $V_{DUB}$ , passe de 0.25 à 0.45 cm<sup>3</sup>/g pour une perte de masse totale augmentant de 41 à 55%. La mésoporosité est très peu affectée par le traitement d'oxydation : l'augmentation de volume poreux total est presque complètement due à l'augmentation du volume des micropores. L'hystérésis du xérogel de carbone oxydé est légèrement déplacée vers des valeurs plus élevées de pression relative, ce qui indique une légère augmentation de la taille des pores. Ces résultats montrent que la pyrolyse sous atmosphère humide est a priori tout indiquée pour augmenter la microporosité d'un xérogel de carbone chargé en métal, et pour améliorer l'accessibilité de ce dernier.

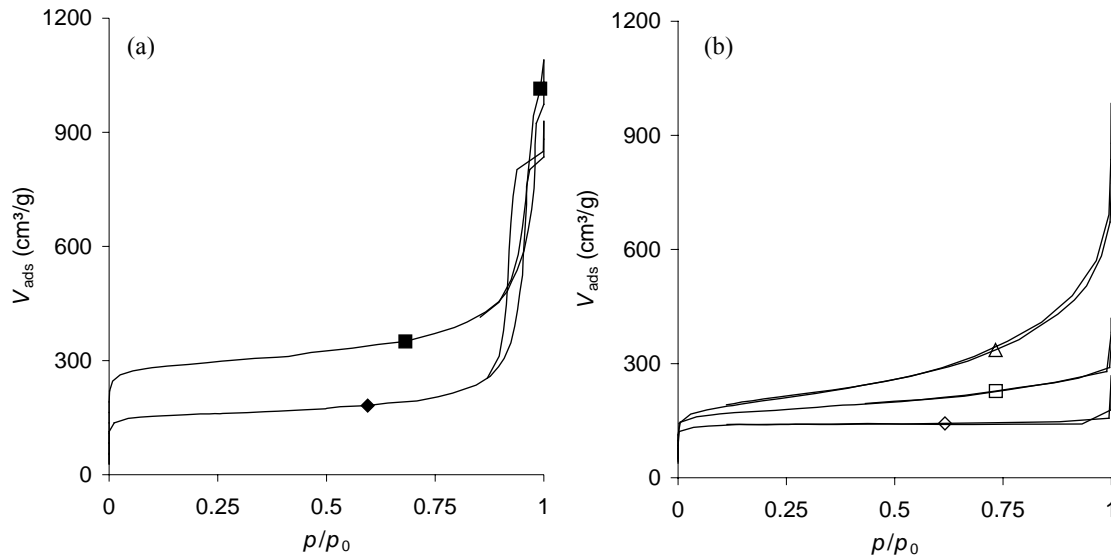


Fig. 9.12. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour des xérogels de carbone pyrolysés en présence de vapeur d'eau. (a) xérogel de carbone sans métal : (◆) pyrolyse sous azote seul,  $\Delta m = 41\%$ ; (■) pyrolyse sous azote en présence de vapeur d'eau,  $\Delta m = 55\%$ . (b) xérogel de carbone chargé en platine par cogélfication avec le THB (Pt-THB-6-6.00) : (◇) pyrolyse sous azote seul,  $\Delta m = 40\%$ ; (□) pyrolyse sous azote en présence de vapeur d'eau,  $\Delta m = 50\%$ ; (△) pyrolyse sous azote en présence de vapeur d'eau,  $\Delta m = 60\%$ .

Les résultats obtenus avec les échantillons contenant du platine ou du palladium synthétisés par cogélfication sont très différents. L'oxydation du support n'augmente que très peu la microporosité et développe par contre fortement les pores de plus grande taille. En outre, dans le cas de xérogels chargés en Pt ou Pd présentant plus de 70% de perte de masse totale lors de la pyrolyse sous mélange azote-eau, le matériau est souvent rongé de manière peu homogène : des cavités apparaissent lorsque celui-ci est fortement oxydé (perte de masse totale supérieure à 70%). Ces résultats indiquent que l'oxydation du carbone n'a pas lieu dans la microporosité, mais bien à la surface des nodules, à certains emplacements

privilegiés. Il est très probable que les quelques particules métalliques de plus grande taille, non incluses dans les nodules de polymère et donc accessibles dès le début du traitement, constituent les points de départ d'une oxydation rapide du matériau. L'oxydation a lieu préférentiellement à la surface des nodules de polymère, et la présence d'eau n'a plus qu'un effet très limité sur la microporosité. La combustion du polymère au contact des particules de palladium ou de platine élève certainement la température de la surface métallique, entraînant la formation de points chauds qui accélèrent l'élimination locale du carbone. Le métal inclus à l'origine dans les nodules de carbone n'est libéré que progressivement à mesure que le front d'oxydation avance vers l'intérieur, et ne peut rester sous la forme de petites particules puisqu'il se retrouve alors localisé dans la méso- ou la macroporosité. Les résultats obtenus sont similaires quels que soient le métal (Pd ou Pt) et la texture d'origine.

