

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



*Mémoire présenté à*

**L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEM**  
**FACULTE DES SCIENCES**  
**-Département de Chimie-**

Pour l'obtention du diplôme de  
**MAGISTER**

*En catalyse et chimie fine*

Par

M<sup>elle</sup> *AMEUR Nawel*

***Préparation de nano-catalyseurs métalliques supportés à  
base d'or  
Caractérisation physico-chimique et application  
Catalytique***

Soutenu le 11/11/2010

Devant le jury composé de :

Président : M<sup>r</sup> MANSRI Ali,

Professeur - Université A. B. de Tlemcen

Examineurs : M<sup>r</sup> BENGUEDDACH Abdelkader,

Professeur - Université d'Oran

M<sup>r</sup> CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim, Professeur - Université A. B. de Tlemcen

M<sup>me</sup> MERAD-BEDRANE Sumeya, Maître de conférences - Université A. B. de Tlemcen

Rapporteur : M<sup>r</sup> BACHIR Redouane,

Professeur - Université A. B. de Tlemcen

Dédicaces

*Merci au bon Dieu qui m'a permis de faire ce travail, merci,*

*A ma très chère famille,*

*A mes parents qui ont toujours veillé sur moi*

*Merci pour votre patience, amour, sacrifices,*

*encouragements, soutien,*

*Merci papa, merci maman,*

*Merci pour tous*

*Un grand merci pour*

*Ma sœur ZAHIRA, mon frère ABD RAZZAK,*

*Ma petite sœur CHAHRA ZED,*

*A toute ma famille,*

*A tous ceux qui me sont chers....*

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique "LCSCO" de l'Université Abou Bekr BELKAID. Il a été dirigé par Monsieur le Professeur BACHIR Redouane de l'université de Tlemcen à qui, J'adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour la confiance et le soutien qu'il m'a témoigné.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur MANSRI Ali Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Ma gratitude va à Monsieur BENGADDACH, Abdlkader Professeur à l'Université de Caen-France, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.*

*Je remercie Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Abdrrahim., Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.*

*Ma gratitude va également à Madame BEBRANE-MERADE Sumey Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.*

Merci

## *Table des matières*

<b><i>Introduction générale</i></b> .....	<b>1</b>
<b><i>Chapitre I. Etude bibliographique</i></b> .....	<b>3</b>
<b><i>Généralités</i></b> .....	<b>3</b>
<b><i>I.1. Propriétés physico-chimiques d'or</i></b> .....	<b>4</b>
<b><i>I.2. Catalyse à base des NPs d'or</i></b> .....	<b>6</b>
<b><i>I.3. Préparation des catalyseurs à base d'or</i></b> .....	<b>7</b>
<i>I.3.1. Espèces d'or en solution</i> .....	8
<i>I.3.2. Définition du PCN</i> .....	10
<i>I.3.3. Effet du chlore</i> .....	11
<i>I.3.4. Méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques à base des NPs d'or</i> .....	12
<i>I.3.5. Méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques à base d'or</i> .....	20
<b><i>I.4. Propriétés des catalyseurs à base d'or dans différentes réactions</i></b> .....	<b>22</b>
<i>I.4.1. Réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO)</i> .....	23
<i>I.4.2. Production de précurseurs de Nylon</i> .....	23
<i>I.4.3. Réaction de gaz à l'eau (WGS)</i> .....	23
<b><i>I.5. Hydrogénation sélective de composés <math>\alpha,\beta</math>-insaturés</i></b> .....	<b>24</b>
<i>I.5.1. Effet de la structure de la molécule</i> .....	27
<i>I.5.2. Effet de la taille et la forme des NPs d'or</i> .....	27
<i>I.5.3. Effet de l'état d'oxydation des NPs d'or</i> .....	29
<i>I.5.4. Effet de la nature du support</i> .....	30
<b><i>I.6. La bande plasmon</i></b> .....	<b>30</b>
<i>I.6.1. Effet de la forme des NPs d'or sur la bande plasmon</i> .....	31
<i>I.6.2. Effet de la taille des NPs d'or sur la bande plasmon</i> .....	32
<b><i>I.7. Conclusion</i></b> .....	<b>33</b>
<b><i>Chapitre II. Techniques expérimentales</i></b> .....	<b>34</b>

<b>II.1. Préparation des catalyseurs à base d'or.....</b>	<b>34</b>
<b>II.1.1. Préparation des catalyseurs monométalliques d'or par DPU (dépôt précipitation à l'urée).....</b>	<b>34</b>
<b>II.1.2. Préparation des catalyseurs bimétalliques Au-Fe/support par dépôt en sous tension UPD (Under potentiel deposition).....</b>	<b>36</b>
II.2.1. Hydrogénation sélective du crotonaldéhyde.....	38
II.2.2. Analyse des produits.....	39
II.2.3. Etalonnage de la CPG.....	39
II.2.4. Calcul de la conversion et de la sélectivité.....	39
<b>II.3. Produits utilisés au cours de l'étude.....</b>	<b>40</b>
II.3.1. Précurseurs métalliques.....	40
II.3.2. Supports oxydes.....	40
II.3.3. Autres produits.....	41
<b>II.4. Techniques d'analyse employées pour caractériser les catalyseurs préparés.....</b>	<b>41</b>
II.4.1. Microscopie électronique à transmission (MET).....	42
II.4.2. Spectroscopie par dispersion en énergie des rayons X (EDX).....	43
II.4.3. Diffraction des rayons X (DRX ).....	43
II.4.4. Spectrométrie Ultraviolet-Visible (UV-Vis).....	44
<b>Chapitre III. Caractérisation des catalyseurs à base d'or.....</b>	<b>49</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>49</b>
<b>III.1. Caractérisation des catalyseurs monométalliques à base d'or.....</b>	<b>49</b>
III.1. 1. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET).....	49
III.1. 2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	52
III.1. 3. Caractérisation par UV-Vis en RD.....	54
<b>III.2. Caractérisation des catalyseurs bimétalliques.....</b>	<b>58</b>
III.2. 1. Caractérisation par EDX.....	58

<i>III.2. 2. Caractérisation par MET.....</i>	<i>61</i>
<i>III.2. 3. Caractérisation par DRX.....</i>	<i>64</i>
<i>III.2. 4. Caractérisation par UV-Vis en RD.....</i>	<i>64</i>

***Chapitre IV. Réactivité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du crotonaldéhyde.....71***

<i>Introduction.....</i>	<i>71</i>
<i>IV.1. Influence du support.....</i>	<i>71</i>
<i>IV.2. Influence de l'ajout du fer.....</i>	<i>75</i>
<i>IV.3. Conclusion.....</i>	<i>79</i>

***Chapitre V. Discussion et conclusion.....80***

<i>V.1. Discussions des résultats.....</i>	<i>80</i>
<i>V.2. Conclusion générale et perspective.....</i>	<i>82</i>

***Références bibliographiques.....84***

## Introduction générale

L'or a depuis toujours fasciné les hommes par son aspect jaune et brillant, sa rareté et sa maniabilité. L'Histoire est marquée par sa présence de l'Antiquité jusqu'à nos jours. Cependant, les nanoparticules d'or à échelle nanométriques possèdent des propriétés étonnantes qui varient en fonction de la taille, la forme et l'environnement de ces nanoparticules. Elles trouvent des applications dans des domaines très divers et variés, concernant aussi bien la santé, l'environnement, l'électronique que la décoration. Dans chacun de ces domaines respectifs, nous pouvons citer l'utilisation des nanoparticules d'or par exemple dans la recherche contre le cancer, dans la connectique via des nanotubes (nanominiaturisation), ou encore dans les peintures avec des effets visuels très tendance. Nous trouvons même sur le marché des crèmes énergisantes aux nanoparticules d'or qui avaient des effets anti-âge.

