
Caractérisations des sulfures de métaux de
transition massiques

Chapitre III

Caractérisations des sulfures de métaux de transition massiques

I. Introduction	89
II. Caractérisations des catalyseurs massiques après synthèse	89
II.1 Sulfures monométalliques	89
II.1.1 Sulfure de cobalt	89
II.1.2 Sulfure de nickel	93
II.1.3 Sulfure de platine	96
II.1.4 Sulfure de palladium	98
II.1.5 Sulfure de rhodium	101
II.2 Sulfures à base de molybdène	104
II.2.1 Sulfure de molybdène	104
II.2.2 Catalyseurs mixtes NiMoS	106
II.2.3 Catalyseurs mixtes CoMoS	111
II.3 Conclusion	116
III. Caractérisations des catalyseurs massiques après test	118
III.1 Sulfures monométalliques	118
III.2 Sulfures à base de molybdène	119
Références bibliographiques	120

I. Introduction

Les différents sulfures de métaux de transition massiques ont été synthétisés selon des protocoles issus de la littérature. Ainsi les sulfures à base de molybdène (MoS_2 , CoMoS et NiMoS) ont été préparés par décomposition thermique de thioels métalliques [1,3]. Les sulfures de cobalt et de nickel (Co_9S_8 et Ni_3S_2) ont été préparés par une méthode à basse température en présence du précurseur nitrate correspondant et le sulfure de sodium (Na_2S) [4]. Enfin, les sulfures de métaux nobles massiques ont été préparés par précipitation en phase non aqueuse entre le chlorure métallique anhydre correspondant et le chlorure de lithium (Li_2S) [5].

Les sulfures de métaux de transition massiques ont été caractérisés après synthèse par spectroscopie des photoélectrons X (XPS), diffraction des rayons X (DRX), analyse élémentaire (CHNS et fluorescence X) et microscopie électronique en transmission (MET) afin de s'assurer de l'obtention des phases catalytiques souhaitées.

Après chaque test catalytique et afin de mettre en évidence leur éventuelle évolution au cours de la réaction, les catalyseurs ont été caractérisés par DRX puis par analyses élémentaires (CHNS et fluorescence X). L'aire BET est mesurée avant et après test.

II. Caractérisations des catalyseurs massiques après synthèse

II.1 Sulfures monométalliques

II.1.1 Sulfure de cobalt

L'isotherme d'adsorption ainsi que la répartition poreuse du sulfure de cobalt sont représentées sur la Figure 1.

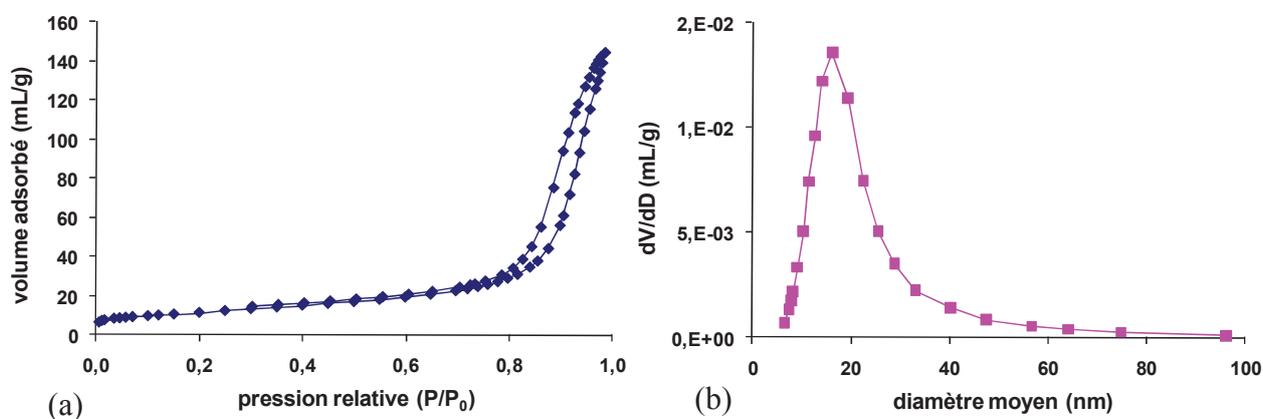


Figure 1 : Isotherme d'adsorption (a) et répartition poreuse (a) du sulfure de cobalt

D'après l'isotherme d'adsorption obtenue et la classification de l'IUPAC [6], le sulfure de cobalt est un adsorbant de type II. Il s'agit donc d'un agglomérat sans porosité particulière dans les grains mais présentant une porosité intergranulaire. La répartition poreuse révèle la mésoporosité du solide. L'aire BET de ce solide est de 40 m²/g.

Les résultats obtenus par DRX, XPS et fluorescence X sont reportés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Caractérisation du sulfure de cobalt par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et fluorescence X (FX) ((x)* : valeur obtenue par XPS)

	Phases identifiées par DRX	Phases attribuées par XPS	Analyse élémentaire par FX et XPS (% pds)			S/Co (at/at)	
			Co	S	C	FX-CHNS	XPS
Co ₉ S ₈	Co ₉ S ₈ , traces de CoS	Co ₉ S ₈ , CoS, CoO	52.9 (48.5)*	26.0 (25.5)*	0.3 (11)*	0.9	1.0

Les analyses XPS et DRX confirment la formation de la phase Co₉S₈ recherchée (le diffractogramme et les spectres XPS sont reportés respectivement Figure 2 et Figure 3). Les rapports atomiques S/Co obtenus sont en accord avec la stœchiométrie de cette structure, le rapport atomique attendu étant 0.88. La non-quantification de la présence d'oxygène lors des analyses élémentaires ainsi que les marges d'erreur des différentes méthodes de caractérisation (fluorescence X (+/- 10%) et analyse CHNS (+/- 5%)) peuvent expliquer que la somme des éléments présents n'atteigne pas 100. Les résultats obtenus par analyses élémentaires et XPS sont proches pour le cobalt et le soufre. Les teneurs en oxygène et en carbone obtenues par XPS s'expliquent par la contamination de surface et par une réoxydation partielle.

L'analyse par DRX a permis d'obtenir le diffractogramme présenté sur la Figure 2.

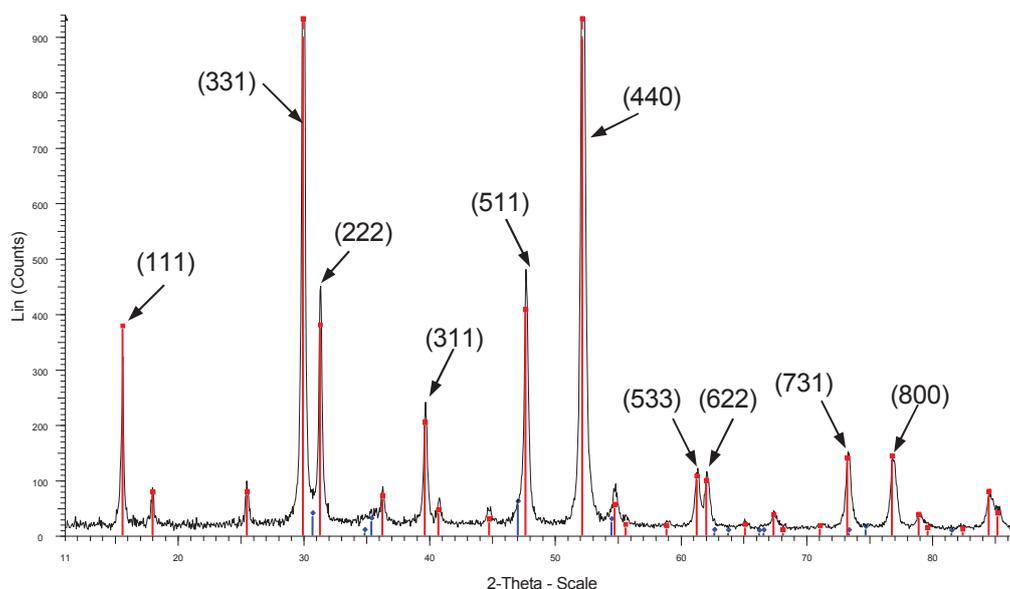


Figure 2 : Diffractogramme du sulfure de cobalt
(indexation rouge : Co_9S_8 , indexation bleue : CoS)

Le diffractogramme met en évidence la présence de la phase Co_9S_8 (N°fiche ICDD 04-004-4525). Des traces de CoS sont également observées (N°fiche ICDD 04-003-2150). Le sulfure de cobalt cristallise selon une structure cubique. La taille moyenne des cristallites de Co_9S_8 , déterminée à partir des raies correspondant aux plans (311), (511) et (440), est comprise entre 26 et 33 nm.

L'analyse XPS confirme la caractérisation obtenue par DRX. Ainsi la phase Co_9S_8 est également présente à la surface du catalyseur (Figure 3).

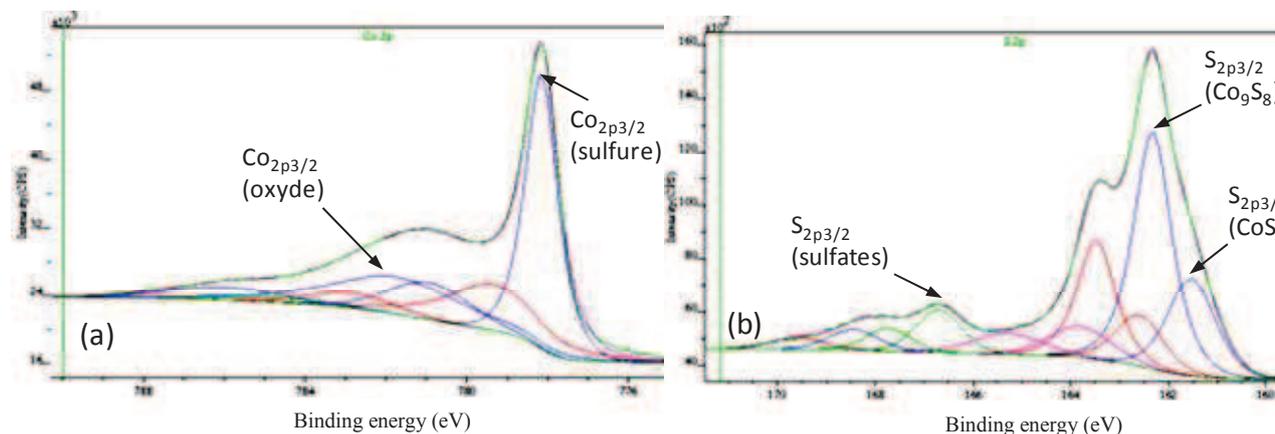


Figure 3 : Spectres de décomposition obtenus par XPS pour le sulfure de cobalt [(a) cobalt, (b) soufre]

Sur le spectre du cobalt se dégage une composante principale $\text{Co } 2p_{3/2}$ à 778.1 eV (Figure 3a). Elle est identifiée comme étant caractéristique de l'espèce Co_9S_8 . Sur le spectre du soufre, deux composantes sulfures, respectivement à 161.6 eV et 162.3 eV sont visibles (Figure 3b). La composante fortement majoritaire à 162.3 eV est associée au sulfure de cobalt Co_9S_8 (environ 70%

relatif). La composante minoritaire peut être associée à la forme Co-S qui est détectée en traces sur les échantillons par DRX (<2% relatif).

Tableau 2 : Analyses quantitatives du sulfure de cobalt obtenues par XPS

		Etat chimique du cobalt		S/Co atomique
		Co-sulfure	Co-O	
Co₉S₈	<i>% relatif</i>	72	28	1.0

L'analyse XPS a montré que 72% du cobalt est engagé dans la phase sulfure et que 28% est engagé dans une phase oxyde. Le rapport atomique obtenu est proche de celui attendu (0.88). Le rapport S/Co est calculé à partir de la quantité totale de soufre et de cobalt.

Par microscopie électronique en transmission (MET), il a été montré que ce solide se présente sous forme d'agrégats de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres de longueur (Figure 4). Cela est cohérent avec les résultats obtenus par DRX. Les résultats des analyses EDS qualitatives mettent à jour la présence des éléments C, O, S et Co.

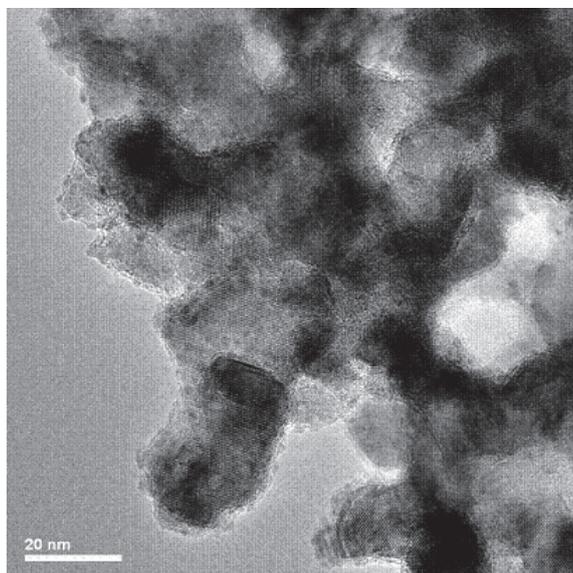


Figure 4 : Image MET de Co₉S₈

II.1.2 Sulfure de nickel

L'isotherme d'adsorption ainsi que la répartition poreuse du sulfure de nickel sont représentées sur la Figure 5.