Tableau 9.2. Caractéristiques texturales des échantillons pyrolysés en présence d'eau

Échantillon	atmosphère de pyrolyse	$\Delta m$	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{DUB}}$	$V_{\text{p}}$	$V_{\text{Hg}}$	$V_{\text{v}}$
		(%)	(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)
		$\pm 1$	$\pm 5$	$\pm 0.01$	$\pm 0.05$	$\pm 0.05$	$\pm 0.1$
xérogel de carbone	N <sub>2</sub>	41	615	0.25	1.29	1.01	1.3
xérogel de carbone	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	55	1120	0.45	1.50	0.98	1.5
Pt/xérogel de carbone	N <sub>2</sub>	40	560	0.22	0.22	1.66	1.9
Pt/xérogel de carbone	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	50	660	0.27	0.45	1.73	2.0
Pt/xérogel de carbone	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	60	730	0.32	1.07	1.92	2.3

Ainsi, un traitement d'oxydation limité reste sans effet sur l'accessibilité du métal. Les mesures de chimisorption du CO et les tests catalytiques conduisent aux mêmes résultats, que le support soit oxydé ou non à la vapeur d'eau. Comme dans le cas des matériaux pyrolysés sous azote, la quantité de CO chimisorbé est négligeable, et la conversion observée lors de l'hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane reste extrêmement faible par rapport à des catalyseurs Pt/C ou Pd/C obtenus par imprégnation. Les résultats sont identiques lorsque l'oxygène est utilisé à la place de la vapeur d'eau, ou lorsque le traitement d'oxydation est effectué après une pyrolyse à 800°C sous azote pur. L'oxydation du support est facilitée par la présence de métal, mais a lieu à la surface des nodules de polymère, et non à l'intérieur de ceux-ci. Que les particules métalliques obtenues après pyrolyse soient inaccessibles à cause de la formation d'une couche de carbone graphitisé ou d'une microporosité insuffisamment développée, un traitement d'oxydation ne permet pas d'y remédier.

Le second traitement envisagé concerne la pyrolyse sous atmosphère réductrice (mélange azote-hydrogène). Le but de l'opération est d'empêcher, lors de la pyrolyse, le recouvrement éventuel des particules métalliques par une couche de carbone graphitisé en réduisant les radicaux organiques libérés sous l'effet de la chaleur. Idéalement, de l'hydrogène devrait être présent dans l'atmosphère de pyrolyse tout au long du traitement thermique. Cependant, l'hydrogène gazéifie le polymère, et ce d'autant plus aisément que du métal s'y trouve dispersé. En effet, la Fig. 9.13a montre que la perte de masse est beaucoup plus rapide en présence de métal et que, sous hydrogène pur, il n'est pas possible de dépasser 400°C sans que la perte de masse soit supérieure à 60%. En outre, la spectrométrie infrarouge confirme qu'une température de 800°C minimum est toujours nécessaire à l'obtention d'un matériau carboné lorsque de l'hydrogène est introduit dans l'atmosphère de pyrolyse. En effet, les différents pics d'absorption, correspondant aux liaisons –OH, C–O–C ou C–H, ne sont éliminés qu'au-delà de 800°C. Quelques essais préliminaires ont montré que la teneur en

hydrogène dans le courant d'azote devait être limitée à 10% maximum lors de la pyrolyse de xérogels organiques chargés en platine ou en palladium, le programme de température étant maintenu identique à celui utilisé pour la pyrolyse sous azote (§ 9.2.1 : 2 h à 800°C, paliers de température à 150 et 400°C). Au-delà de 10% d'hydrogène, la perte de masse est telle que le matériau s'effrite lorsqu'on le manipule. Les essais de pyrolyse sous atmosphère réductrice ont donc été effectués à 800°C, selon le même programme de température que dans le cas d'une pyrolyse sous azote avec 1 à 10% d'hydrogène dans le courant gazeux.