En catalyse, la découverte du Pr. Haruta et ses collaborateurs en 1987 que les particules d'or (<5 nm) supportées sur oxyde approprié sont actives dans l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) à température ambiante et même inférieur (-70°C) fut le point de départ de l'énorme gain d'intérêt de la catalyse par l'or.

Aujourd'hui, la catalyse par l'or couvre de nombreuses réactions à intérêt environnemental et industriel, comme les réactions d'oxydation (des alcools, des aldéhydes, de CO en présence d'hydrogène, de sucres...), les réactions d'hydrogénation (des alcynes, des alcadiènes, des alcènes, des aromatiques...) ou déshydrogénation (méthanol, acide méthanoïque), la réaction du gaz à l'eau.....

Par ailleurs, l'or semble avoir beaucoup de potentiel dans deux grandes réactions d'hydrogénation :

- L'hydrogénation sélective des alcadiènes et des alcynes en alcènes, qui constitue un procédé majeur en pétrochimie
- L'hydrogénation des aldéhydes  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturé en alcool en position allylique, qui représente toujours un défi industriel et qui fait l'objet de la présente étude.

L'hydrogénation sélective des aldéhydes  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturé génère l'alcool en position allylique. Ce dernier est utilisé comme « synton » dans la production de plusieurs composés pharmaceutiques, parfumeries et pigments.

Contrairement aux métaux du groupe 10 (Pt, Pd, Rh) qui conduisent à la formation majoritaire de l'aldéhyde saturé, les nanoparticules d'or possèdent une certaine sélectivité vers la formation de l'alcool insaturé. Dans la littérature, nous trouvons plusieurs travaux, qui ne sont pas tous en

## Introduction générale

accord, qui étudient l'effet de la taille, la forme, l'état d'oxydation des particules d'or et le support sur l'activité et la sélectivité catalytique de ces NPs.

Le point clé dans la plupart des études est l'obtention de nanoparticules d'or finement dispersées sur le support (quelques nanomètres), donc la méthode de préparation joue un rôle important. Pour cela, plusieurs méthodes de préparation ont été proposées dans la littérature, mais seulement une ou deux dépendent aux critères de tailles et de taux de chargement en or, comme le dépôt précipitation à l'urée (DPU). En ce qui concerne la préparation des catalyseurs bimétalliques d'or les choses apparaissent plus compliquées, car il est difficile de former des nanoparticules bimétalliques stables et actives en même temps.

Dans la première partie de cette étude nous allons définir les méthodes de préparation des catalyseurs mono et bimétalliques à base d'or les plus utilisées, notamment le dépôt précipitation à l'urée (DPU), puis nous allons voir les principales réactions où les catalyseurs d'or sont employée ; et principalement l'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous allons préparer des catalyseurs monométalliques d'or possédant des tailles inférieures à 5 nm par un dépôt précipitation à l'urée (DPU), en choisissant trois oxydes simples comme supports :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Puis, nous utiliserons un dépôt en sous tension (UPD) pour faire déposer une fraction de fer sur les catalyseurs monométalliques afin d'avoir des catalyseurs bimétalliques or-fer/support.

Les catalyseurs mono et bimétalliques ainsi préparés seront caractérisés par : MET, EDX, DRX et UV-vis en RD.

La dernière partie de cette étude sera consacrée à l'étude de l'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde (2-buténal) en phase liquide.



Ce chapitre est consacré à la présentation des propriétés physico-chimiques que possède l'or, les méthodes de préparations les plus utilisées pour les catalyseurs mono et bimétalliques à base d'or, ainsi que les réactions catalysées par l'or, particulièrement l'hydrogénation sélective des composés  $\alpha,\beta$ -insaturés.

### **Généralités :**

L'or est un élément chimique de symbole Au et de numéro atomique 79, c'est le deuxième métal connu par l'Homme après le cuivre, employé depuis le V<sup>e</sup> millénaire av.J.-C <sup>[1]</sup>.

C'est un métal de transition, ductile, malléable, précieux, résistant à la corrosion, conducteur de courant (moins bon que l'Ag) et de chaleur, inoxydable ; et de couleur jaune éclatante. Toutes ces propriétés font de lui un métal très passionnant.

Bien que connu depuis septième millénaire, l'or a toujours été considéré comme un métal chimiquement inactif. Néanmoins, dès la 2<sup>ème</sup> moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, les complexes d'or ont été utilisés comme catalyseurs homogènes. Après la découverte de Haruta et coll. <sup>[2]</sup> montrant que les NPs d'or supportées avaient des propriétés extraordinaires pour la réaction d'oxydation de CO, plusieurs travaux ont été réalisés sur les particules d'or dans différents axes de la recherche, biologie, médecine, chimie <sup>[3]</sup>.

Le nom d'or vient du latin « aurum » ; qui a donné l'adjectif "aurifère" dans les anciens textes français, les réserves les plus importantes se trouvent en Afrique du sud, aux Etats-Unis et au Canada <sup>[4,5]</sup>, il est presque exclusivement à l'état métallique dans la partie supérieure de la lithosphère ou sa concentration est d'environ 0.005ppm <sup>[6]</sup>.

Citons quelques exemples employant déjà de l'or ou attendus dans un futur proche :

- Des encres à basse résistance pour des systèmes électroniques flexibles.
- Des nanotubes d'or pour l'électronique du futur.
- Des colloïdes (gels) pour des tests et des analyses biomédicales rapides.
- Des molécules à base d'or et de silice pour la destruction sélective de cellules cancéreuses.
- Des revêtements décoratifs utilisant des NPs d'or stabilisées avec des thiols (composés organiques comportant un groupement SH-sulfhydryle attaché à un atome de carbone)
- Des peintures à effets visuels basés sur des effets thermiques
- Des pots d'échappement catalytique <sup>[7]</sup>

➤ Catalyseurs supportés pour différentes réactions en phase gaz ou liquide.

### **I.1. Propriétés physico-chimiques d'or :**

Les cristallites d'or possèdent une structure cubique à face centrée (CFC), l'électronégativité d'or est de 2.4 unité, très proche à celle du Sélénium (2,55) et celle du soufre et d'iode (2,5). Il possède quelques propriétés d'halogènes, sa structure détermine sa noblesse, son potentiel électrochimique ( $E^0=1,691\text{v}$ ) est considéré comme élevé pour un métal [8].

L'or à l'état massif ne réagit pas avec l'oxygène ou les composés soufrés c.à.d. il ne forme pas d'oxydes tel que le Cuivre ou l'Argent, à cause de l'instabilité de son oxyde  $\text{Au}_2\text{O}_3$  qui se décompose à 433K et qui possède une chaleur de formation positive :  $160 \text{ kJmol}^{-1}$  [9,10].