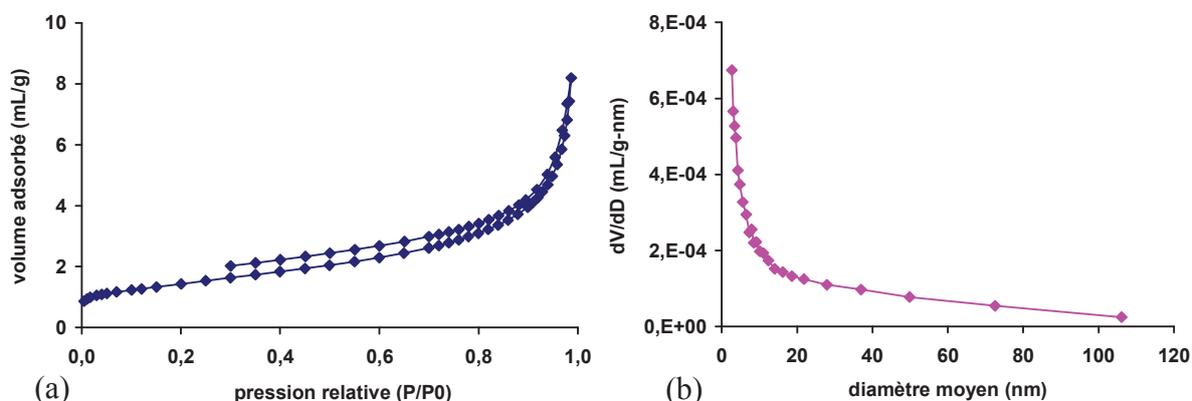


Figure 5 : Isotherme d'adsorption (a) et répartition poreuse (b) du sulfure de nickel

D'après l'isotherme d'adsorption obtenue et la classification de l'IUPAC [6], le sulfure de nickel est un adsorbant de type II. Il s'agit donc d'un agglomérat sans porosité particulière dans les grains mais présentant une porosité intergranulaire. La répartition poreuse révèle la mésoporosité du solide. L'aire BET de ce solide est faible et de 5 m²/g.

Les résultats des analyses par DRX, XPS et fluorescence X sont détaillés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Caractérisation du sulfure de nickel par DRX, XPS et FX

((x)* : valeur obtenue par XPS)

	Phases identifiées par DRX	Phases attribuées par XPS	Analyse élémentaire par FX et XPS (% pds)			S/Ni (at/at)	
			Ni	S	C	FX-CHNS	XPS
Ni ₃ S ₂	Ni ₃ S ₂ , traces NiS	Ni ₃ S ₂ , NiS, NiO, NiOS	70.6 (49.7)*	21.9 (16.3)*	0 (13)*	0.6	0.6

Les analyses XPS et DRX confirment la formation de la phase Ni₃S₂ recherchée (le diffractogramme et les spectres XPS sont présentés respectivement sur les Figure 6 et Figure 7). La phase NiS est également détectée. Les marges d'erreur et la non-quantification de l'oxygène peuvent expliquer que les résultats des analyses élémentaires n'atteignent pas 100. Les teneurs en oxygène et en carbone obtenues par XPS s'expliquent par la contamination de surface et par une réoxydation partielle à la surface du catalyseur. Les rapports atomiques S/Ni obtenus sont en accord avec la stœchiométrie de cette structure. Le rapport atomique attendu est 0.66.

Le diffractogramme du sulfure de nickel obtenu par diffraction des rayons X est représenté sur la Figure 6.

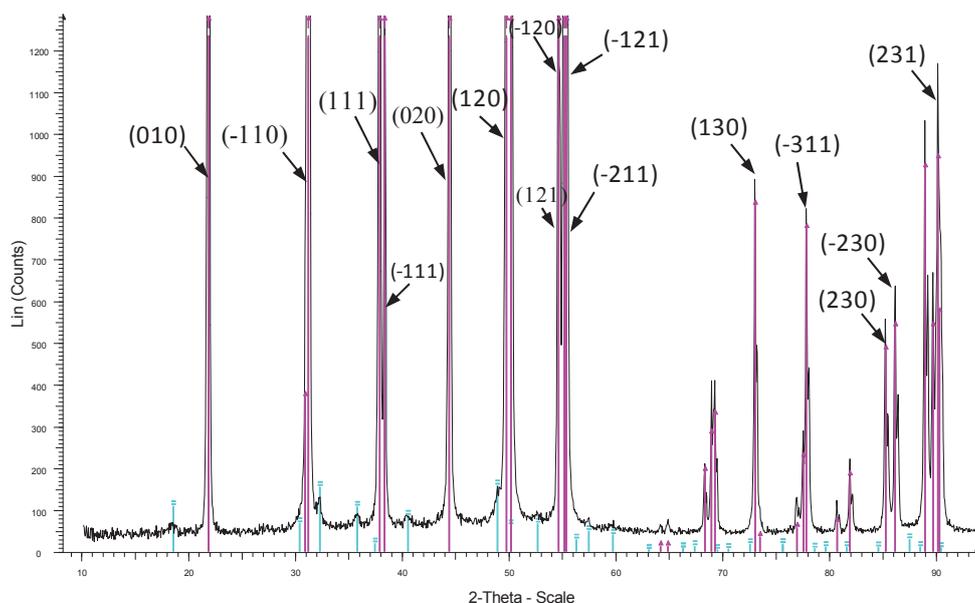


Figure 6 : Diffractogramme du sulfure de nickel
(indexation violette : Ni_3S_2 , indexation turquoise : NiS)

Le diffractogramme met en évidence la présence de la phase Ni_3S_2 (fiche ICDD N°04-008-8458) de structure rhomboédrique et de traces de NiS (fiche ICDD N°03-065-3686). La taille moyenne des cristallites de la phase Ni_3S_2 calculée avec toutes les raies du diffractogramme est supérieure à 70 nm.

L'analyse par XPS permet de confirmer la présence de la phase NiS à la surface du catalyseur (Figure 7).

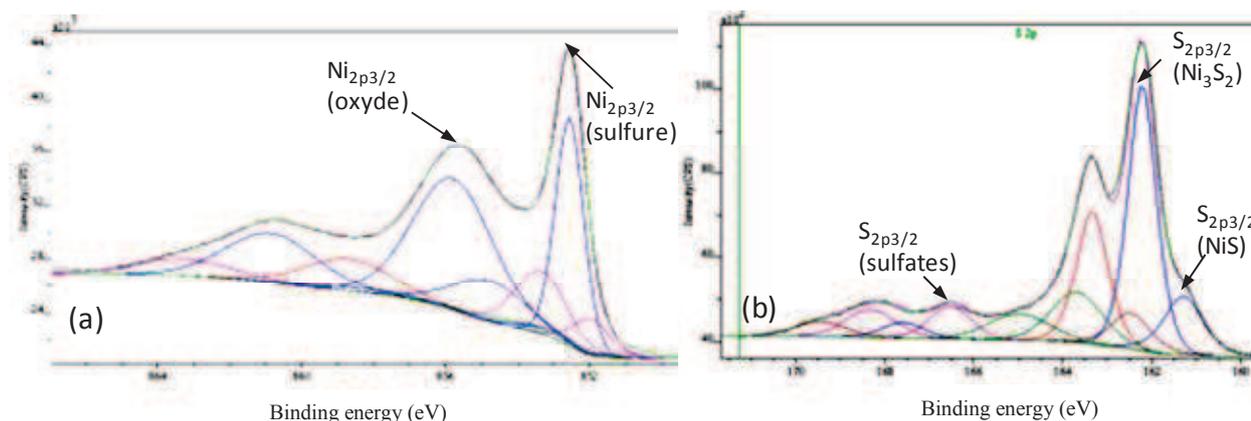


Figure 7 : Spectres de décomposition obtenus par XPS pour le sulfure de nickel [(a) nickel, (b) soufre]

La présence de sulfure de nickel ne laisse aucun doute à 852.6 eV sur le spectre du nickel (Figure 7a). Cependant une double composante sulfure $\text{S}_{2p3/2}$ (162.5 eV et 161.3 eV) montre que le soufre est présent sous deux formes (Figure 7b). D'après les données de référence sur le sulfure de

nickel, la composante minoritaire à 161.3 eV serait représentative de la forme NiS faiblement détectée également en DRX. La composante à 162.5 eV serait donc la composante de la forme Ni₃S₂ attendue et confirmée aussi par la diffraction X comme étant la phase majoritaire (environ 50% relatif).

Tableau 4 : Analyses quantitatives du sulfure de nickel obtenues par XPS

		Etat chimique du nickel		S/Ni atomique
		Ni-sulfure	Ni-O	
Ni ₃ S ₂	% relatif	52	48	0.6

L'analyse XPS a montré que 52% du nickel est engagé dans la phase sulfure et que 48% est engagé dans la phase oxyde (réoxydation de surface). Le rapport S/Ni atomique obtenu pour le catalyseur est de 0.59. Cependant le rapport S/Ni de la phase sulfure dépasse le rapport attendu qui est de 0.67, pouvant donc confirmer la présence de la phase NiS.

L'analyse par microscopie montre que le sulfure de nickel se présente sous forme d'agrégats de particules arrondies de quelques centaines de nanomètres de long (Figure 8), ce qui est cohérent avec les résultats de DRX. Les éléments C, O, S et Ni sont détectés par analyse EDS qualitative.

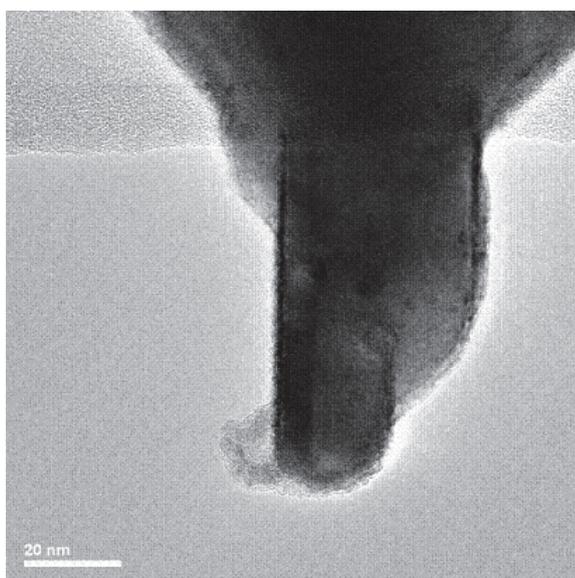


Figure 8 : Image MET de Ni₃S₂

II.1.3 Sulfure de platine

L'isotherme d'adsorption ainsi que la répartition poreuse du sulfure de platine sont représentées sur la Figure 9.

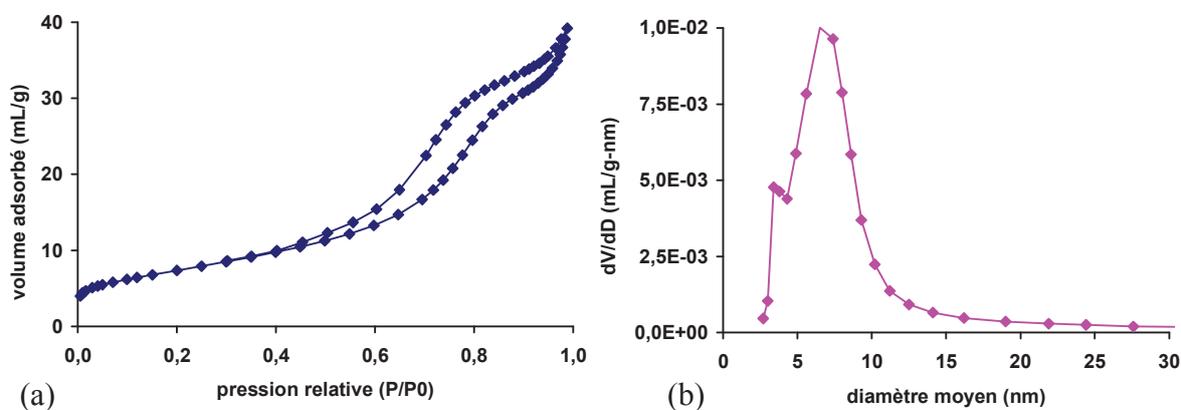


Figure 9 : Isotherme d'adsorption (a) et répartition poreuse (b) du sulfure de platine

D'après l'isotherme d'adsorption obtenue et la classification de l'IUPAC [6], le sulfure de platine est un adsorbant de type IV. Il s'agit donc d'un adsorbant mésoporeux. La mésoporosité est confirmée par la répartition poreuse. L'aire BET de ce solide est de 26 m²/g.