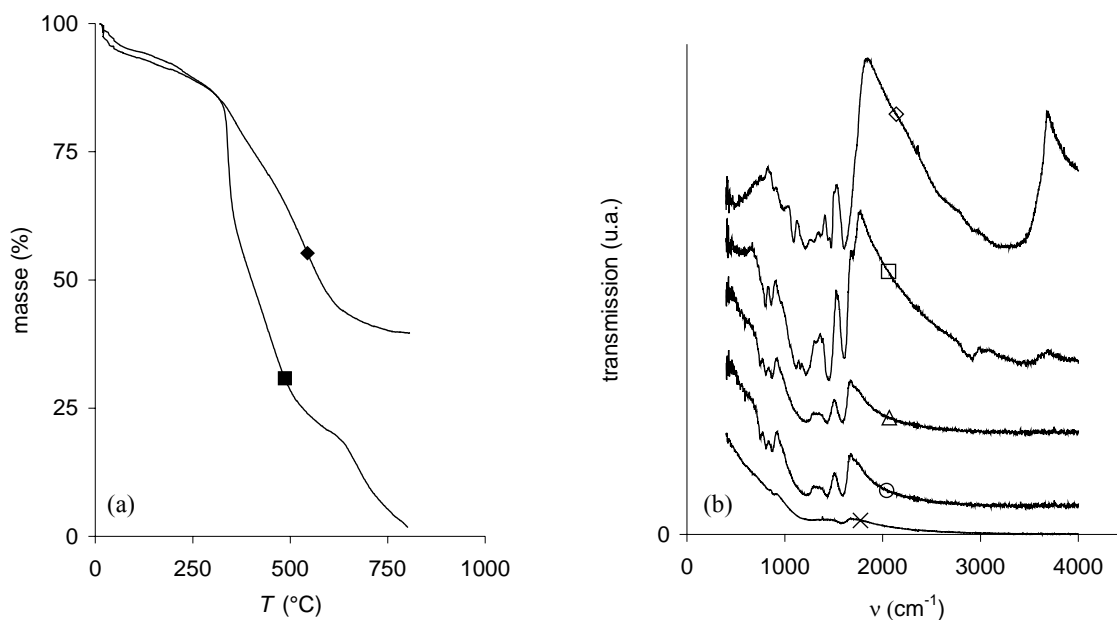


Fig. 9.13. Pyrolyse sous atmosphère réductrice. (a) Analyse thermogravimétrique sous  $H_2$  pur : (◆) xérogel organique sans métal; (■) xérogel organique chargé en Pt par cogélification. (b) Spectroscopie infrarouge effectuée sur un xérogel organique chargé en platine ayant subi divers traitements : (◇) xérogel sec; (□) xérogel pyrolysé sous  $H_2$  à 400°C; (△) xérogel pyrolysé sous  $H_2$  à 500°C; (○) xérogel pyrolysé sous mélange  $N_2$ - $H_2$  (90%-10%) à 500°C; (×) xérogel pyrolysé sous mélange  $N_2$ - $H_2$  (90%-10%) à 700°C. Les courbes sont décalées les unes par rapport aux autres pour éviter leur superposition.

Les résultats des mesures d'adsorption-désorption d'azote sont très similaires à ceux obtenus pour des supports oxydés par de la vapeur d'eau, présentés à la Fig. 9.12b. La présence d'hydrogène augmente le volume des grands pores sans beaucoup modifier la microporosité. Malgré une perte de masse atteignant 50 à 70%, au lieu de 40% lorsque seul de l'azote est utilisé comme gaz de pyrolyse, la surface accessible du métal, mesurée par chimisorption du CO, n'est pas augmentée et reste négligeable par rapport aux surfaces accessibles obtenues par imprégnation d'un support carboné préexistant. Les résultats des tests catalytiques d'hydrodéchloration du 1,2-dichloroéthane sont médiocres : la conversion du 1,2-dichloroéthane ne dépasse pas 8% pour ces échantillons particuliers avec une masse de 250 mg de catalyseur. Si le dépôt d'une couche carbonée à la surface des particules métalliques lors de la pyrolyse est responsable de l'inaccessibilité du métal, un traitement thermique sous atmosphère réductrice ne résout pas le problème. À nouveau, lorsque la perte de masse lors de la pyrolyse est supérieure à 70%, on constate l'apparition de cavités dans le matériau. Il est très probable que les quelques grosses particules de métal accessibles dès le début du traitement soient le siège d'une décomposition locale rapide du support

polymérique. Comme dans le cas d'une oxydation, le matériau est alors gazéifié à partir de la surface des nodules de polymère, et les petites particules métalliques encapsulées dans le matériau ne sont libérées que lorsque le front de gazéification les atteint. Elles sont alors libres de migrer dans la méso- ou la macroporosité et de s'incorporer à des particules métalliques de grande taille.

Les traitements d'oxydation ou de réduction, effectués lors de la pyrolyse ou après celle-ci, n'ont pas permis de rendre accessibles les petites particules de palladium et de platine insérées dans le réseau de polymère. Les performances en catalyse de ces matériaux sont donc très inférieures à celles obtenues pour des catalyseurs obtenus par imprégnation d'un support carboné préexistant de même nature. Néanmoins, il n'est pas exclu que les matériaux préparés par cogélification trouvent des applications dans d'autres domaines.

## 9.5 CONCLUSIONS

Afin de synthétiser des xérogels de carbone contenant des nanoparticules métalliques, le procédé de cogélification a été appliqué aux gels organiques résorcinol-formaldéhyde. Cette technique consiste à utiliser un complexant du métal possédant une fonction chimique capable de réagir avec le réseau polymérique en formation de manière à ancrer le métal au matériau précurseur du carbone. L'incorporation du métal à l'intérieur même du polymère organique devrait permettre de conserver des particules de petite taille même après un traitement de pyrolyse à température élevée.