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de l'or

Numéro atomique	79
Masse atomique	196,9665
Configuration électronique	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
Structure	CFC
Paramètre de maille (nm)	0,408
Rayon métallique (nm)	0,14420
Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	19,32
Température de fusion(K)	1337
Température d'ébullition(K)	3081
Enthalpie de sublimation ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$343 \pm 11$
Première énergie d'ionisation ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	890
Electronégativité	2,4
$E^{\circ}_{\text{Au}^+/\text{Au}0}$	1,691

Dans le métal massif, ce sont les électrons présents sur cette orbitale « 6s » qui vont constituer un gaz d'électron délocalisé dans le réseau cristallin. Ce réseau est cubique à face

centrée (CFC) dans le cas de l'or. La bande de conduction du métal est occupée par les électrons appartenant à ce gaz d'électron délocalisé.

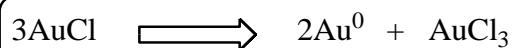
La chimie de l'or ( $5d^{10} 6s^1$ ) est déterminée par :

- i. Son pouvoir à acquérir un électron pour compléter le niveau  $s^2$  ; et non pas le perdre.
- ii. L'activation facile des  $e^-$  du niveau  $5d$ .

La première propriété est responsable du grand potentiel d'ionisation de l'or et son affinité électronique par rapport à celles du Cu et d'Ag, et lui offre la capacité de former l'espèce  $Au^{-1}$ .

La deuxième propriété est responsable de la formation d'or dans son état  $Au(III)$  ; qui possède la configuration  $5d^8$  ; de l'état  $Au^V$  ( $5d^6$ ) qui se trouve dans le complexe  $AuF_5$ <sup>[11]</sup>, pour  $Au(I)$  ion aureux est moins important et se trouve dans le dicyanurate de potassium  $KAu(CN)_2$  qui est soluble dans l'eau et très toxique<sup>[12]</sup>. L'état  $Au(II)$  n'est connue que dans quelques complexes, il se trouve dans  $[Au(CH_2)_2P(C_6H_5)_2]_2Cl_2$  et  $[AuXe_4](Sb_2F_{11})_2$ <sup>[13.14]</sup>.

Les complexes d'or les plus stables sont les chlorures ; le chlorure aureux ( $AuCl$ ) et le chlorure aurique ( $AuCl_2$ ), le premier se décompose en chauffant ou en présence de la lumière en chlorure aurique et en or métallique :



Le deuxième se forme par dissolution d'or dans l'eau régale, il a une très faible tendance à cristalliser, mais il cristallise avec au moins trois molécules d'eau pour régénérer l'acide tetrachloroaurique qui est le précurseur d'or le plus utilisé dans la préparation des catalyseurs à base d'or<sup>[1]</sup>.

Les NPs d'or que l'on peut obtenir sous forme colloïdale par synthèse chimique, une fois diluées en solution, présentent des couleurs variées, allant du rouge au violet lorsque leurs tailles diminuent. D'autres couleurs comme le vert et le bleu peuvent être obtenues en jouant également sur leur forme. Ces propriétés optiques sont une conséquence du confinement diélectrique dans ces objets dont la taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière excitatrice et qui est à l'origine de l'apparition du phénomène bien connu de Résonance de Plasmon de Surface (RPS) qui domine le spectre d'extinction dans le domaine visible (métaux nobles)<sup>[15]</sup>.

## ***1.2. Catalyse à base des NPs d'or :***

Il est bien connu que l'or est un élément chimiquement inerte. Cependant, quand il est présent en taille nanométrique ( $<5\text{nm}$ ), il devient réactif, cette réactivité est due à l'augmentation du nombre de sites à faibles coordination à la surface quand la taille des NPs d'or diminue et dans lesquelles la molécule CO par exemple peut s'adsorber et  $\text{H}_2$  peut se dissocier, par l'effet du changement au niveau des propriétés électroniques créée par la contraction de la liaison Au-Au quand les particules d'or sont plus de l'ordre de 2 nm ou inférieur <sup>[16.17]</sup>.

Pour des années, l'or a été considéré catalytiquement inactif. En 1987, le Pr. Haruta et son groupe découvrent que les particules d'or présentent une activité surprenante dans l'oxydation de CO à température ambiante et même plus basse, cela n'été due qu'aux particules d'or de taille inférieure à 5nm et le bon choix des supports qui étaient des oxyde réductible ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) <sup>[2]</sup>. Depuis, la fièvre de l'or gagne le domaine de la catalyse si l'on en juge par la multiplication du nombre de publications et de dépôt de brevet, ainsi que par le nombre de réactions que l'or est arrivé à pouvoir catalyser (figure1).

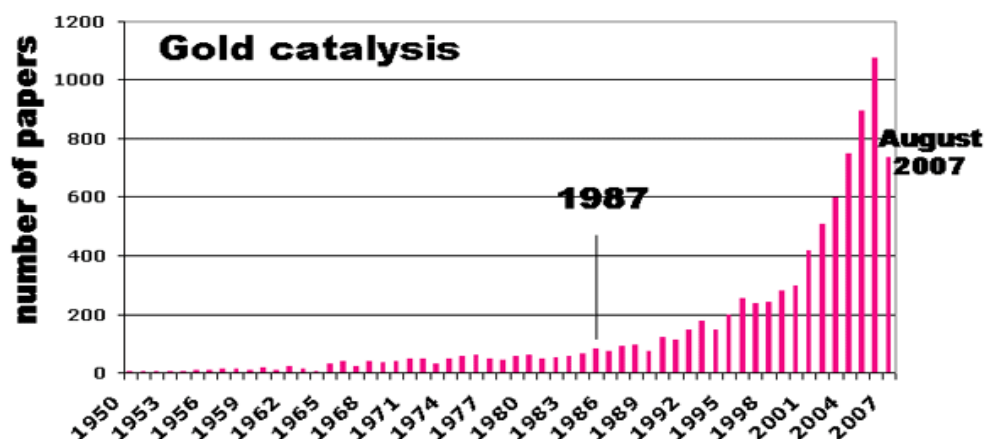


Figure 1: Evolution du nombre de publications dans le domaine de la catalyse par l'or depuis 1950 <sup>[18]</sup>

Les particules dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm sont dites nanoparticules. La nanoparticule constitue un ensemble de quelques atomes ou molécules et possède des propriétés qui ne se trouvent ni à échelle atomique ni à l'état massique.

La découverte du Pr. M.Haruta <sup>[2]</sup> en 1987 a été le point de départ de l'intérêt des chercheurs dans le domaine de la catalyse par l'or. Les recherches qui le suivirent, se sont intéressées à différents types de préparation de nanoparticules d'or, l'emploi de différents supports et la possibilité d'utiliser les catalyseurs d'or dans d'autres réactions. Cette énorme avance a généré quatre catalyseurs commerciaux utilisés comme références dans les laboratoires [tableau 2].

Tableau 2:Catalyseurs d'or commerciaux <sup>[19]</sup>

Catalyseurs	Méthode de préparation
(a) 1.5% Au/TiO <sub>2</sub> (P25)	DP
(b) 0.3% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DP
(c) 4.5% Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	COP
	Colloïdes d'or
(d) 0.8% Au/C	

### ***1.3.Préparation des catalyseurs à base d'or :***

La méthode de préparation constitue l'un des facteurs les plus importants qui influent sur les propriétés que possèdent les catalyseurs d'or, car elle conditionne la taille des NPs d'or, leurs états d'oxydation et le type d'interaction métal-support [schéma 1].