Les résultats des analyses par DRX, XPS et FX sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Caractérisation du sulfure de platine par DRX, XPS et FX

((x)* : valeur obtenue par XPS)

	Phases identifiées par DRX	Phases attribuées par XPS	Analyse élémentaire par FX et XPS (% pds)			S/Pt (at/at)	
			Pt	S	C	FX-CHNS	XPS
PtS	PtS	PtS	88 (75.4)*	17 (13.6)*	0.4 (6.0)*	1.2	1.1

Les analyses XPS et DRX révèlent la présence de la phase PtS recherchée (le diffractogramme et les spectres XPS sont reportés respectivement Figure 10 et Figure 11). Les rapports atomiques S/Pt obtenus sont en accord avec la stœchiométrie de cette structure, le rapport attendu étant 1. Les teneurs en oxygène et en carbone obtenues par XPS s'expliquent par la contamination de surface.

L'analyse DRX a permis d'obtenir le diffractogramme suivant (Figure 10).

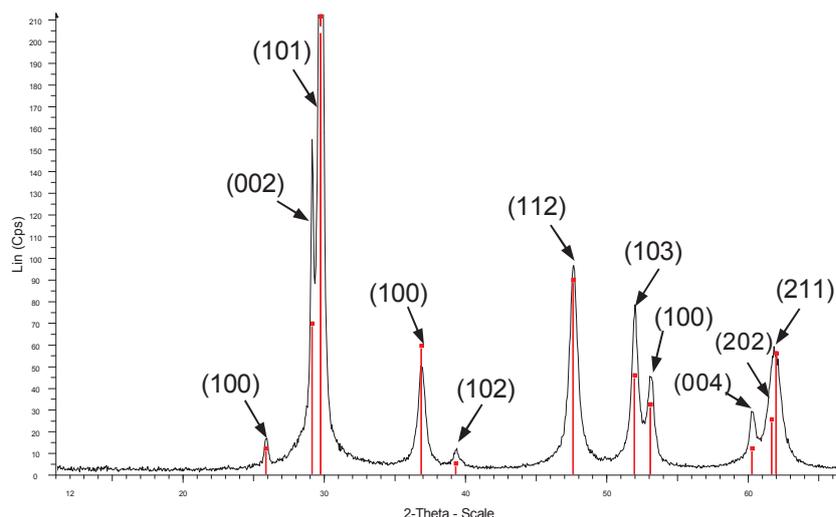


Figure 10 : Diffractogramme du sulfure de platine
(indexation rouge : PtS)

Le diffractogramme met en évidence la présence de la phase PtS (fiche ICDD N°04-007-1940). Le sulfure de platine cristallise selon un système quadratique. D'après ce diffractogramme, les cristallites sont hétérogènes en taille, avec la présence de très petites cristallites (2 à 6 nm) et de plus grosses (15 à plus de 20 nm). De plus, la première raie (raie 100) est très fine et sa largeur correspond à une taille d'environ 32 nm.

Les spectres de décomposition obtenus par XPS sont présentés sur la Figure 11.

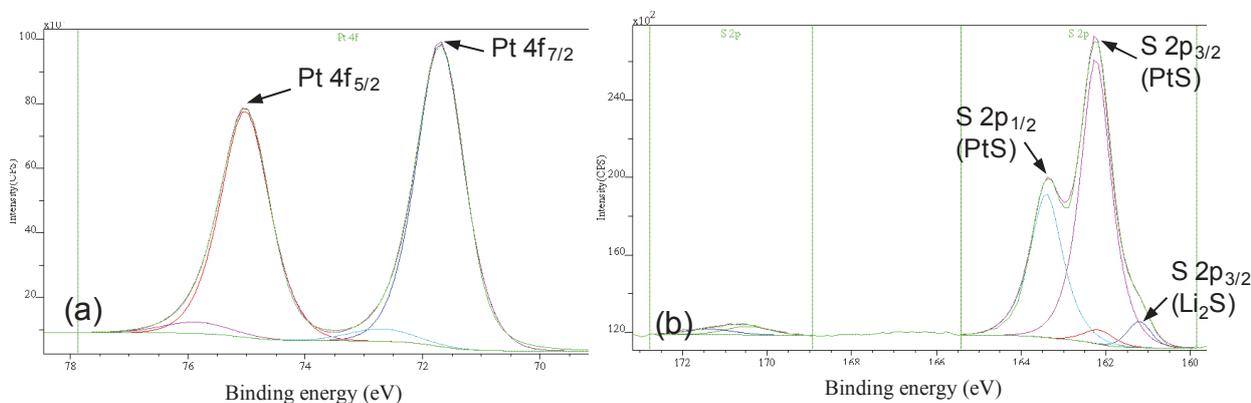


Figure 11 : Spectre de décomposition obtenus par XPS pour le sulfure de platine [(a) platine, (b) soufre]

Sur le spectre du platine, une seule composante se dégage avec Pt 4f_{7/2} à 71.7 eV (Figure 11a). D'après l'analyse qualitative réalisée par XPS, le platine est sous forme sulfure à 100%. Dans le spectre du soufre, la composante principale à 162.2eV est attribuée au sulfure de platine PtS alors qu'une deuxième composante peu intense à 161.2 eV révèle des traces de Li₂S encore présent après synthèse (Figure 11b).

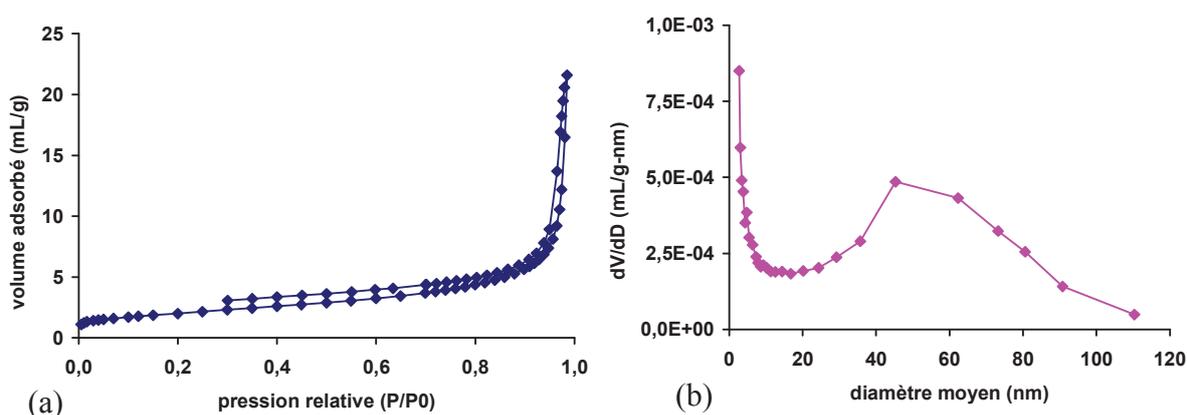
Tableau 6 : Analyses quantitatives du sulfure de platine obtenues par XPS

	Etat chimique du platine	S/Pt atomique		
		Pt-sulfure	Pt-O	
PtS	% relatif	100	0	1.1

L'analyse XPS a montré que 100% du platine est engagé dans la phase sulfure. Le rapport S/Pt atomique obtenu est proche de celui attendu (1.0).

II.1.4 Sulfure de palladium

L'isotherme d'adsorption ainsi que la répartition poreuse du sulfure de palladium sont représentées sur la Figure 12.

**Figure 12** : Isotherme d'adsorption (a) et répartition poreuse (b) du sulfure de palladium

D'après l'isotherme d'adsorption obtenue et la classification de l'IUPAC [6], le sulfure de palladium est un adsorbant de type II. Il s'agit donc d'un agglomérat sans porosité particulière dans les grains mais présentant une porosité intergranulaire. La répartition poreuse révèle la mésoporosité du solide. L'aire BET de ce solide est de 7 m²/g.

Les résultats de caractérisation par XPS, DRX et FX sont récapitulés dans le Tableau 7 ci-dessous.

Tableau 7 : Caractérisation du sulfure de palladium par DRX, XPS et FX

((x)* : valeur obtenue par XPS)

	Phases identifiées par DRX	Phases attribuées par XPS	Analyse élémentaire par FX et XPS (% pds)			S/Pd (at/at)	
			Pd	S	C	FX-CHNS	XPS
PdS	PdS	PdS	81.0 (54.0)*	19.0 (16.3)*	0.0 (6.6)*	0.8	1.0

Les analyses XPS et DRX révèlent la présence de la phase PdS souhaitée (le diffractogramme et les spectres XPS sont présentés respectivement Figure 13 et Figure 14). Les rapports atomiques S/Pd obtenus sont cohérents avec la stœchiométrie de cette structure, le rapport attendu étant 1.0. L'analyse élémentaire par XPS n'est pas détaillée du fait de la présence d'une seule forme de palladium et de soufre sur les spectres. Elle n'aurait donc pas apportée plus de renseignement.

L'analyse DRX a permis d'obtenir le diffractogramme présenté sur la Figure 13.

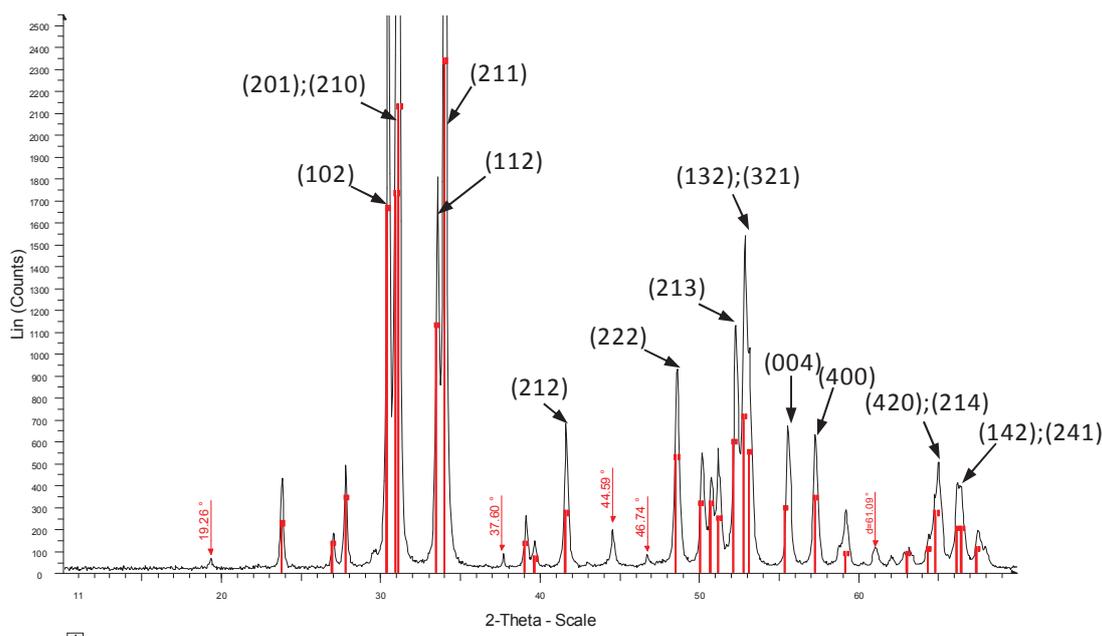


Figure 13 : Diffractogramme du sulfure de palladium
(indexation rouge : PdS)

Le diffractogramme met en évidence la présence de la phase PdS (fiche ICDD N°00-025-1234). Le sulfure de palladium cristallise dans un système tétragonal. La taille moyenne des cristallites est comprise entre 40 et 60 nm.

L'analyse XPS a permis d'obtenir des spectres de décomposition pour le soufre et le palladium. Ces spectres sont représentés sur la Figure 14.

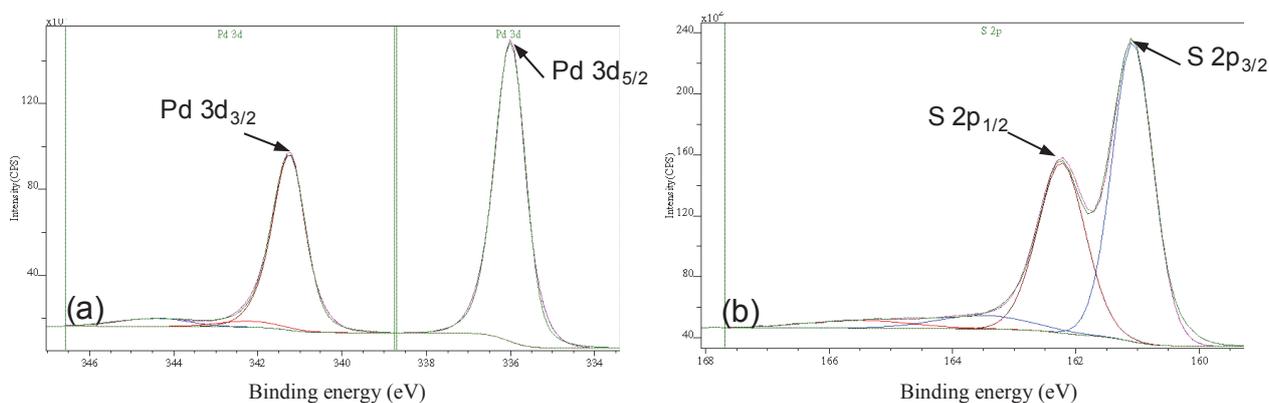


Figure 14 : Spectre de décomposition obtenus par XPS pour le sulfure de palladium [(a) palladium, (b) soufre]

Sur le spectre du palladium, une seule composante se dégage à 336.0 eV (Figure 14a). De même, sur le spectre du soufre, une seule composante se dégage à 161.1eV (Figure 14b). Le rapport atomique S/Pd de 1.0 permet de proposer logiquement un sulfure unique de type PdS.