Parmi les molécules commercialisées susceptibles de copolymériser avec le résorcinol et le formaldéhyde, le choix d'un complexant à la fois soluble dans la solution de précurseurs et conduisant à des complexes de métaux de transition stables lors de la gélification est très limité. Des gels organiques homogènes contenant du platine ont pu être obtenus avec la N1-(2-aminoéthyl)-2-(4-hydroxyphényl)acétamide (AHA), le 1,2,4-trihydroxybenzène (THB) et le 4-hydroxybenzèneacétonitrile (HBC). Pour le palladium, la AHA et le THB permettent l'incorporation du métal. Dans le cas du cuivre et du nickel, seul le HBC a permis d'empêcher la précipitation du métal en cours de gélification.

Le fait d'obtenir un gel homogène ne signifie pas pour autant que le métal est bien dispersé dans la matrice organique. Dès la fin de l'étape de séchage, des particules de grande taille (40 nm) sont détectées pour les couples Pd-AHA et Pd-THB. Dans le cas du Pd complexé par le THB, il est possible de remédier au problème en remplaçant une partie du résorcinol par le THB de manière à ce que le complexant soit en large excès par rapport au palladium. La faible solubilité du AHA empêche de faire de même pour ce complexant.

Le matériau carboné chargé en métal est obtenu par traitement thermique sous gaz inerte. Après pyrolyse à 800°C, les complexes de HBC (Ni et Cu) conduisent à des particules de taille trop élevée pour une utilisation en catalyse (10 à 30 nm de diamètre), ce qui indique que le complexe ne s'est pas inséré dans le réseau polymérique. Par contre, des particules de petite taille (3 à 5 nm) ont été obtenues pour les complexes Pt-AHA, Pt-THB et Pt-HBC, ainsi que pour le couple Pd-THB en cas d'excès de complexant. Les complexes métalliques ont, dans ce cas, copolymérisé avec le résorcinol et le formaldéhyde, ce qui a permis l'encapsulation de métal à l'intérieur du polymère et de prévenir le frittage des particules métalliques lors de la pyrolyse.

Les nanoparticules de palladium ou de platine obtenues ne sont pas accessibles, et les résultats des tests catalytiques sont, par conséquent, très médiocres par rapport à ceux obtenus pour des catalyseurs préparés par imprégnation de xérogels de carbone. Les traitements d'oxydation du support ou la pyrolyse sous atmosphère réductrice conduisent au développement de la macroporosité du matériau et ne permettent pas d'améliorer l'accessibilité des petites particules métalliques. Le procédé de cogélification, bien que séduisant dans son principe, n'est pas applicable aux gels organiques résorcinol-formaldéhyde en vue de la synthèse de catalyseurs métal/xérogel de carbone performants.

## RÉFÉRENCES

- [1] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon* 42 (2004) 619.
- [2] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, F. Béguin, J.-P. Pirard. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon* 43 (2005) 2481.
- [3] A. Léonard, N. Job, S. Blacher, J.-P. Pirard, M. Crine, W. Jomaa. Suitability of convective air drying for the production of porous resorcinol-formaldehyde xerogels. *Carbon* 43 (2005) 1808.
- [4] F.J. Maldonado-Hódar, M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla. Synthesis and textural characterization of organic aerogels, transition-metal-containing aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon* 37 (1999) 1199.
- [5] F.J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-Garcia. Metal-carbon aerogels as catalysts and catalysts supports. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 1007.
- [6] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard. Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by solubilization of metal salts in resorcinol-formaldehyde aqueous solution. *Carbon* 42 (2004) 3217.
- [7] N. Job, B. Heinrichs, F. Ferauche, F. Noville, J. Marien, J.-P. Pirard. Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on Pd-Ag catalysts supported on tailored texture carbon xerogels. *Catal. Today* 102-103 (2005) 234.
- [8] B. Breitscheidel, J. Zieder, U. Schubert. Metal complexes in inorganic matrices. 7. Nanometer-sized, uniform metal particles in a SiO<sub>2</sub> matrix by sol-gel processing of metal complexes. *Chem. Mater.* 3 (1991) 559.
- [9] P. Delhez, B. Heinrichs, J.-P. Pirard, J.-P. Schoebrechts. Process for the preparation of a catalyst and its use for the conversion of chloroalkanes into alkenes containing less chlorine. European Patent EP 0745426 A1 (1996), Brevet belge BE 1009400 A3 (1997), US Patent 6 072 096 (2000).
- [10] B. Heinrichs, P. Delhez, J.-P. Schoebrechts, J.-P. Pirard. Palladium-silver sol-gel catalysts for selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane into ethylene. *J. Catal.* 172 (1997) 322.
- [11] B. Heinrichs. L'hydrodéchloration sélective du 1,2-dichloroéthane en éthylène sur des catalyseurs Pd-Ag/SiO<sub>2</sub>. Thèse de doctorat, Université de Liège, Faculté des Sciences appliquées, 1999.
- [12] S. Lambert. Development of Pd, Ag and Cu based mono and bimetallic cogelled catalysts and their use in hydrodechlorination and oxidation reactions. Thèse de doctorat, Université de Liège, Faculté des Sciences appliquées, 2003.