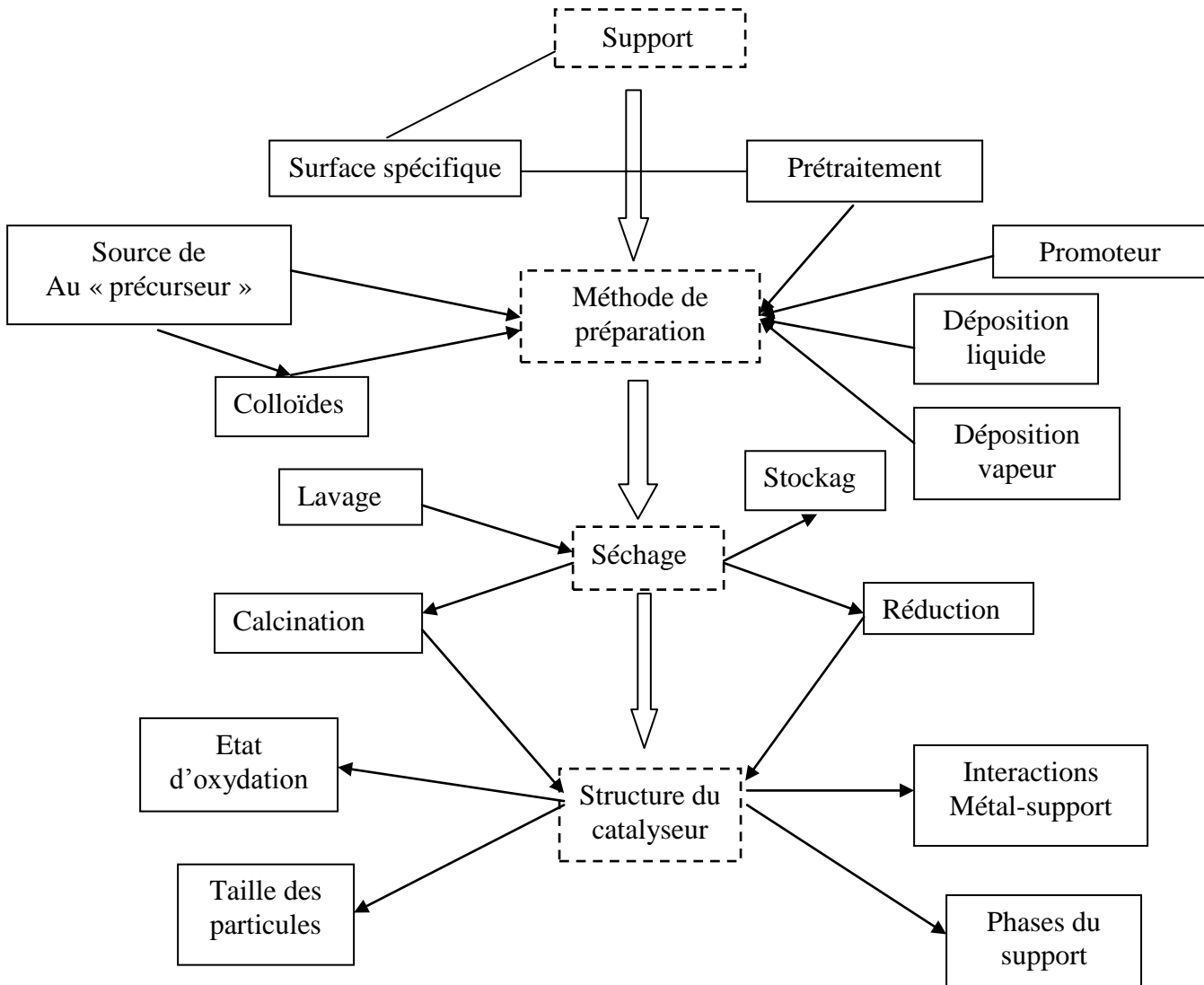


Schéma 1 : Facteurs influençant les propriétés catalytiques des NPs d'or <sup>[20]</sup>

Dans la suite de cette partie, nous allons exposer les méthodes les plus utilisées pour la préparation des catalyseurs à base de NPs d'or supportées. Néanmoins, avant de présenter ces méthodes ; il convient de rappeler les notions suivantes :

- Les espèces d'or en solution.
- La définition du PCN d'un support.
- Effet du chlore sur les propriétés catalytiques.

### ***1.3. 1. Espèces d'or en solution :***

En solution le précurseur d'or chloré génère les complexes suivants :  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ ,  $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ ,  $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$  et  $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ , d'une façon générale  $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}]^-$ , avec x est compris entre 0 et 4. La présence de l'un ou de l'autre complexe dépend de plusieurs facteurs : le pH est l'un des paramètres les plus importants, la concentration des espèces présentes (complexes d'or) et la température <sup>[21]</sup>.

❖ *Effet du pH :*

Lorsque  $\text{HAuCl}_4$  est dissous dans l'eau, l'anion tétrachloroaurate est hydrolysé et forme des complexes anioniques hydroxy-chloro-or  $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$ . La couleur de la solution change en fonction du pH, de jaune orangé à pH faible à incolore à pH élevé. Ce changement de couleur indique une différence dans le degré d'hydrolyse de l'anion chloroaurate. Dans la littérature <sup>[22,23]</sup> on trouve plusieurs explications, qui ne sont pas toutes en accord, concernant le processus d'hydrolyse du complexe  $[\text{AuCl}_4]^-$  quand le pH augmente.

Le schéma 2 qui représente les équilibres de  $[\text{AuCl}_4]^-$  en solution montre que l'augmentation du pH provoque essentiellement trois processus :

- i. Remplacement des ions  $\text{Cl}^-$  présents dans le complexe par l'eau (hydrolyse) donnant des espèces neutres (étapes 1 et 3)
- ii. Perte d'un proton dans les ions hydrates neutres (étapes 2 et 4)
- iii. L'hydrolyse par remplacement des  $\text{Cl}^-$  par  $\text{OH}^-$  (étapes 5 et 6)