Tableau 8 : Analyses quantitatives du sulfure de palladium obtenues par XPS

	Etat chimique du palladium	S/Pd atomique		
		Pd-sulfure	Pd-O	
PdS	<i>% relatif</i>	100	0	1.0

L'analyse XPS a montré que 100% du palladium est engagé dans la phase sulfure. Le rapport S/Pd atomique obtenu correspond à celui attendu (1.0).

L'analyse par MET a montré que le sulfure de palladium se présente sous forme d'amas de particules arrondies, de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres de long, enchevêtrées les unes aux autres (Figure 15).

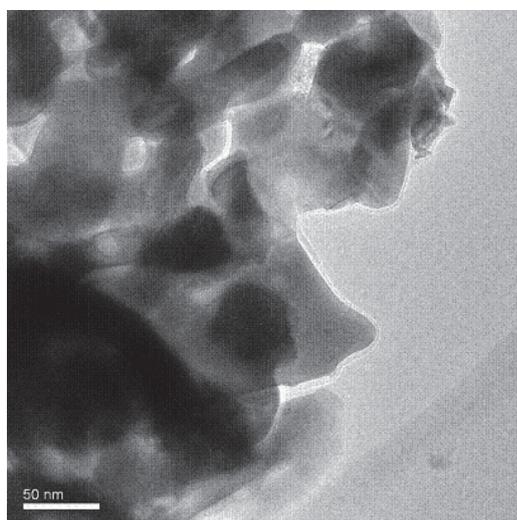


Figure 15 : Image MET de PdS

II.1.5 Sulfure de rhodium

L'isotherme d'adsorption et la répartition poreuse du sulfure de rhodium sont représentées sur la Figure 16.

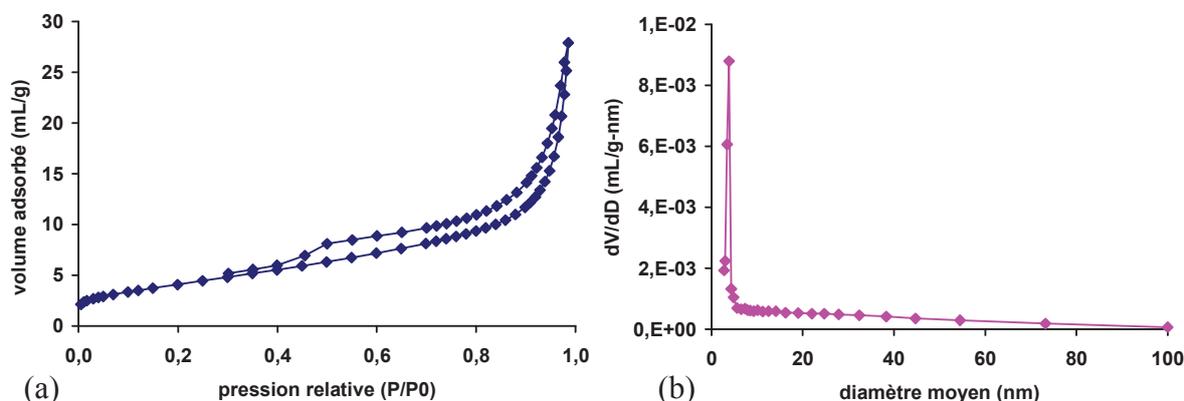


Figure 16 : Isotherme d'adsorption (a) et répartition poreuse (b) du sulfure de rhodium Rh_2S_3

D'après l'isotherme d'adsorption obtenue et la classification de l'IUPAC [6], le sulfure de rhodium est un adsorbant de type II. Il s'agit donc d'un agglomérat sans porosité particulière dans les grains mais présentant une porosité intergranulaire. La répartition poreuse révèle la mésoporosité du solide. L'aire BET de ce solide est de $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les résultats des caractérisations par DRX, XPS et FX sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Caractérisation du sulfure de rhodium par DRX, XPS et FX

((x)* : valeurs obtenues par XPS)

	Phase identifiée par DRX	Phase attribuée par XPS	Analyse élémentaire par FX et XPS (% pds)			S/Rh (at/at)	
			Rh	S	C	FX-CHNS	XPS
Rh_2S_3	Rh_2S_3	Rh_2S_3	64 (51.8)*	29.7 (25.4)*	0.1 (10.8)*	1.49	1.57

D'après les résultats d'analyses DRX et XPS, la phase Rh_2S_3 recherchée a été obtenue (le diffractogramme et les spectres XPS sont présentés respectivement Figure 17 et Figure 18). Les rapports atomiques obtenus sont en accord avec la stœchiométrie de cette structure, le rapport atomique S/Rh attendu étant 1.5. La teneur en carbone obtenue par XPS s'explique par la contamination de surface.

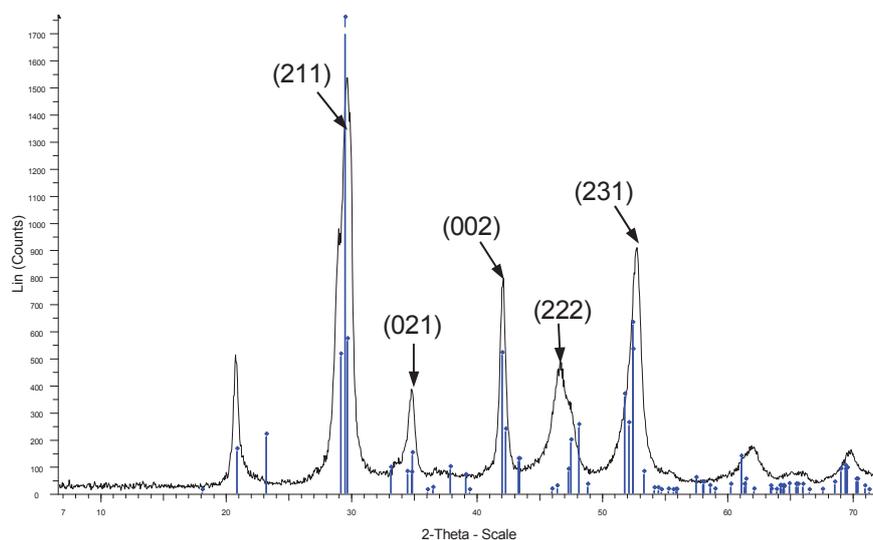


Figure 17 : Diffractogramme du sulfure de rhodium
(indexation bleue : Rh_2S_3)

La phase qui correspond le mieux aux raies présentes sur le diffractogramme est la phase Rh_2S_3 (fiche ICDD N°00-035-0736). Cependant des différences importantes sur l'intensité et la position des raies observées par rapport aux positions et intensités théoriques données par la fiche ICDD sont constatées. Les tailles des cristallites ne sont pas calculables dans ces conditions.

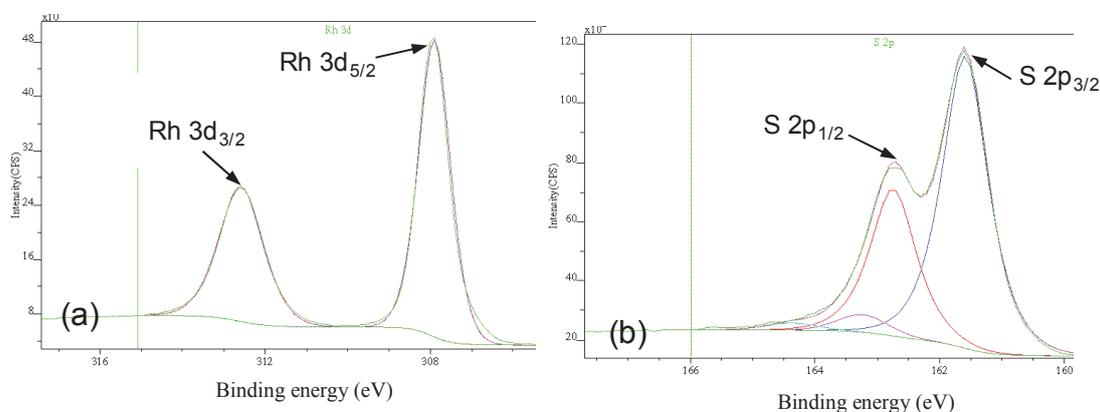


Figure 18 : Spectres de décomposition obtenus par XPS pour le sulfure de rhodium [(a) rhodium, (b) soufre]

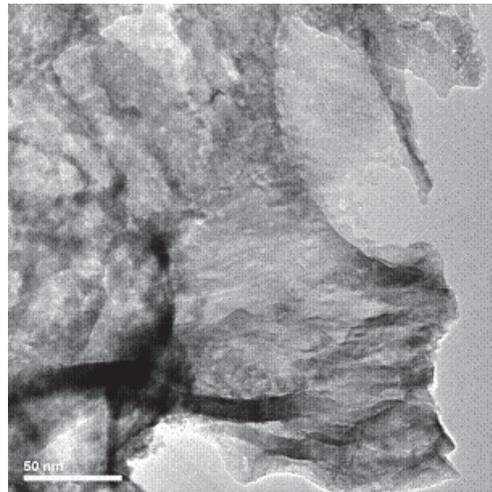
Le spectre du rhodium 3d a été décomposé en introduisant une seule composante symétrique de faible largeur à mi-hauteur à la position de 307.9eV (Figure 18a). Sur le spectre du soufre la composante principale $\text{S } 2p_{3/2}$ est à 161.5eV (Figure 18b). L'absence de spectres de référence sur le sulfure de rhodium Rh_2S_3 ne permet pas de conclure définitivement sur la présence de ce sulfure. Cependant, les données qualitatives et quantitatives enregistrées le laisse fortement penser.

Tableau 10 : Analyses quantitatives du sulfure de rhodium obtenues par XPS

		Etat chimique du rhodium		S/Rh atomique
		Rh-sulfure	Rh-O	
Rh₂S₃	<i>% relatif</i>	100	0	1.57

L'analyse XPS a montré que 100% du rhodium est engagé dans la phase sulfure. Le rapport S/Rh atomique obtenu est proche de celui attendu (1.5).

L'analyse par MET a montré que le sulfure de rhodium Rh₂S₃ se présente sous la forme de cristaux enchevêtrés les uns dans les autres (Figure 19). Ces cristaux et amas n'ont pas de forme particulière.

**Figure 19** : Image MET de Rh₂S₃

II.2 Sulfures à base de molybdène

II.2.1 Sulfure de molybdène

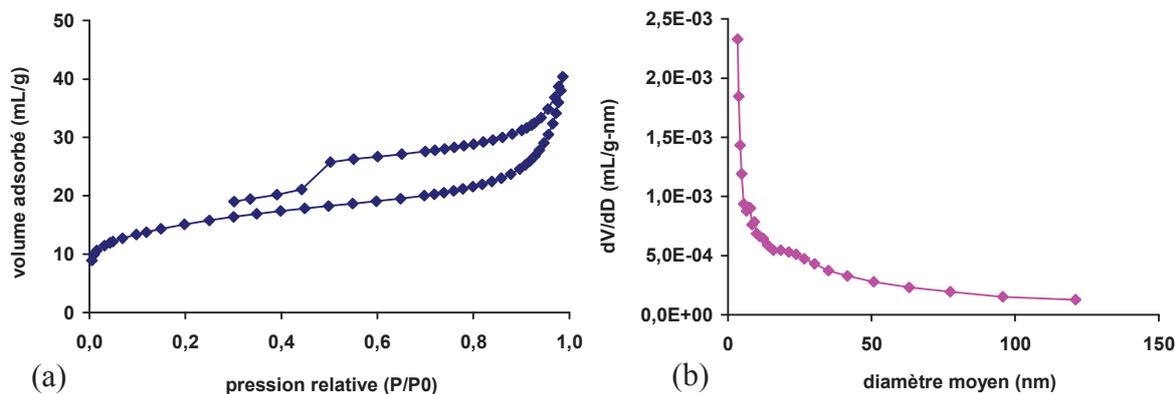


Figure 20 : Isotherme d'adsorption (a) et répartition poreuse (b) du sulfure de molybdène

D'après l'isotherme d'adsorption obtenue et la classification de l'IUPAC, le sulfure de molybdène est un adsorbant de type IV. Il s'agit donc d'adsorbant mésoporeux. La mésoporosité de ce solide est confirmée par la répartition poreuse. L'aire BET de ce solide est de 54 m²/g.