- 
- [13] S. Lambert, C. Cellier, P. Grange, J.-P. Pirard, B. Heinrichs. Synthesis of Pd/SiO<sub>2</sub>, Ag/SiO<sub>2</sub>, and Cu/SiO<sub>2</sub> cogelled xerogel catalysts: study of metal dispersion and catalytic activity. *J. Catal.* 221 (2004) 335.
- [14] A.J. Lecloux. Texture of catalysts. *In: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Catalysis: Science and Technology*, vol. 2, Springer, Berlin, 1981, p. 171.
- [15] C. Alié, R. Pirard, A.J. Lecloux, J.-P. Pirard. Preparation of low density xerogels through additives to TEOS-based alcogels. *J. Non-Cryst. Solids* 246 (1999) 216.
- [16] G. Bergeret, P. Gallezot. Particle size and dispersion measurement. *In: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 439.
- [17] A. Oberlin, J.-P. Rouchy. Transformation des carbones non graphitables par traitement thermique en présence de fer. *Carbon* 9 (1971) 39.
- [18] M. Audier, A. Oberlin, M. Oberlin, M. Coulon, L. Bonnetain. Morphology and crystalline order in catalytic carbons. *Carbon* 19 (1981) 217.
- [19] F.J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, Y. Hanzawa, Y. Yamada. Catalytic graphitization of carbon aerogels by transition metals. *Langmuir* 16 (2000) 4367.
- [20] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, M. Thwaites. Activated carbons – Production and applications. *In: J.W. Patrick (Ed.), Porosity in carbons*, Wiley, UK, 1995, p. 227.



# Conclusions générales

---

## SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX CARBONÉS POREUX

Des matériaux carbonés très poreux peuvent être obtenus par séchage par évaporation du solvant et pyrolyse de gels aqueux résorcinol-formaldéhyde. Leur texture poreuse peut être très finement ajustée dans le domaine méso- et macroporeux en choisissant des valeurs adéquates des variables de synthèse. En particulier, la taille des pores peut être ajustée entre 2 nm et quelques  $\mu\text{m}$  selon la composition de la solution de précurseurs, la température de gélification et la durée du vieillissement du gel. Les variables de synthèse principales sont le taux de dilution et le pH de la solution aqueuse résorcinol-formaldéhyde. Au niveau de la texture du gel humide, ces variables fixent à la fois la taille des structures polymériques, constituées de nodules plus ou moins sphériques et interconnectés, et celle des vides internodulaires. Globalement, à taux de dilution fixé, une diminution du pH de la solution de précurseurs conduit à une augmentation de la taille des nodules de polymère. Une augmentation du taux de dilution provoque une augmentation de la taille des espaces internodulaires, mais conduit également à une augmentation de la taille des nodules eux-mêmes lorsque le pH de la solution de précurseurs est bas ( $\text{pH} < 6.00$ ). La température de gélification et de vieillissement a également un effet sur la texture poreuse, surtout lorsque le pH de la solution de précurseurs est bas ( $< 6.00$ ). Une augmentation de la température de synthèse a pour effet de diminuer la taille des pores du gel, mais cet effet peut être aisément compensé en diminuant le pH de la solution de précurseurs. La durée du vieillissement du gel dépend à la fois de la température et du pH de la solution de précurseurs. À  $70^\circ\text{C}$  et pour les conditions de pH menant à la vitesse de réaction la plus lente ( $4 < \text{pH} < 6$ ), la durée nécessaire au vieillissement ne dépasse pas 48 h, et peut être ramenée à moins de 24 h pour les pH plus bas ou plus élevés, la vitesse de réaction étant alors plus rapide que dans les conditions de pH intermédiaires. Augmenter la température diminue également la durée nécessaire du vieillissement, mais peut conduire à la formation de bulles dans le gel, surtout lors de la préparation de monolithes de grande taille.

Trois méthodes peuvent être utilisées pour extraire le solvant du gel : le séchage supercritique, la lyophilisation et le séchage par évaporation du solvant. Le séchage par évaporation étant réputé destructeur de la texture poreuse du matériau, il est systématiquement remplacé par le séchage supercritique, qui est la technique la plus répandue dans la littérature, ou la lyophilisation. Cependant, la présente étude a montré que des matériaux toujours très poreux pouvaient être préparés par simple séchage par évaporation du solvant, sans aucun prétraitement du gel. Le séchage supercritique et la lyophilisation nécessitent des traitements préalables du gel humide (échanges de solvants, congélation) et ils ne peuvent être effectués que selon une procédure discontinue, ce qui les rend inévitablement coûteux et peu adaptés à un procédé industriel. Le séchage par simple évaporation du solvant peut au contraire être réalisé sous air, à pression ambiante et à température modérée (entre  $20$  et  $160^\circ\text{C}$ , selon la texture poreuse du gel humide), et de

manière continue. Ce procédé peut donc être envisagé pour des productions à grande échelle à un coût abordable.