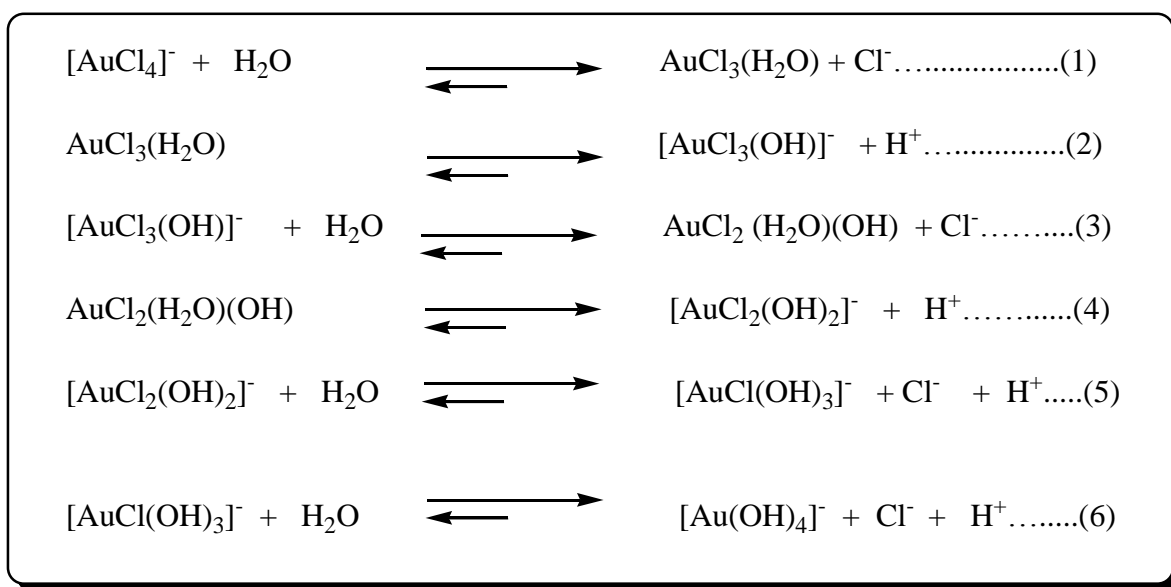


Schéma 2 : Formation des complexes d'or en fonction de l'augmentation du pH à une concentration  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  en  $\text{HAuCl}_4$

Le pH auquel chaque équilibre intervient dépend de la concentration en or et de la concentration en chlore. Nechayev et Nikolenko<sup>[23,24]</sup> ont proposé une évolution des espèces présente avec le pH qui est présentée sur la figure 2.

Il apparait sur cette figure qu'à :

pH=3-4 : l'espèce dominante est l'espèce neutre  $AuCl_3 \cdot H_2O$

pH=7 : l'espèce dominante est l'espèce  $[AuCl(OH)_3]^-$  (au quel se fait le DP)

pH=10 : l'espèce dominante est l'espèce  $[Au(OH)_4]^-$ .

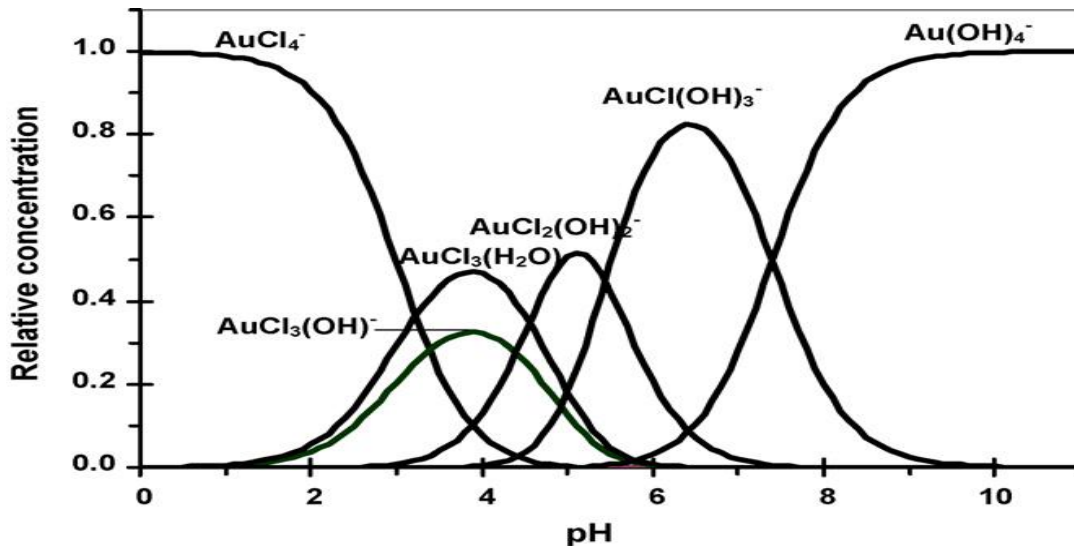
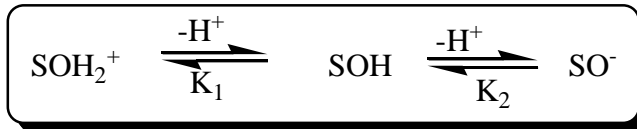


Figure 2 : Processus d'hydrolyse du complexe  $[AuCl_4]$  en fonction du pH<sup>[24]</sup>.

### I.3. 2. Définition du PCN :

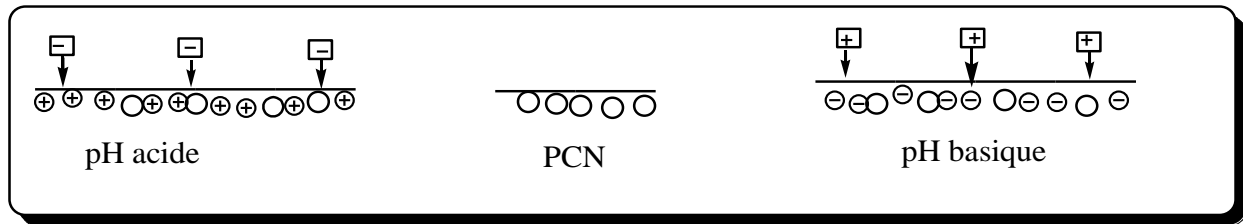
L'équation suivante nous montre la dissociation amphotérique des groupements hydroxydes présents à la surface d'un oxyde minérale "support" :



Avec  $K_1$  et  $K_2$  étant les constantes d'acidité.

On définit le point isoélectrique (PIE) ou le point de charge nul (PCN) d'un support comme étant la valeur du pH dont les charges positives compensent les charges négatives:  $[SOH_2^+] = [SO^-]$ <sup>[1]</sup> ;  $pH = (pk_1 + pk_2) / 2$



Schéma 3: Polarisation de la surface d'un support oxyde en fonction du pH <sup>[25]</sup>

Si le  $\text{pH} < \text{PCN}$  : la surface de l'oxyde est chargée positivement et peut adsorber des espèces chargées négativement, par contre si le  $\text{pH} > \text{PCN}$ , la surface du support est chargée négativement et peut adsorber des espèces chargées positivement ; le tableau 5 présente les valeurs du PCN de quelques supports oxydes :

Tableau 3: Valeurs du PCN de quelques supports oxydes <sup>[25]</sup>

Supports	PCN
CeO <sub>2</sub>	≈6.7
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7-9
TiO <sub>2</sub>	≈6
ZrO <sub>2</sub>	≈6.7
MgO	12.1-12.7
SiO <sub>2</sub>	1-2

### ***1.3.3. Effet du chlore :***

Si les chlorures sont présents dans les catalyseurs d'or, en quantité importante, ils vont favoriser l'agglomération des NPs d'or durant l'étape d'activation thermique, ou même pendant la réaction teste. Par conséquent, avoir des tailles plus importantes. H.S.Oh et coll. <sup>[26]</sup> ont étudié l'influence du chlore sur la taille des particules d'or. Ils rapportent que la présence du chlore favorise la formation de liaison type Au<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> rendant ainsi l'or plus mobile à la surface du support et favorisant son frittage.

Quel que soit la méthode de préparation choisie, elle doit répondre aux critères suivants :

- Obtenir des tailles nanométriques <10 nm, à voir <5 nm.
- Eviter toute perte en phase active.
- Eliminer le maximum de chlore (en cas d'utilisation de précurseurs chlorés).
- Simple à mettre au point et ne demande pas de produits chers (précurseurs non chlorés) ; ou grande consommation d'énergie.