Les résultats des caractérisations par DRX, XPS et FX sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Caractérisation du sulfure de molybdène par DRX, XPS et FX

((x)* : valeurs obtenues par XPS)

	Phases identifiées par DRX	Phases attribuées par XPS	Analyse élémentaire par FX et XPS (% pds)			S/Mo (at/at)	
			Mo	S	C	FX-CHNS	XPS
MoS ₂	MoS ₂	MoS ₂	55.0 (55.7)*	29.3 (36.5)*	0.0 (5.0)	1.6	2.0

Les analyses DRX et XPS du sulfure de molybdène mettent à jour l'obtention de la phase désirée (le diffractogramme et les spectres XPS sont présentés respectivement Figure 21 et Figure 22). Les teneurs en carbone et en oxygène détectées par XPS sont de l'ordre de la contamination de surface. Les teneurs en métaux et en soufre obtenus par analyses élémentaires sont proches de celles obtenues par XPS. Les rapports S/Mo sont en accord avec la stœchiométrie de la structure de la phase MoS₂. Cependant, le rapport obtenu par analyses élémentaires est faible et montre un déficit en soufre.

La Figure 21 présente le diffractogramme obtenu sur le sulfure de molybdène.

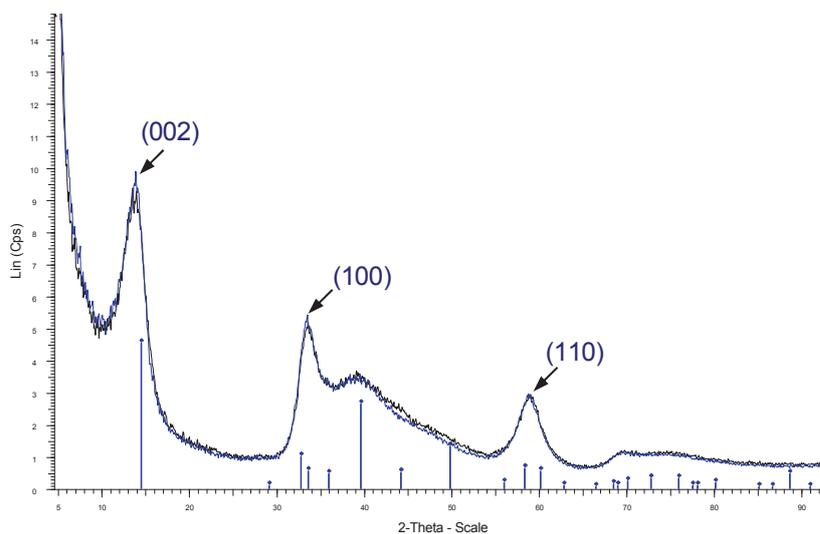


Figure 21 : Diffractogramme du sulfure de molybdène
(indexation bleue : MoS₂)

Sur le diffractogramme ci-dessus, trois pics sont observés et correspondent aux raies des plans de diffraction de la structure hexagonale du sulfure de molybdène (002), (100) et (110) (fiche ICDD N°00-037-1492). La raie (002) correspond à l'empilement des feuillets. Le nombre de feuillets empilés est d'environ 5 feuillets.

Les spectres de décomposition du soufre et du molybdène obtenu par XPS pour la phase MoS₂ sont présentés sur la Figure 22.

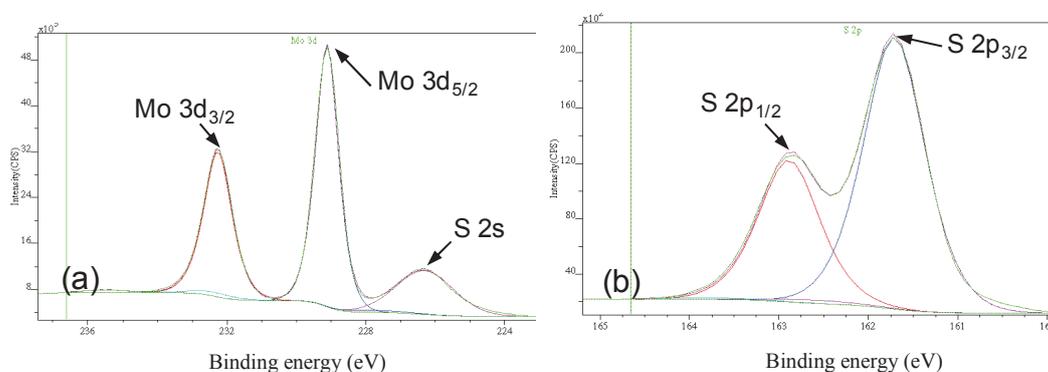


Figure 22 : Spectres de décomposition obtenus par XPS pour le sulfure de molybdène [(a) molybdène, (b) soufre]

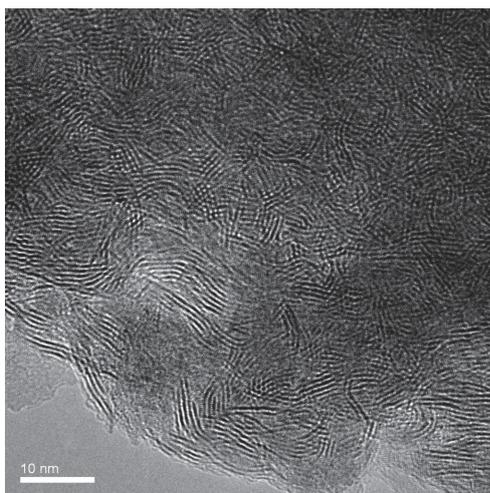
Trois pics sont observés sur le spectre du molybdène (Figure 22a). Deux d'entre eux sont associés à MoS₂ : 3d_{5/2} à 229.4 eV et 3d_{3/2} à 232.5 eV et le troisième au soufre 2s (226.7 eV). La présence de traces d'oxydes est observée à 232.5 eV. Sur le spectre du soufre la composante principale S 2p_{3/2} est à 161.5eV (Figure 22b).

Tableau 12 : Analyses quantitatives du sulfure de molybdène obtenues par XPS

		Etat chimique du molybdène		S/Mo atomique
		Mo-sulfure	Mo-O	
MoS₂	<i>% relatif</i>	97	3	2.0

L'analyse XPS a montré que 97% du molybdène est engagé dans la phase sulfure alors que 3% est engagé dans la forme oxyde. Le rapport S/Mo atomique obtenu correspond à celui attendu (2.0).

L'analyse par microscopie électronique en transmission a permis de montrer que le sulfure de molybdène se présente majoritairement sous la forme d'amas de feuillets très empilés. Un histogramme en taille des feuillets n'est pas réalisable sur ce type d'échantillon trop dense. Cependant l'empilement des feuillets observés semble en accord avec celui calculé par DRX.

**Figure 23** : Image MET de MoS₂

II.2.2 Catalyseurs mixtes NiMoS

Le catalyseur mixte NiMoS a été synthétisé avec différents rapports molaires Ni/Mo (0.1, 0.2 et 0.43). Les caractérisation de ces trois catalyseurs sont présentées et comparées ci-dessous.

Les isothermes d'adsorption et la répartition poreuse des catalyseurs mixtes NiMoS sont représentées sur la Figure 24.

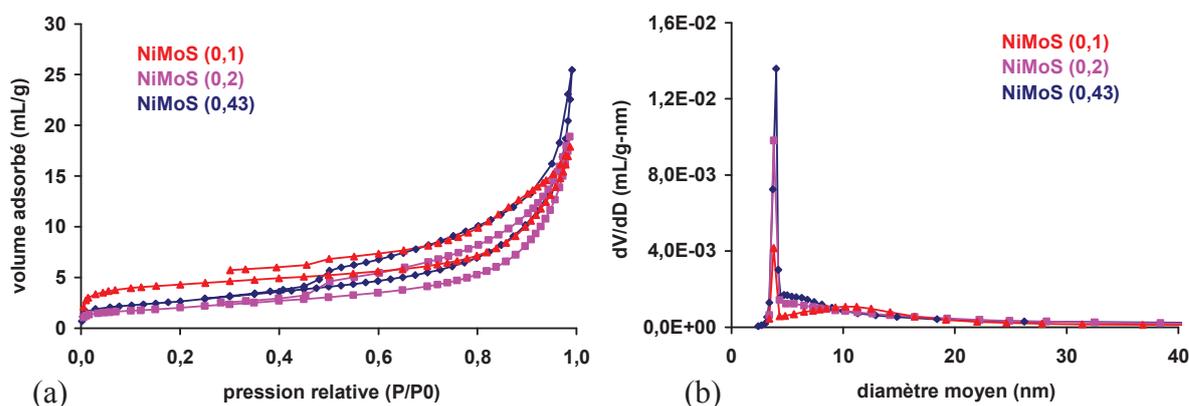


Figure 24 : Isothermes d'adsorption (a) et répartition poreuse (b) des phases mixtes NiMoS

D'après les isothermes d'adsorption obtenues et la classification de l'IUPAC [6], les catalyseurs mixtes NiMoS sont des adsorbants de type IV. Il s'agit donc d'adsorbants mésoporeux. La mésoporosité de ces solides est confirmée par la répartition poreuse.

Les résultats des caractérisations par mesure de l'aire BET, DRX, XPS et FX sont détaillés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Caractérisation des catalyseurs NiMoS par mesure d'aire BET, DRX, XPS et FX ((x)* : valeurs obtenues par XPS)

	Aire BET (m ² /g)	Phases identifiées par DRX	Phases attribuées par XPS	Analyse élémentaire par FX et XPS (% pds)			S/Mo (at/at)	
				métaux	S	C	FX-CHNS	XPS
NiMoS (0.1)	15	MoS ₂	NiMoS, NiS, MoS ₂	Mo:41.7 (47.8)* Ni : 2.7 (3.0)*	33.0 (32.0)*	1.22 (13.8)*	2.3	2.10
NiMoS (0.20)	7	MoS ₂	NiMoS, NiS, MoS ₂ , NiO	Mo:56.0 (48.2)* Ni :6.3 (7.3)*	34.8 (32.5)*	2.3 (7.1)*	1.9	2.05
NiMoS (0.43)	29	MoS ₂ , NiS	NiMoS, NiS, MoS ₂ , NiO	Mo:42.7 (46.0)* Ni : 11.0 (12.7)*	34.7 (33.2)*	0.37 (5.7)*	2.4	1.95

Les analyses DRX et XPS des différents catalyseurs mixtes mettent à jour l'obtention des phases désirées. Ainsi l'analyse XPS met bien en évidence la formation de phases mixtes NiMoS. La présence des phases monométalliques détectées par XPS (MoS₂ et NiS) est confirmée par les résultats d'analyse DRX pour le catalyseur NiMoS (0.43) (cf. Figure 25). La phase sulfure de nickel monométallique n'est pas détectée par DRX sur NiMoS (0.1 et 0.2). Néanmoins, l'analyse XPS a permis de mettre à jour la présence de la phase monométallique, mettant en évidence que cette phase est présente en faible quantité et/ou bien dispersée. Les teneurs en carbone et en oxygène

détectées par XPS sont de l'ordre de la contamination de surface pour les phases NiMoS (0.2 et 0.43). La forte teneur en carbone sur le catalyseur NiMoS (0.1) s'explique par la présence de matière amorphe détectée par DRX. Les teneurs en métaux et en soufre obtenus par analyses élémentaires sont proches de celles obtenues par XPS. La présence du nickel implique une forte chute de l'aire spécifique par rapport à l'aire BET de la phase MoS₂. Cette baisse est liée à la présence de phases sulfures monométalliques. Le rapport atomique S/métal obtenu par analyses élémentaires pour la phase NiMoS (0.20) est cohérent avec la présence des phases MoS₂, mixtes et monométalliques. Les rapports obtenus pour les catalyseurs NiMoS (0.1) et NiMoS (0.43) montrent une sur stœchiométrie en soufre.

Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X sur les catalyseurs mixtes NiMoS (0.1 et 0.43) sont présentés sur la Figure 25. La phase MoS₂ est présente sous forme cristallisée. La détection des phases mixtes NiMoS n'est pas possible par DRX.