La texture du gel sec, et donc du matériau carboné obtenu après pyrolyse, dépend de la technique de séchage utilisée. Lorsque les pores du gel humide sont de petite taille, ou lorsque la structure polymérique n'est pas suffisamment dense, le gel subit un retrait lors d'un séchage par évaporation. Par exemple, pour un taux de dilution de 5.7, correspondant à un volume poreux après séchage de  $2.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  lorsque aucun retrait n'a lieu, le volume du gel diminue lors du séchage pour des pores de taille inférieure à 100 nm environ. Cette limite de la taille de pores varie selon la densité de la structure polymérique. En effet, les forces capillaires responsables du retrait sont d'autant plus grandes que la taille des pores diminue, et la résistance à ces forces augmente avec la densité du gel. En d'autres termes, un gel se contracte pour des pores de taille d'autant plus grande que la densité du gel humide est faible. Cependant, le retrait ne conduit pas nécessairement à la destruction complète de la porosité : des matériaux très poreux peuvent toujours être obtenus, mais le volume poreux résiduel dépend alors de la taille des pores. Lorsque les pores sont de taille suffisamment élevée, les tensions capillaires ne sont pas suffisantes pour déformer le matériau, et la taille des pores n'est plus exclusivement liée à la taille des nodules de polymère, mais également au taux de dilution du gel. Le séchage supercritique et la lyophilisation permettent, dans une certaine mesure, de diminuer les tensions capillaires. Bien qu'en théorie ces techniques suppriment les interfaces gaz-liquides responsables des tensions lors du séchage par évaporation, un retrait du matériau est à nouveau constaté lorsque la taille des pores est petite ou lorsque la densité du matériau est faible. Dans le cas d'un séchage supercritique, le retrait est dû à la présence d'eau résiduelle à l'intérieur des pores, et ce même après échanges de solvants. En effet, il est difficile d'éliminer complètement l'eau qui continue probablement à se former lors du séchage par condensation des groupements hydroxyméthyl du polymère. Dans le cas de la lyophilisation, l'élimination du solvant est fortement ralentie par la diffusion de l'eau dans les pores de petite taille, ce qui conduit à la fusion de la glace, et à un séchage partiel par évaporation. Le retrait obtenu avec ces deux procédés est cependant moindre que dans le cas d'un séchage par évaporation. À titre de comparaison, pour un taux de dilution fixé à 5.7, les aérogels et les cryogels commencent à se contracter pour une taille de pores de l'ordre de 30 nm environ, au lieu de 100 nm pour les xérogels. Il faut noter que la lyophilisation ne permet pas de préparer des cryogels homogènes de très basse densité. En effet, lorsque le taux de dilution est trop élevé ( $> 10$ ), des cristaux de glace peuvent croître à l'intérieur du gel, déformant celui-ci pour donner naissance à de longs canaux de plusieurs  $\mu\text{m}$  de large. Après séchage, ces canaux fragilisent le matériau. Enfin, si des monolithes sont aisément préparés par séchage supercritique ou par évaporation du solvant, il est presque impossible d'en obtenir en utilisant la lyophilisation : le choc thermique lors de la congélation est suffisant pour briser le gel, quelle que soit la texture poreuse.

Bien que le séchage supercritique ou la lyophilisation puissent être utiles lorsque des pores de petite taille ( $< 50 \text{ nm}$ ) doivent être combinés à un grand volume poreux ( $> 2 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), l'utilisation de ces techniques, à la fois coûteuses et difficiles à mettre en oeuvre, est tout à fait injustifiée dans de nombreux cas. En particulier, toutes les tailles de pores sont accessibles par séchage par évaporation et il n'est pas toujours nécessaire que le volume poreux soit très élevé. Par ailleurs, un volume poreux élevé conduit à une dégradation de la résistance mécanique des gels organiques secs et des matériaux carbonés obtenus, ce qui limite l'intérêt de ce type de matériaux pour des applications nécessitant des carbones de texture contrôlée sous une forme autre que de la poudre. Pour des applications en catalyse,

en adsorption ou en électrochimie, le séchage par évaporation convient à la préparation de matériaux carbonés poreux, de texture contrôlée dans une large gamme de taille de pores et de volume poreux. En particulier, le procédé de séchage convectif sous air est particulièrement bien adapté à une production à large échelle de ces matériaux. Les variables de séchage, c'est-à-dire la température et la vitesse superficielle de l'air, n'ont aucune influence sur la texture poreuse finale du gel. S'il a lieu, le retrait est complètement isotrope. Cependant, le séchage doit être minutieusement contrôlé dans le cas de la fabrication de monolithes présentant des pores de petite taille. Pour comparaison, il est possible de sécher sans dommage un cylindre macroporeux de 2.8 cm de diamètre et de 1 cm de hauteur en un peu plus d'une heure à 160°C et avec une vitesse superficielle de l'air de 2 m/s. Par contre, le même cylindre présentant des petits mésopores (taille des pores de l'ordre de 10 à 15 nm après séchage) requiert 20 h à 30°C et à 2 m/s, si l'on veut éviter toute fissuration du matériau.