### ***1.3.4. Méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques à base de NPs d'or :***

D'une manière générale les méthodes de préparation se divisent en deux catégories <sup>[8]</sup> :

- Le support et le catalyseur se forment en même temps : co-précipitation (COP), sol-gel (SG).
- Le précurseur d'or est appliqué sur des matrices utilisées comme support (matériaux mésoporeux, oxydes métalliques...): dépôt précipitation (DP), dépôt précipitation à l'urée (DPU), imprégnation (IMP), échange ionique (EI) (échange anionique (E.A) et échange cationique (E.C)), dépôt colloïdale (D.C).

#### ***1.3.4.a. Déposition précipitation (DP) :***

Cette méthode est très utilisée pour la préparation des catalyseurs supportés à base de NPs d'or, c'est une technique facile à mettre en œuvre, son principe repose sur la mise en contact du sel précurseur d'or avec le support et un agent neutralisant permettant d'ajuster le pH.

Les différentes étapes utilisées lors de cette préparation sont représentées sur le schéma 4.

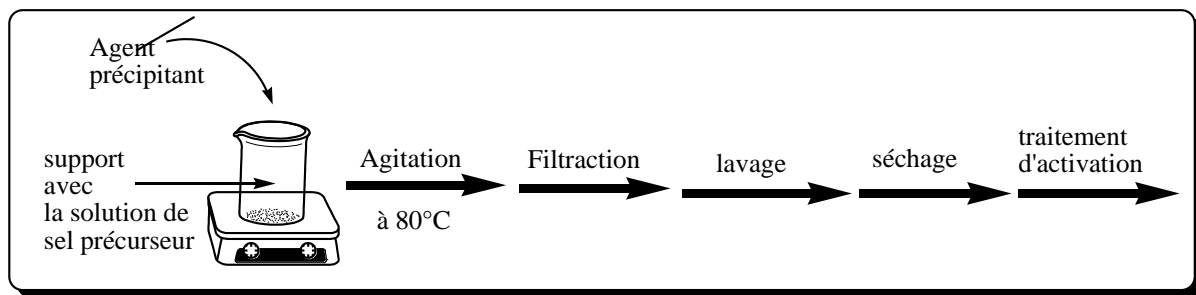


Schéma 4:Etapes de préparation de catalyseurs d'or supportés par DP

La taille des particules d'or déposées obtenue par cette méthode dépend de :

- La température : elle permet de déplacer les équilibres d'hydrolyse des complexes d'or. Elle agit sur la nature des liaisons entre les complexes d'or et le support <sup>[21]</sup>.
- L'agitation : elle permet de mieux disperser le sel d'or sur toute la surface du support et influe donc sur la taille des particules obtenues.
- Le temps de dépôt : généralement 2h de dépôt suffisent pour déposer la totalité du métal. Cependant, des tentatives de prolongement du temps de dépôt jusqu'à 12h ont montré la possibilité de redissolution de l'or <sup>[8]</sup>.

- Agent neutralisant (basifiant) : Nechayev <sup>[23]</sup> a montré que la nature de l'agent neutralisant n'influe pas sur la taille des particules. Néanmoins, les travaux de W.H.K.Qian et coll. <sup>[28]</sup> ont montré que l'utilisation du carbonate de sodium comme agent neutralisant diminue le taux de dépôt de l'or et ce en raison d'une compétition entre des complexes anioniques de l'or et des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ .
- Le pH du dépôt : c'est le facteur clé de cette méthode, car il influe directement sur la taille et la teneur en or. F. Moreau et coll. <sup>[29, 30]</sup> rapportent que pour un pH final de 8,5 la taille obtenue est homogène avec une distribution de 1,5-4nm ; la taille moyenne pour 100 particules est 2nm, l'or déposé est 0,6%pds ; mais pour un pH finale de 6 la distribution de taille est hétérogène 4-20 nm, la taille moyenne est de 10nm, mais avec un taux de 0,92%. Ils expliquent ces résultats par le fait que le complexe d'or qui se dépose à tel pH (=6) contient des chlorures ce qui fait augmenter la taille, alors qu'à pH =8.5 le complexe sera plus hydrolysé et contient moins de chlore. Ils concluent que le pH influe sur: la nature des espèces adsorbées et leurs redissolutions. Le tableau 5 résume les tailles des NPs d'or obtenus par différents chercheurs avec différents supports à différents pH.

Tableau 4: Exemples de catalyseurs préparés par DP <sup>[8]</sup>

Supports	pH	Au%pds	T <sub>calc</sub> (K)	d(nm)	Références
TiO <sub>2</sub>	7 à 10	0,5-3,1	673	3,5-2,5	[31]
	≈8	≈1	n.d	2-5	[32]
	7	3.3	573	1,4	[33]
	8	1,8	573	1,8	[33]
	8	3,1	573	1,4	[33]
MgO	9.9	5	553	0,7-4	[33]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	1	573	3,4	[34]
	7	1,1	623	3-5	[35]
	n.d	0,94	473	2,4 ±1,4	[36]

La nature des supports influe aussi sur la taille des particules notamment par leur PCN qui conditionne le pH du dépôt. Ainsi, il a été montré que des oxydes avec PCN<5 (silice, charbon actif, oxyde de tungstène) ne permettent pas d'obtenir une distribution homogène des NPs d'or <sup>[37,38]</sup>. Par contre, pour des supports dont le PCN>5 (MgO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) <sup>[32,37,39]</sup> le dépôt de NPs d'or est plus facile.

❖ *Mécanisme du DP :*

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer le mécanisme de déposition de l'or, dont deux mécanismes semblent les plus plausibles.

*i. Dépôt de l'or sur  $TiO_2$  «  $Au/TiO_2$  » :*

F. Moreau et coll. <sup>[29,30]</sup> ont proposé qu'à pH faible ( $\leq 4,5-6,3$ ) la surface du support est chargée positivement (présence des espèces  $H_2O^+$ ), les espèces d'or en solution sont sous forme du complexe  $[AuCl_x(OH)_{4-x}]^-$  ( $x=1-4$ ) et à pH compris entre 2 et 5 l'espèce neutre  $AuCl_3 \cdot H_2O$  est majoritaire (fig. 2). Il a été proposé dans ce cas que l'adsorption initiale soit une interaction électrostatique. Ces espèces peuvent s'attacher à un seul centre positif, ou même deux centres et plus (schéma 5). Lorsque le pH devient supérieur à 6, c.à.d. supérieur au PCN du titane, la surface et le précurseur d'or sont chargés négativement, dans ce cas, il a été proposé que l'adsorption des espèces d'or neutre  $Au(OH)_3$  se faisait sur des espèces  $AuCl(OH)_3^-$  préalablement adsorbées à faible pH appelés sites de *nucléation* (schéma 6). Si le pH augmente à des valeurs de 10 la solubilité des espèces  $Au(OH)_3$  augmente et repasse en solution sous forme  $[Au(OH)_4]^-$ ; donc la quantité d'or déposé sur le support diminue.