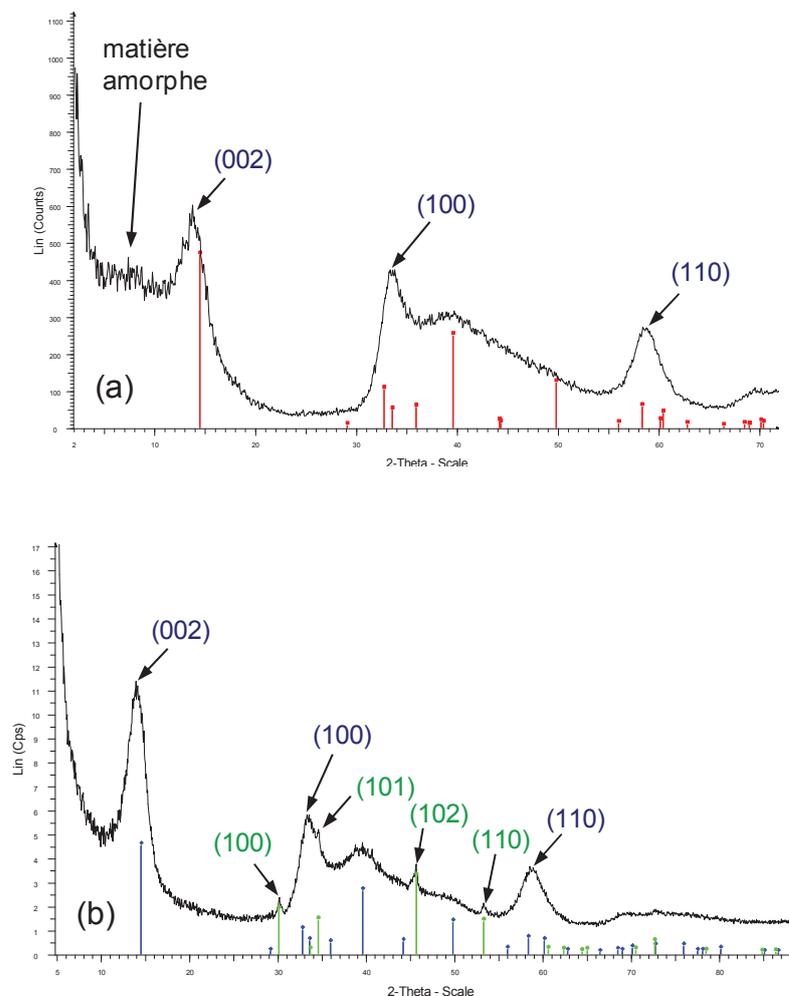


Figure 25 : Diffractogramme des phases mixtes NiMoS (0.1 et 0.43)

[(a) NiMoS (0.1), (b), NiMoS (0.43)]

(indexations rouge et bleue : MoS₂, indexation verte : NiS)

Sur ces diffractogrammes les raies des plans de diffraction de la phase MoS_2 sont détectées. Ainsi les raies (002), (100) et (110) correspondent aux raies des plans de diffraction de la structure hexagonale du sulfure de molybdène. Pour la phase NiMoS (0.43), les raies des plans de diffraction de la structure NiS (100), (101), (102), (110) sont visibles. Le nombre de feuillets empilés a été calculé à l'aide de la loi de Scherrer. Pour les phases NiMoS (0.2 et 0.43), l'empilement des feuillets est estimé à cinq. La présence de matière amorphe au début du diffractogramme du catalyseur mixte NiMoS (0.1) ne permet pas le calcul du nombre de feuillets. L'analyse par DRX du solide mixte NiMoS (0.2) ne met pas en évidence la formation de la phase monométallique NiS . Le diffractogramme de ce catalyseur est donc équivalent à celui d'une phase MoS_2 seule et n'est donc pas présenté ici.

Afin de s'assurer de la formation de la phase mixte NiMoS , une analyse par XPS a été nécessaire. Les spectres de décomposition du molybdène et du soufre sont très proches pour les solides mixtes et pour la phase MoS_2 et ne sont donc pas représentés ici (voir Figure 22, p. 105). De même, les spectres de décomposition du nickel sont très proches pour les trois phases mixtes. Ainsi seul le spectre de décomposition du nickel de la phase NiMoS (0.2) est présenté.

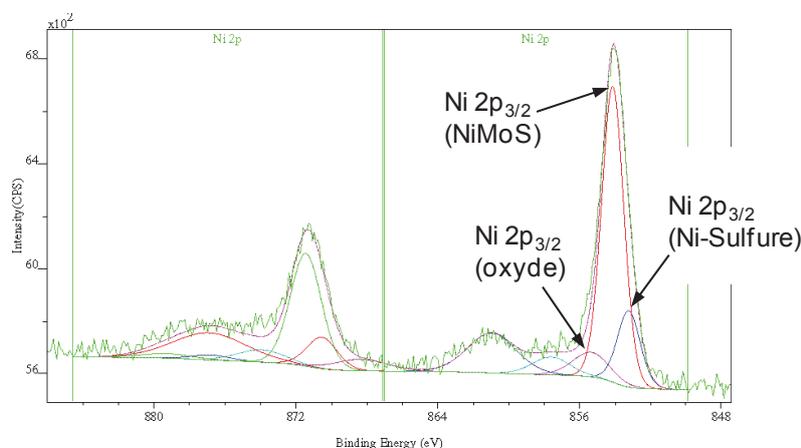


Figure 26 : Spectre de décomposition du nickel obtenu par XPS pour le solide mixte NiMoS (0.2)

Le spectre de décomposition du nickel permet d'en déterminer les différentes formes chimiques dans les catalyseurs mixtes NiMoS . Ainsi, le pic à 852.9 eV indique que le nickel est présent sous forme sulfure monométallique alors que celui à 853.9 eV correspond au nickel engagé dans la phase bimétallique NiMoS . La présence de nickel sous forme oxyde est mise en évidence par le pic à 855.3 eV.

Le Tableau 14 présente les analyses quantitatives réalisées par XPS sur les sulfures mixtes NiMoS.

Tableau 14 : Analyses quantitatives des sulfures mixtes NiMoS obtenues par XPS

		Ni/Mo = 0.10		Ni/Mo = 0.20		Ni/Mo = 0.43	
		% <i>relatif</i>	% <i>absolu</i>	% <i>relatif</i>	% <i>absolu</i>	% <i>relatif</i>	% <i>absolu</i>
Formes chimiques du nickel (%atomique)	sulfure bimétallique	76	1.3	63	3.1	37	3.3
	sulfure monométallique	24	0.4	28	1.4	51	4.6
	oxyde	< 3	< 0.05	9	0.4	12	1.1
Taux de sulfuration (%atomique)	Mo	94	16.0	91	18.1	94	16.5
	Ni	100	1.72	91	4.5	88	7.9
S/Mo atomique		2.10		2.05		1.95	
Ni/Mo atomique dans les feuillets		0.08		0.17		0.21	

Le nickel est présent sous forme de sulfure bi- et monométallique et sous forme oxyde. Les pourcentages absolus ont été calculés à l'aide du pourcentage relatif de chaque forme chimique et du pourcentage atomique total du nickel. Le taux de promotion relatif du nickel décroît avec la hausse du rapport molaire Ni/Mo. Cependant les taux de promotions absolus croissent avec le rapport Ni/Mo (Figure 27). Il y a donc plus de phases mixtes dans les phases NiMoS (0.2 et 0.43) que dans la phase NiMoS (0.1). Dans les catalyseurs sulfures à Ni/Mo=0.1 et 0.2, le pourcentage absolu de phase monométallique est inférieure à celui dans les phases (0.43). Les rapports Ni/Mo dans les feuillets sont proches de 0.20 dans les solides NiMoS (0.2 et 0.43), ce qui est raisonnable pour des phases massiques. Pour la phase NiMoS (0.1), le rapport est plus faible (0.08) mais est proche de la valeur du bulk (0.1). De même, la valeur obtenue pour la phase NiMoS (0.2) est proche de celle du bulk (0.2). La faible augmentation de ce rapport entre les catalyseurs NiMoS (0.43) et (0.20) montre que la quantité de promoteur supplémentaire introduite se retrouve sous forme monométallique ou oxyde. Le rapport S/Mo décroît avec l'augmentation du rapport molaire Ni/Mo du fait de la présence croissante de phase monométallique.

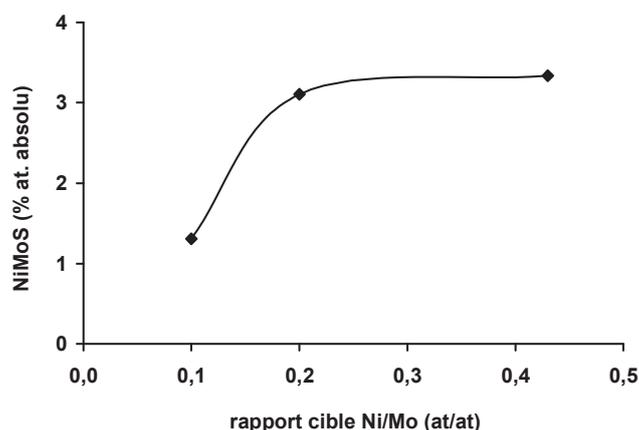


Figure 27 : Évolution du taux de promotion absolu dans les catalyseurs mixtes NiMoS en fonction du rapport cible Ni/Mo

Les catalyseurs mixtes NiMoS ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET). D'après la Figure 28, les phases mixtes se présentent sous la forme d'amas de feuillets. Les analyses EDS de la phase NiMoS (0.2) donne un rapport atomique Ni/Mo moyen égale à 0.2. Cependant, l'écart type est de 0.11, ce qui montre que la répartition du nickel est très hétérogène.

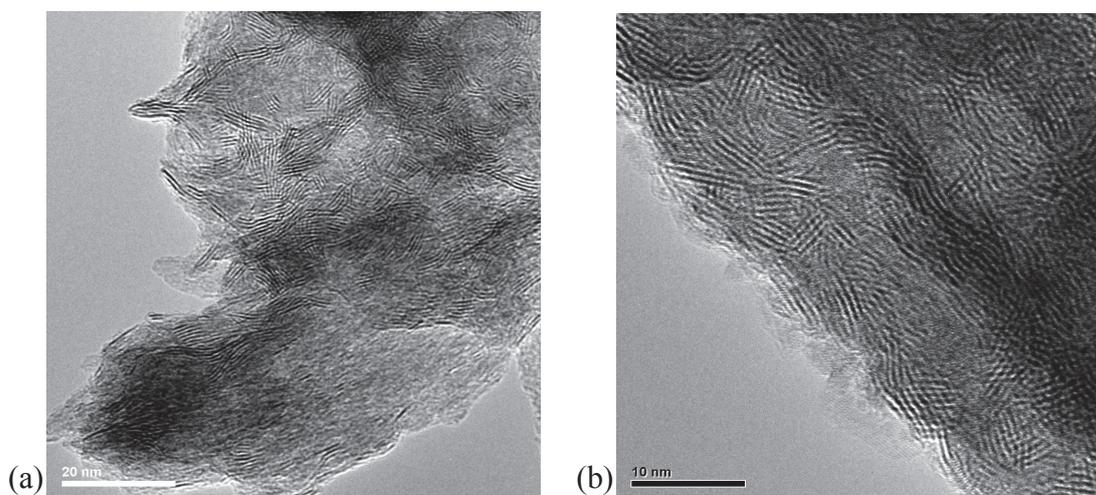


Figure 28 : Image MET des catalyseurs (a) NiMoS (0.2) et (b) NiMoS (0.43)

II.2.3 Catalyseurs mixtes CoMoS

Tout comme le catalyseur mixte NiMoS, le catalyseur mixte CoMoS a été synthétisé avec différents rapports molaires Co/Mo (0.1, 0.2 et 0.43). Les caractérisations de ces trois solides sont présentées et comparées ci-dessous.

Les isothermes d'adsorption et la répartition poreuse des sulfures mixtes CoMoS sont représentées sur la Figure 29.

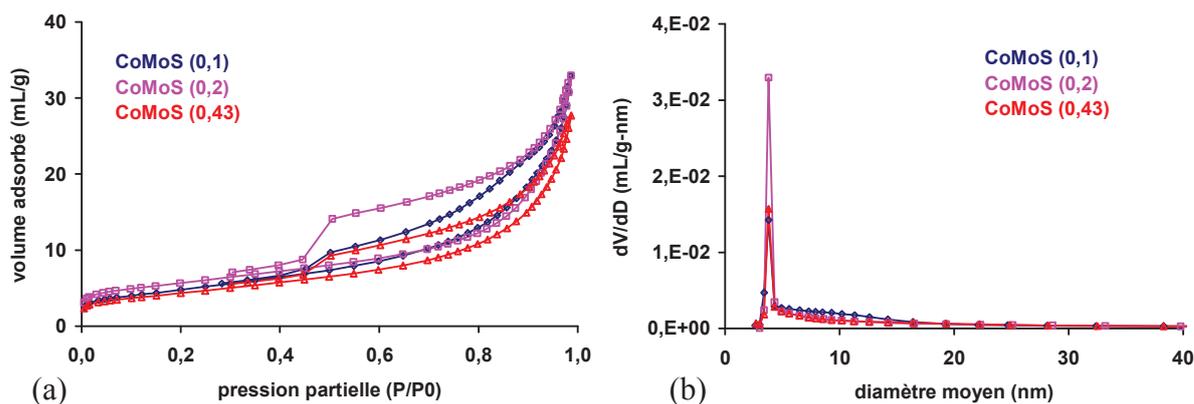


Figure 29 : Isothermes d'adsorption (a) et répartition poreuse (b) des phases mixtes CoMoS

D'après les isothermes d'adsorption obtenues et la classification de l'IUPAC [6], les catalyseurs mixtes CoMoS sont des adsorbants de type IV. Il s'agit donc d'adsorbants mésoporeux. La mésoporosité de ces solides est confirmée par la répartition poreuse.