Les travaux concernant la synthèse du gel, le séchage de celui-ci, et la pyrolyse du matériau polymère obtenu permettent d'envisager la mise au point d'un procédé industriel de préparation de matériaux carbonés poreux de texture contrôlée. La synthèse et la mise en forme du gel peuvent être directement suivies d'un procédé combiné de séchage convectif à l'air et de pyrolyse sous atmosphère inerte. En particulier, le séchage convectif se ralentit fortement après évacuation de 90% du solvant environ, lorsque les limitations diffusionnelles internes deviennent prédominantes, et pourrait être accéléré dans sa dernière phase en augmentant progressivement la température. Cette augmentation de température, effectuée sous atmosphère inerte, pourrait constituer le début de l'étape de pyrolyse. Un cycle combiné 'séchage-pyrolyse' devrait pouvoir être réalisé en quatre à huit heures environ, selon la taille des pores, pour des monolithes de l'ordre de 3 cm<sup>3</sup>.

## CATALYSEURS MÉTALLIQUES SUPPORTÉS SUR XÉROGELS DE CARBONE

Le contrôle de la texture poreuse des xérogels de carbone constitue un avantage très intéressant dans le cadre de procédés dont les performances sont liées à la diffusion de matière ou de chaleur dans le matériau. En particulier, les xérogels de carbone peuvent être utilisés en catalyse hétérogène, en tant que supports. En effet, les supports carbonés les plus répandus en catalyse sont les charbons actifs, qui sont obtenus par pyrolyse de sources naturelles (bois, charbon, sous-produits de l'industrie agro-alimentaire). Les charbons actifs présentent néanmoins plusieurs inconvénients : (i) la texture poreuse dépend du matériau d'origine, et n'est donc ni contrôlable, ni reproductible; (ii) la composition n'est pas constante, et ils peuvent contenir jusqu'à 10-15% de cendres; (iii) ils sont généralement assez hydrophobes après traitement à haute température, et ils doivent souvent être traités pour augmenter leur caractère hydrophile en vue de la préparation de catalyseurs par imprégnation avec des solutions aqueuses; (iv) ils sont essentiellement microporeux, ce qui peut conduire à des limitations de transfert de matière lors d'une réaction catalysée par une espèce dispersée sur la surface. Les xérogels de carbone permettent de résoudre ces difficultés puisque leur texture poreuse et leur composition sont entièrement contrôlables. La teneur en cendres est généralement inférieure à 1%, et celles-ci sont constituées de sels très solubles dans l'eau et donc aisément éliminés par lavage. En outre, les xérogels de carbone sont hydrophiles dès après la pyrolyse à 800°C, ce qui permet une imprégnation homogène du matériau. En effet, un xérogel de carbone absorbe, en quelques minutes seulement, 95% de son volume poreux lorsqu'il est plongé dans l'eau.

Ainsi, des catalyseurs Pt/xérogel de carbone extrêmement bien dispersés ont pu être obtenus par simple trempage du matériau carboné dans une solution d'acide hexachloroplatinique. Après séchage et réduction, les particules de platine ont une taille de l'ordre du nm, voire moins. Le platine est déposé sur le support en groupements de quelques atomes. Son accessibilité est néanmoins liée à la texture poreuse du matériau : la dispersion maximale (~100%) a été obtenue pour un support présentant des mésopores de grande taille (40 nm maximum). La perte d'accessibilité constatée pour les autres supports, pour lesquels la dispersion est de 60% environ, semble due à l'emprisonnement d'une partie du métal dans les micropores, ceux-ci étant partiellement bouchés après imprégnation. Néanmoins, les performances des catalyseurs supportés sur xérogel de carbone pour l'hydrogénation du benzène sont de 4 à 10 fois plus élevées que celles relevées dans la littérature pour des catalyseurs supportés sur charbon actif oxydé préparés par la même méthode d'imprégnation.