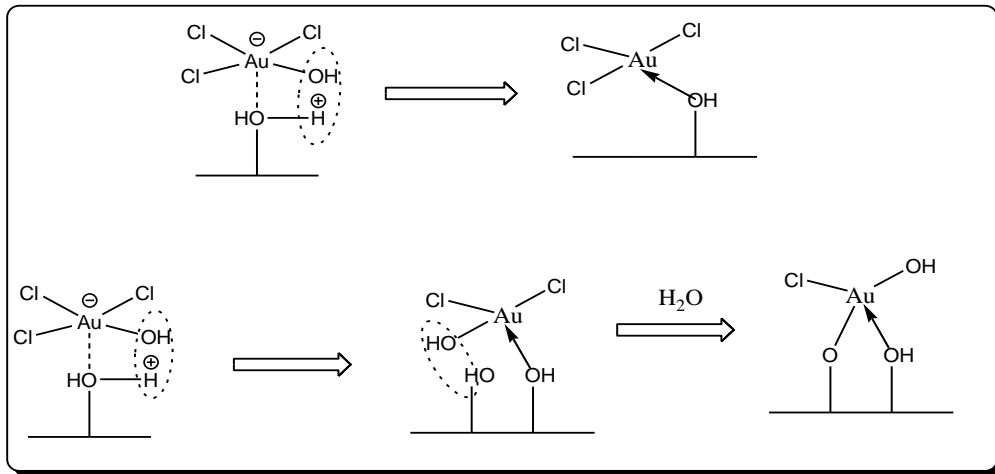


Schéma 5: Adsorption de l'or à la surface de  $TiO_2$  "positive".

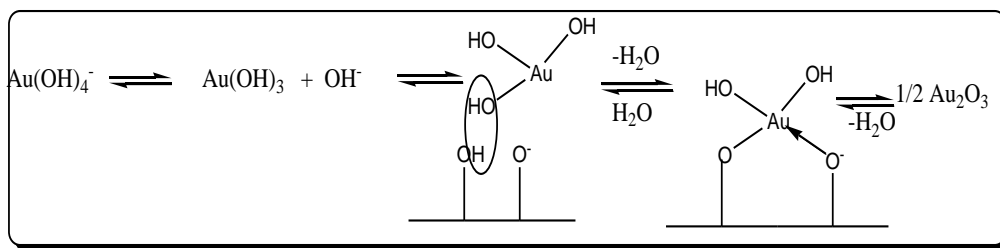
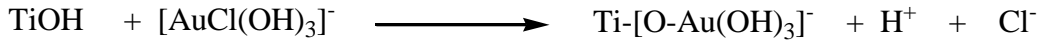


Schéma 6: Adsorption de  $Au(OH)_3$  à la surface de  $TiO_2$  "négative".

Lorsque le pH est voisin du PCN de  $\text{TiO}_2$  (pH=6) ; le pouvoir d'adsorption du titane est maximal. Quand le pH augmente, le nombre des groupements OH diminue et donc la quantité d'or déposée diminue. Il a été remarqué aussi qu'en augmentant le temps d'agitation, le pH diminue à cause de la production du HCl au cours de la déposition <sup>[39,30]</sup>.



ii. *Dépôt de l'or sur alumine « Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> » :*

Contrairement au titane le dépôt de l'or sur l'alumine est favorisé à pH acide. Lorsque le pH s'approche ou dépasse le PCN de l'alumine ( $\approx 8$ ), la quantité d'or adsorbé diminue. En effet, l'alumine a une surface spécifique plus grande que celle du titane ( $200\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), et possède plus de groupements hydroxyles à sa surface, leur protonation est plus facile à pH acide, ce qui favorise l'adsorption anionique <sup>[40, 41, 42]</sup>.

D'une façon générale le dépôt des complexes d'or sur la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  est accompagné par les réactions de surface données dans le schéma 7.

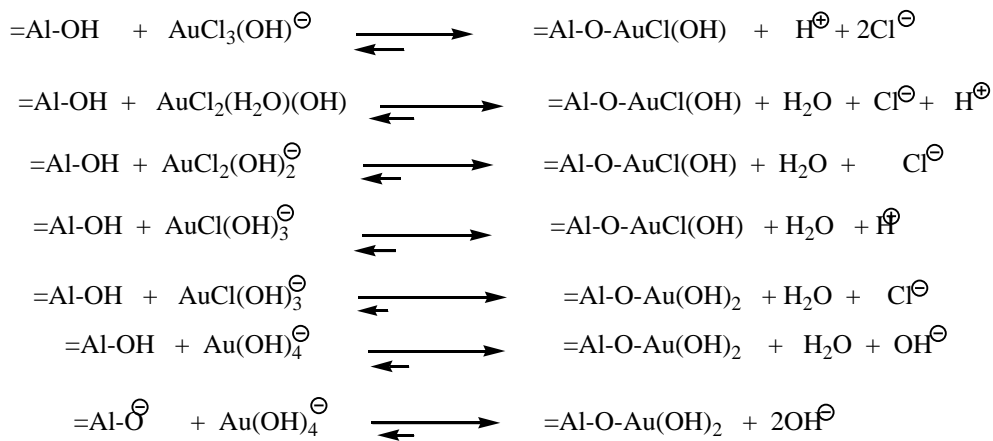


Schéma 7: Mécanisme de déposition de l'or sur alumine <sup>[40]</sup>

L'un des grands inconvénients de cette méthode est la difficulté de déplacer les équilibres vers un dépôt de l'or. Une bonne partie du précurseur d'or mis en solution ne se dépose pas.

**I.3.4.b. Dépôt précipitation à l'urée(DPU) ou dépôt précipitation homogène (DPH) :**

Cette technique a été développée par Zanella et coll. <sup>[33]</sup>, l'idée est de faire monter progressivement le pH de la suspension qui contient le support et le précurseur d'or, l'acide tétrachloroaurique. Cette montée progressive et homogène du pH est obtenue en utilisant l'urée qui lors du chauffage va être hydrolysée selon la réaction suivante.



Cette réaction n'a lieu qu'à une température supérieure à 60°C, d'où le nom de base retard <sup>[21]</sup> ; l'augmentation du pH est due à la production des OH<sup>-</sup>. Tout l'or en solution est déposé durant la première heure du dépôt, c.à.d. quand le pH est encore acide (pH≈3). Ce n'est qu'après 4h que le pH atteint la valeur 7.

La phase d'or qui précipite sur le support à une couleur orange. Il a été montré la présence des éléments N, O, C et H dans ce précipité avec des rapports identiques à ceux de l'urée (2 : 1 : 1 : 4). Ceci laisse penser qu'il y a des réactions entre le complexe hydroxychlorure d'or [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> et l'hydroxyde provenant de la décomposition de l'urée <sup>[33,39,43]</sup>. Ces réactions ne sont pas possibles à des températures inférieures à 60°C.

Le dépôt débute quand les espèces anioniques d'or sont présentes en solution à pH≈2 (pH initial) et pH≈3 (pH de précipitation) c.à.d. au cours de la première heure et commence à avoir des interactions avec la surface chargée positivement de l'oxyde. Ils vont par la suite réagir comme des sites de nucléation du précipité orange. Comme le montre la figure 3, plus le temps d'agitation est long, plus la taille des NPs sera assez réduite à cause d'un phénomène de péptisation c.à.d. une redispersion de l'or sur la surface du support <sup>[21]</sup>.