Les résultats des caractérisations par DRX, XPS, mesure de l'aire BET et FX sont détaillés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Caractérisation des catalyseurs CoMoS par mesure d'aire BET, DRX, XPS et FX

((x)* : valeurs obtenues par XPS)

	Aire BET (m ² /g)	Phases identifiées par DRX	Phases attribuées par XPS	Analyse élémentaire par FX et XPS (% pds)			S/Mo (at/at)	
				métaux	S	C	FX-CHNS	XPS
CoMoS (0.1)	23	MoS ₂	CoMoS, Co ₉ S ₈ , MoS ₂ , CoO	Mo:56.0 (52.0)* Co : 4.6 (4.9)*	37.0 (35.1)*	0.8 (5.2)*	2.0	2.15
CoMoS (0.20)	20	MoS ₂	CoMoS, Co ₉ S ₈ , MoS ₂ , CoO	Mo:53.0 (48.8)* Co : 5.1 (6.8)*	37.2 (34.2)*	1.2 (6.6)*	2.1	2.15
CoMoS (0.43)	15	MoS ₂ , Co ₉ S ₈	CoMoS, Co ₉ S ₈ , MoS ₂ , CoO	Mo:43.9 (38.1)* Co :11.8 (15.1)*	38.3 (0.3)*	0.7 (6.0)*	2.6	2.06

Les analyses DRX et XPS des différents sulfures mixtes mettent à jour l'obtention des phases désirées. Ainsi l'analyse XPS met bien en évidence la formation de phases mixtes CoMoS. La présence des phases monométalliques détectées par XPS (MoS₂ et Co₉S₈) est confirmée par les résultats d'analyse par DRX pour la phase mixte (0.43) (Figure 30). La phase sulfure de cobalt monométallique n'est pas détectée par DRX sur les solides CoMoS (0.1 et 0.2). De manière

analogue aux catalyseurs NiMoS, l'analyse XPS a permis de mettre à jour la présence de sulfure de cobalt.

Les teneurs en carbone et en oxygène détectées par XPS sont de l'ordre de la contamination de surface pour les différents catalyseurs. La plus forte teneur en oxygène détectée sur l'échantillon CoMoS (0.43) s'explique par une réoxydation partielle certainement due à un conditionnement non-optimal. Les teneurs en métaux et en soufre obtenus par analyses élémentaires sont relativement proches de celles obtenues par XPS. Les aires BET des trois phases sont proches. On note cependant une diminution de l'aire BET avec l'augmentation du rapport Co/Mo, du fait de la présence croissante de cobalt en décoration des feuillettes de MoS₂. La présence du cobalt, comme celle du nickel, implique une forte chute de l'aire spécifique par rapport à l'aire BET de la phase MoS₂. Cette baisse est liée à la présence de phases sulfures monométalliques. Le rapport atomique S/métal obtenu par analyses élémentaires pour la phase CoMoS (0.43) montre une sur-stœchiométrie en soufre.

La Figure 30 présente les diffractogrammes obtenus sur les sulfures CoMoS (0.1 et 0.43) par analyse DRX. La phase MoS₂ est présente sous forme cristallisée. La détection des phases mixtes CoMoS n'est pas possible par DRX.

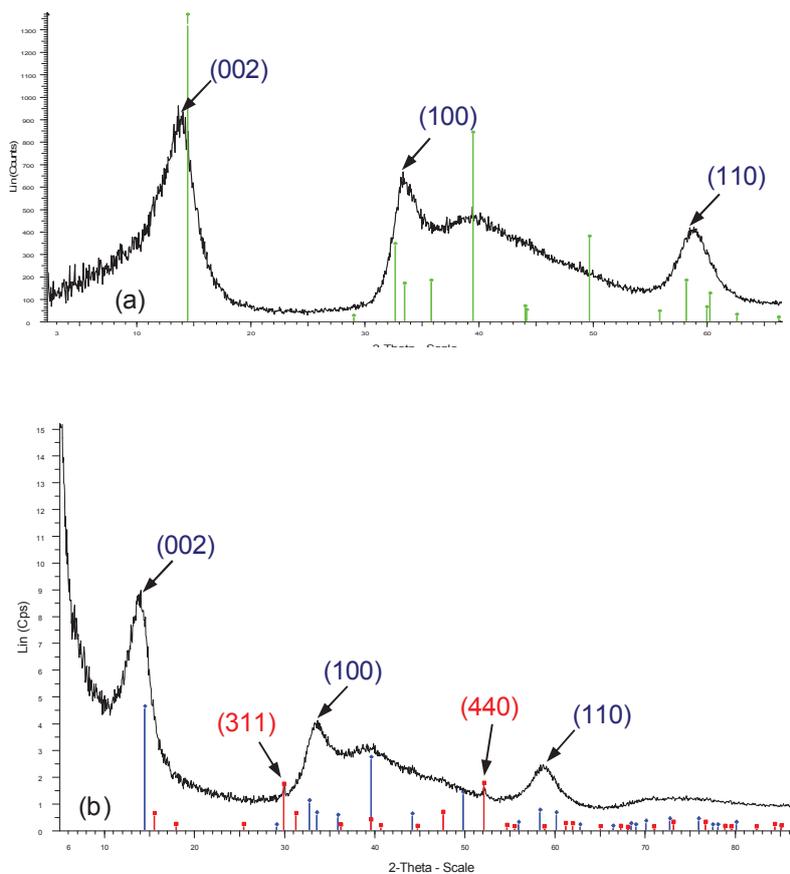


Figure 30 : Diffractogramme des phases mixtes CoMoS (0.1 et 0.43)

[(a) CoMoS (0.1), (b), CoMoS (0.43)]

(indexation verte et bleue : MoS₂, indexation rouge : Co₉S₈)

Sur ces diffractogrammes, comme pour les phases mixtes NiMoS, les raies des plans de diffraction de la phase MoS₂ sont détectées. Sur le diffractogramme de la phase CoMoS (0.1), la raie (002) du MoS₂ est fortement asymétrique ce qui indique que la distance inter-feuillets n'est pas homogène. L'analyse par DRX de la phase CoMoS (0.2) ne met pas en évidence la formation de Co₉S₈. Le diffractogramme de cette phase est donc équivalent à celui d'une phase MoS₂ seule et n'est donc pas présenté ici. Pour la phase CoMoS (0.43), les raies des plans de diffraction (311) et (440) de la structure cubique de Co₉S₈ sont visibles.

L'analyse XPS a permis de s'assurer de la formation de la phase mixte CoMoS. Les spectres de décomposition du molybdène et du soufre sont très proches pour les phases mixtes et pour la phase MoS₂ et ne sont donc pas représentés ici (voir Figure 22, p. 105). De même, les spectres de décomposition du cobalt sont très proches pour les trois phases mixtes. Seul le spectre de décomposition du cobalt de la phase CoMoS (0.2) est présenté.

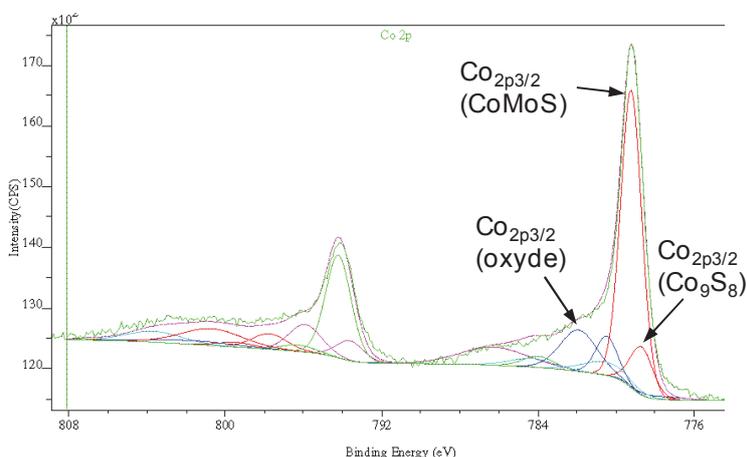


Figure 31 : Spectre de décomposition du cobalt obtenu par XPS pour la phase CoMoS (0.2)

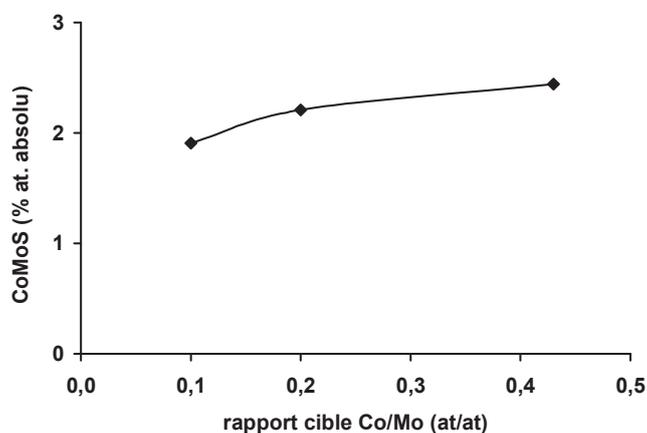
La Figure 31 permet de déterminer les différentes formes chimiques du cobalt dans les sulfures mixtes CoMoS. Ainsi, sur ce spectre de décomposition du cobalt, le pic à 778.4 eV indique que le cobalt est présent sous forme Co₉S₈ alors que celui à 779.1 eV correspond au cobalt engagé dans la phase mixte CoMoS. La présence de cobalt sous forme oxyde est mise en évidence par le pic à 781.9 eV.

Le Tableau 16 présente les analyses quantitatives réalisées par XPS sur les sulfures mixtes CoMoS.

Tableau 16 : Analyses quantitatives des sulfures mixtes CoMoS obtenues par XPS

		Co/Mo = 0.10		Co/Mo = 0.20		Co/Mo = 0.43	
		% relatif	% absolu	% relatif	% absolu	% relatif	% absolu
Formes chimiques du cobalt (%atomique)	sulfure bimétallique	53	1.9	47	2.2	26	2.4
	sulfure monométallique	30	1.1	38	1.8	27	2.5
	oxyde	17	0.6	15	0.7	32	3.0
	oxy-sulfure	0	0	0	0	15	1.4
Taux de sulfuration (%atomique)	Mo	93	21.8	92	19.2	91	13.3
	Co	83	3.0	85	4.0	53	4.9
S/Mo atomique		2.15		2.15		2.06	
Co/Mo atomique dans les feuillets		0.09		0.12		0.18	

Le cobalt est présent sous forme de sulfures bi- et monométalliques, sous forme oxyde et sous forme oxy-sulfure (uniquement dans la catalyseur CoMoS (0.43)). Le taux de promotion relatif du cobalt est maximum pour le catalyseur CoMoS (0.1). Le pourcentage absolu de phase mixte est plus élevé dans les solides CoMoS (0.2 et 0.43) (Figure 32). Le cobalt est donc présent en plus grande quantité sous la forme de sulfure bi-métallique dans ces deux catalyseurs. Le faible taux de sulfuration du cobalt dans le sulfure CoMoS (0.43) (53%) est en accord avec la forte présence d'oxyde (32%) et d'oxy-sulfures (15%). Le rapport Co/Mo dans les feuillets de la phase CoMoS (0.1) est plus faible mais proche de la valeur du bulk (0.1). La faible augmentation de ces rapports entre les phases (0.2) et (0.43) montre que la quantité de promoteur supplémentaire introduite se retrouve sous forme monométallique, oxyde ou oxysulfure. Le rapport S/Mo diminue avec l'augmentation du rapport Co/Mo du fait de la présence croissante de cobalt monométallique.

**Figure 32** : Évolution du taux de promotion absolu dans les phases mixtes CoMoS en fonction du rapport cible Co/Mo

La Figure 33 présente les clichés de microscopie électronique en transmission des catalyseurs mixtes CoMoS. Les analyses EDS sur les phases CoMoS (0.1) et CoMoS (0.2) montrent que le cobalt est réparti de manière hétérogène.