Des catalyseurs bimétalliques Pd-Ag/C ont été préparés par imprégnation de xérogels de carbone avec des solutions aqueuses de nitrates de ces métaux. À nouveau, les métaux sont très bien dispersés : ils forment des particules d'alliage de 3 à 4 nm de diamètre. Ces catalyseurs ont été utilisés pour mettre en évidence les propriétés de transfert de matière des xérogels de carbone lors d'une réaction chimique, l'hydrodéchloration sélective du 1,2-dichloroéthane en éthylène. Les résultats montrent que les limitations diffusionnelles, fréquemment rencontrées dans les charbons actifs, peuvent être atténuées, voire totalement éliminées par l'utilisation d'un support de texture poreuse appropriée. En effet, en augmentant la taille des pores, la conversion du réactif devient totalement indépendante de la taille des pellets, ce qui indique que la vitesse de réaction apparente n'est pas influencée par la diffusion des réactifs à l'intérieur des pores du matériau : le catalyseur fonctionne en régime chimique. La texture poreuse des xérogels de carbone étant extrêmement flexible, il est possible de l'adapter en fonction de la réaction envisagée et de la taille de pellets requise pour une application en lit fixe.

Afin de simplifier la synthèse de catalyseurs métalliques supportés sur xérogels de carbone, il a été envisagé d'introduire directement l'espèce active à l'intérieur du gel résorcinol-formaldéhyde en y dissolvant un sel du métal correspondant. Généralement, l'ajout d'un complexant est également nécessaire de manière à empêcher la réduction du métal par le formaldéhyde au cours de la gélification. L'utilisation de complexants classiques, comme l'acide hydroxyéthyléthylènediaminetriacétique (HEDTA) ou l'acide diéthylènetriaminopentaacétique (DTPA), ne permet pas de maintenir le métal en solution. Bien que le gel soit macroscopiquement homogène, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission mettent en évidence, dès la fin du séchage, la formation de particules métalliques de grande taille : entre 10 et 40 nm selon le métal et le complexant. Le complexe n'est pas suffisamment stable pour empêcher la réduction et la précipitation locale du métal. La propyléthylènediamine (PED), en revanche, permet de conserver le métal à l'état de complexe jusqu'à l'issue du séchage, mais la pyrolyse provoque le frittage de celui-ci, et il n'est pas possible d'obtenir des particules métalliques de taille inférieure à 10 nm. Le complexe métal-PED, soluble dans l'eau, est rejeté à l'extérieur de la phase organique, ce qui rend possible la migration du métal à l'intérieur de la méso- et de la macroporosité lors du traitement thermique. Pour des applications performantes en catalyse, la taille des particules métalliques doit impérativement être diminuée, surtout dans le cas de métaux coûteux comme le palladium ou le platine.

Pour remédier à ce problème, les complexants classiques ont été remplacés par des molécules susceptibles à la fois de complexer le métal et de copolymériser avec le résorcinol et le formaldéhyde de manière à ancrer le métal dans la phase organique. Ce procédé, appelé 'cogélification', avait été utilisé avec succès dans des travaux antérieurs pour la synthèse de catalyseurs métalliques dispersés sur silice. Le but est d'empêcher le frittage du métal lors de la pyrolyse de manière à le conserver à l'état de petites particules. S'il est possible, pour certains couples métal-complexant, d'obtenir après pyrolyse des particules de petite taille (~5 nm) insérées dans les nodules de carbone, celles-ci ne sont malheureusement pas accessibles. Par conséquent, les performances catalytiques obtenues sont très médiocres comparées à celles relevées pour des catalyseurs préparés par imprégnation. Il est possible que le réseau de micropores à l'intérieur des nodules ne soit pas suffisamment développé pour permettre l'accès à la totalité de la surface des particules métalliques, mais il semble plus vraisemblable que celles-ci se recouvrent, lors de la pyrolyse, d'une couche de carbone graphitique. Plusieurs traitements ont été tentés afin de libérer l'accès aux particules métalliques : (i) l'oxydation partielle du support lors de la pyrolyse, par la vapeur d'eau ou l'oxygène, de manière à développer la microporosité du support; (ii) la pyrolyse du support sous atmosphère réductrice azote-hydrogène, de manière à empêcher le dépôt de carbone sur les particules métalliques par dégradation de radicaux organiques. Aucune de ces deux méthodes n'a permis une amélioration de l'accessibilité des particules métalliques. L'oxydation, en présence de particules métalliques, ne conduit pas au développement de la microporosité, mais bien à celui de la méso- et de la macroporosité. Quelques particules métalliques de grande taille sont présentes à la surface des nodule de carbone, et l'oxydation du support a lieu préférentiellement à l'interface entre ces particules et le carbone, ce qui conduit à une dégradation du support à partir de l'extérieur des nodules. La pyrolyse sous mélange azote-hydrogène conduit au même résultat; dans ce cas, les particules métalliques situées à l'extérieur des nodules provoquent la gazéification du support. Par conséquent, il faut conclure que la cogélification ne permet pas d'obtenir des catalyseurs performants, et que le procédé de synthèse le mieux adapté est actuellement l'imprégnation de supports carbonés préexistants.