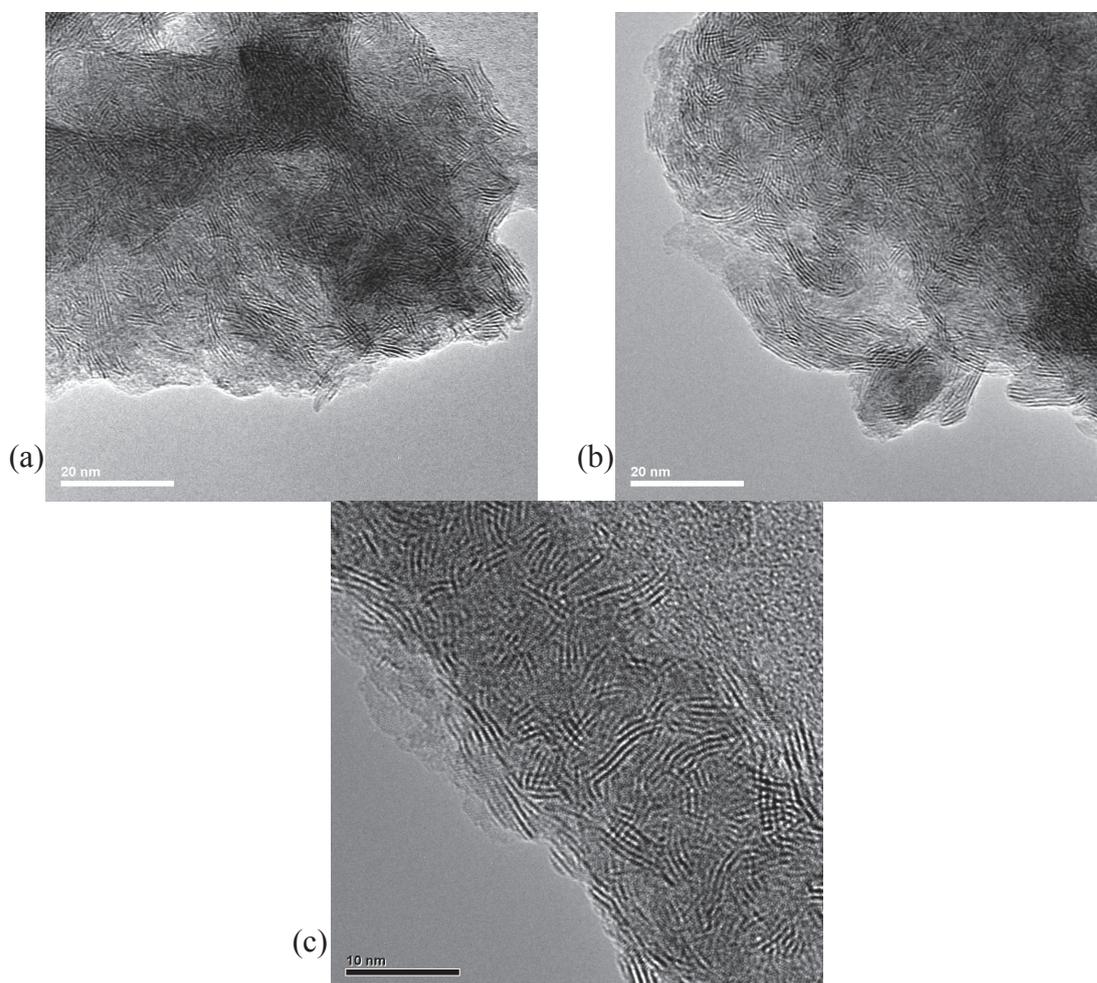


Figure 33 : Images MET des catalyseurs mixtes (a) CoMoS (0.1), (b) CoMoS (0.2), (c) CoMoS (0.43)

II.3 Conclusion

Les différentes phases sulfures ont été caractérisées avant les tests catalytiques par spectroscopie des rayons X (XPS), diffraction des rayons X (DRX), analyse élémentaire (CHNS et FX) et microscopie électronique en transmission (MET) afin de s'assurer de l'obtention des phases catalytiques souhaitées. L'aire BET a également été déterminée avant test.

Le Tableau 17 résume les principales caractéristiques physico-chimiques des différents catalyseurs sulfures massiques après synthèse.

Tableau 17 : Caractérisations physico-chimiques des phases sulfures avant test catalytique

Phase ciblée	Phases identifiées par DRX	Phases attribuées par XPS	S/métal atomique		A_{BET} (m ² /g)
			analyses élémentaires	XPS	
Co ₉ S ₈	Co ₉ S ₈ , traces de CoS	Co ₉ S ₈ , CoS, CoO	0.9	1.0	40
Ni ₃ S ₂	Ni ₃ S ₂ , traces NiS	Ni ₃ S ₂ , NiS, NiO, NiOS	0.6	0.6	5
MoS ₂	MoS ₂	MoS ₂	1.6	2.0	54
PtS	PtS	PtS	1.2	1.1	26
PdS	PdS	PdS	0.8	1.0	7
Rh ₂ S ₃	Rh ₂ S ₃	Rh ₂ S ₃	1.5	1.6	15
CoMoS (0.10)	MoS ₂	CoMoS, Co ₉ S ₈ , MoS ₂ , CoO	2.0	2.1	23
CoMoS (0.20)	MoS ₂	CoMoS, Co ₉ S ₈ , MoS ₂ , CoO	2.1	2.1	20
CoMoS (0.43)	MoS ₂ , Co ₉ S ₈	CoMoS, Co ₉ S ₈ , MoS ₂ , CoO	2.6	2.1	15
NiMoS (0.10)	MoS ₂	NiMoS, NiS, MoS ₂	2.3	2.1	15
NiMoS (0.20)	MoS ₂	NiMoS, NiS, MoS ₂ , NiO	1.9	2.0	7
NiMoS (0.43)	MoS ₂ , NiS	NiMoS, NiS, MoS ₂ , NiO	2.4	1.9	29

Les phases catalytiques attendues ont donc bien été obtenues. Les rapports atomiques S/métal obtenus par analyse élémentaire et par XPS confirment les structures identifiées. Les surfaces spécifiques obtenues sont significatives afin de permettre leur évaluation catalytique pour la transformation de composés oxygénés (comprises entre 5 et 54 m²/g).

III. Caractérisations des catalyseurs massiques après test

À la suite des tests catalytiques (transformation de l'heptanoate d'éthyle ou de l'heptanal), les catalyseurs usés ont été caractérisés par DRX afin de mettre à jour leur éventuelle évolution au cours du test et par analyses élémentaires (FX et CHNS). L'aire spécifique a également été mesurée après test.

III.1 Sulfures monométalliques

Les résultats des caractérisations effectuées avant test (aire BET, analyses élémentaires, XPS et DRX) et après test (aire BET, fluorescence X, CHNS et DRX) sur les sulfures de métaux de transition monométalliques sont présentés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Caractérisations des sulfures de métaux de transition monométalliques avant et après test catalytique
(¹ CHNS et FX, ² par XPS, ³ par DRX, n.d. non déterminé par manque de produit)

Phase	Avant réaction				Après transformation de l'heptanoate d'éthyle (et de l'heptanal)			
	A _{BET} (m ² /g)	S/métal atomique ¹	S/métal atomique ²	Phase identifiée ³	A _{BET} (m ² /g)	C ¹ (%pds)	S/métal atomique ¹	Phase identifiée ³
Co ₉ S ₈	47 (45)	0.9	1.0	Co ₉ S ₈ , traces CoS	30 (22)	0.3 (2.8)	n.d. (0.6)	Co ₉ S ₈ (Co ₉ S ₈)
Ni ₃ S ₂	5 (6)	0.6	0.6	Ni ₃ S ₂ , traces NiS	2 (2)	0.8 (1.4)	0.5 (0.5)	Ni ₃ S ₂ , traces NiS (Ni ₃ S ₂ , traces NiS)
PtS	26 (28)	1.2	1.1	PtS	20 (17)	1 (0.7)	n.d. (n.d.)	PtS (PtS)
Rh ₂ S ₃	9 (13)	1.5	1.6	Rh ₂ S ₃	13 (6)	0.9 (0.5)	1.0 (n.d.)	Rh ₂ S ₃ (Rh ₂ S ₃)
PdS	5	1.3	1.2	PdS	5	1.7	0.8	PdS, Pd ₄ S (4% pds), Pd ₁₆ S ₇ (1% pds)

Aucune modification majeure de structure n'est observée par diffraction des rayons X sur les différents catalyseurs sulfures monométalliques après la transformation de l'heptanoate d'éthyle et de l'heptanal. Seul le sulfure de palladium évolue très partiellement vers deux nouvelles formes chimiques (Pd_4S et Pd_{16}S_7) au cours de la transformation de l'heptanoate d'éthyle (respectivement, 4% et 1%). Les sulfures de métaux de transition monométalliques sont donc stables lors de la transformation des composés oxygénés modèles choisis. Après réaction, les aires spécifiques sont plus faibles qu'avant test. A l'exception, cependant, des sulfures de palladium et de rhodium qui voient leur aire spécifique inchangée voire augmentée après tests. Les teneurs en carbone sont relativement faibles. Sur les sulfures de cobalt et de nickel, les teneurs en carbone sont plus élevées après la transformation de l'heptanal. La tendance inverse est constatée sur les sulfures de rhodium et de platine.

III.2 Sulfures à base de molybdène

Le Tableau 19 présente les caractérisations des sulfures à base de molybdène avant et après test catalytique.

Tableau 19 : Caractérisations des sulfures à base de molybdène avant et après test catalytique

(¹ CHNS et FX, ² par XPS, ³ par DRX, n.d. non déterminé par manque de produit)

Phase	Avant réaction				Après transformation de l'heptanoate d'éthyle (ou de l'heptanal)			
	A_{BET} (m^2/g)	S/métal atomique ¹	S/Mo atomique ²	Phase identifiée ³	A_{BET} (m^2/g)	% C ¹	S/Mo atomique ¹	Phase identifiée ³
MoS ₂	54 (85)	1.6	2.0	MoS ₂	11 (2)	2.2 (4)	2.4 (n.d.)	MoS ₂ (MoS ₂)
CoMoS (0.1)	41 (23)	2.0	2.1	MoS ₂	13 (11)	1.7 (2.9)	n.d. (1.8)	MoS ₂ (MoS ₂)
CoMoS (0.20)	20 (20)	2.1	2.1	MoS ₂	7 (3)	4.4 (3)	n.d. (n.d.)	MoS ₂ (MoS ₂)
CoMoS (0.43)	15 (14)	1.8	2.1	MoS ₂ , Co ₉ S ₈	15 (7)	4.4 (0.9)	n.d. (1.5)	MoS ₂ , traces Co ₉ S ₈ (MoS ₂ , traces Co ₉ S ₈)
NiMoS (0.1)	13 (13)	2.2	2.1	MoS ₂	9 (5)	6.3 (6.7)	1.7 (2.2)	MoS ₂ (MoS ₂)
NiMoS (0.20)	7 (7)	1.9	2.05	MoS ₂	3 (4)	7.1 (6.2)	n.d. (n.d.)	MoS ₂ (MoS ₂)
NiMoS (0.43)	29 (7)	2.4	1.95	MoS ₂ , NiS	13 (4)	4.3 (11.6)	n.d. (1.9)	MoS ₂ , traces Ni ₃ S ₂ (MoS ₂ , traces Ni ₃ S ₂ , NiS)

Comme pour les sulfures monométalliques, aucune modification majeure de structure n'est observée par diffraction des rayons X sur les sulfures à base de molybdène au cours de la transformation de l'heptanoate d'éthyle et de l'heptanal. Seule la phase monométallique NiS présente au départ dans le catalyseur mixte NiMoS (0.43) a évolué vers la phase Ni₃S₂ plus stable. La phase NiS est cependant toujours détectée à l'état de traces dans le catalyseur NiMoS (0.43) usé par la transformation de l'heptanal. Une analyse XPS sur un catalyseur MoS₂ usé a montré que le taux de sulfuration du molybdène après un test de soixante heures est encore de 88% (contre 97% après synthèse). Ce résultat valide donc la mise en œuvre du test catalytique pour les phases à base de MoS₂ et la concentration de soufre utilisée (0.05% poids) pour maintenir la phase catalytique sous forme sulfure. Les sulfures de métaux de transition à base de molybdène sont donc stables lors de la transformation de l'heptanoate d'éthyle et de l'heptanal. Les teneurs en carbone sont relativement importantes après tests. Enfin, après réaction, les aires spécifiques sont plus faibles, à l'exception de la phase CoMoS (0.43) qui voit son aire spécifique inchangée.

Les différents sulfures de métaux de transition massiques souhaités ont été obtenus. Ils présentent des surfaces spécifiques non négligeables permettant leur évaluation en tests catalytiques et ont donc été utilisés pour l'étude de la transformation de l'heptanoate d'éthyle et de l'heptanal.

Références bibliographique

- [1] G. Berhault, A. Mehta, A.C. Pavel, J. Yang, L. Redon, M.J. Yacaman, L.C. Araiza, A.D. Moller, R.R. Chianelli, *J. Catal.*, 198 (2001) 9
- [2] Y. Iwata, K. Sato, T. Yoneda, Y. Miki, Y. Sugimoto, A. Nishijima, H. Shimada, *Catal. Today*, 45 (1998) 353
- [3] S. Fuentes, G. Diaz, F. Fedraza, H. Rojas, N. Rosas, *J. Catal.*, 113 (1988) 535
- [4] I. Bezverkhy, M. Danot et P. Afanasiev, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 1764
- [5] T.A. Pecoraro, et R.R. Chianelli, *J. Catal.*, 67 (1981) 430
- [6] IUPAC (1985)