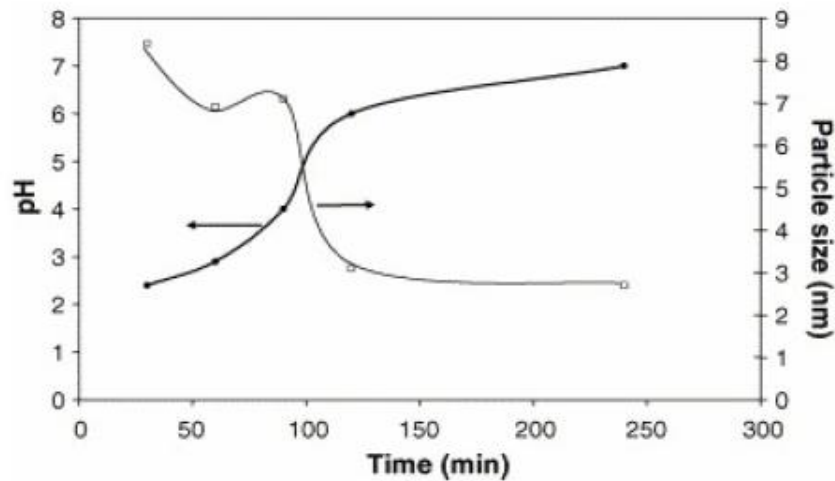


Figure 3: Evolution de la taille des particules par DPU <sup>[39]</sup>

Les méthodes de DP et DPU sont appliquées aux mêmes types de support et elles donnent des résultats comparables en ce qui concerne la taille des particules. Cependant, la méthode de DPU présente quelques avantages résumés ci-dessous :

- ❖ Tout l'or en solution se dépose (pas de pertes en or).
- ❖ Des tailles assez réduites sont obtenues même à des teneurs importantes (≈8%pds)
- ❖ En variant le temps du dépôt on peut préparer toute une panoplie de catalyseurs ayant les mêmes propriétés, mais des tailles différentes <sup>[21,33,39]</sup>.

Enfin R. Zanella et coll. <sup>[44]</sup> ont présenté une comparaison entre le DP et le DPU, ils concluent que:

- a. L'état d'oxydation : les résultats obtenus par l'UV-Vis en RD révèlent que les NPs d'or restent dans un état oxydé même après séchage des catalyseurs (sous vide dans un dessiccateur); par contre dans le cas du DP (NaOH) les particules peuvent se réduire durant la préparation ou le séchage.
- b. La teneur en or : le DPU permet de déposer la totalité de l'or mis en solution, par contre, le DP ne permet guère de dépasser 50% d'or mis en solution.

Plus récemment A. Hugon <sup>[21]</sup> a présenté une étude sur l'influence de différents paramètres (temps de maturation, teneur du métal, lavage...) afin de pouvoir optimiser cette méthode de préparation. Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- ❖ Pour une teneur de 1% en métal le temps d'agitation se réduit à une heure pour les NPs d'or.
- ❖ La température peut être baissée à l'ambiante lorsqu'on utilise  $\text{TiO}_2$  comme support.
- ❖ Le lavage des catalyseurs ne semble pas être indispensable pour l'obtention de petites particules d'or, cependant la présence du chlore influe sur les performances catalytiques du catalyseur.

#### ***1.3.4.c. Déposition colloïdale (D.C):***

C'est une nouvelle méthode de préparation des catalyseurs d'or ; qui est basée sur le principe de formation de colloïdes d'or en solution puis de les faire déposer sur un support approprié, sur le quel il est impossible de déposer des NPs d'or par d'autres méthodes, par ailleurs, les NPs d'or préparés par cette méthode ne changent pas en tailles et sont à l'état réduit <sup>[45]</sup>.

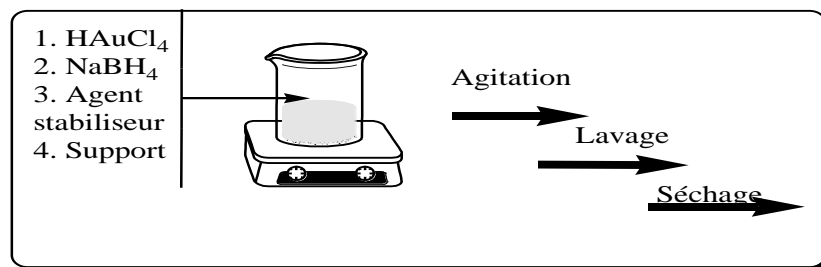


Schéma 8: Etape du dépôt colloïdale

La préparation des colloïdes nécessite un agent réducteur qui réduit les particules d'or à l'état métallique, par la suite elles sont protégées sous forme d'agrégats avec un agent stabilisant.

Cet agent stabilisant est généralement un polymère qui permet de maintenir la taille des NPs inchangée en solution et même lors de leur dépôt sur un support. La taille des NPs d'or peut être contrôlée en agissant sur la nature, la concentration du stabilisant, le rapport « stabilisant/or », et la nature du support. F. Porta et coll. [46] rapportent par exemple que le PVA est le meilleur stabilisant pour déposer l'or sur le charbon ; par contre il est très mauvais pour la silice et l'alumine.

Le tableau 5 regroupe des agents réducteurs et agents stabilisants les plus cités dans la littérature.

Tableau 5 : Exemples d'agents stabilisants et réducteurs [8, 45, 47-51]

Agent réducteur	Agent stabilisant
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Thio cyanate de sodium</li> <li>➤ Polyéthylène amine</li> <li>➤ Chlorure de tetrakis hydroxylméthyle] phosphonium <math>[(HOCH_2)_4P^+Cl^-]</math></li> <li>➤ Borohydrure de sodium (<math>NaBH_4</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Polyvinyle alcool(PVA)</li> <li>➤ PVP (polyvinyle pyrrolidone)</li> <li>➤ CTAB (bromure d'éthyle triméthyl ammonium)</li> </ul>

Une fois le dépôt terminé, l'agent stabilisant peut être enlevé par attaque avec de l'acide formique ou par un traitement thermique. Dans certains cas, ou il peut résister aux conditions des réactions (température, pression,...) il n'est pas enlevé.

Le principal avantage de cette méthode est qu'elle permette de déposer l'or sur des supports comme la silice, ou le charbon.

#### ***1.3.4.d. Autres méthodes de préparation des catalyseurs supportés à base d'or :***

Des méthodes plus classiques ont été citées dans la littérature comme :

- ❖ L'échange anionique [1,33,52,53] : qui est basé essentiellement sur l'échange d'un complexe d'or avec des espèces chargées du support. Ainsi, on a réussi à préparer des NPs de 4 à 10 nm de taille sur cerine [95], et des NPs de 2 à 4 nm sur oxyde de titane [33].
- ❖ La Co-précipitation [54,55,56] : il s'agit de mélanger le précurseur d'or avec le nitrate de métal (du support et de l'or) en présence d'un agent basifiant. Ainsi des NPs de taille <10 nm ont été obtenus par cette méthode [8].



Les principaux inconvénients de ces méthodes classiques sont la non-reproductibilité des préparations, la perte de l'or (perte de 50%), et enfin l'enfouissement de l'or à l'intérieur du support dans le cas de la co-précipitation.

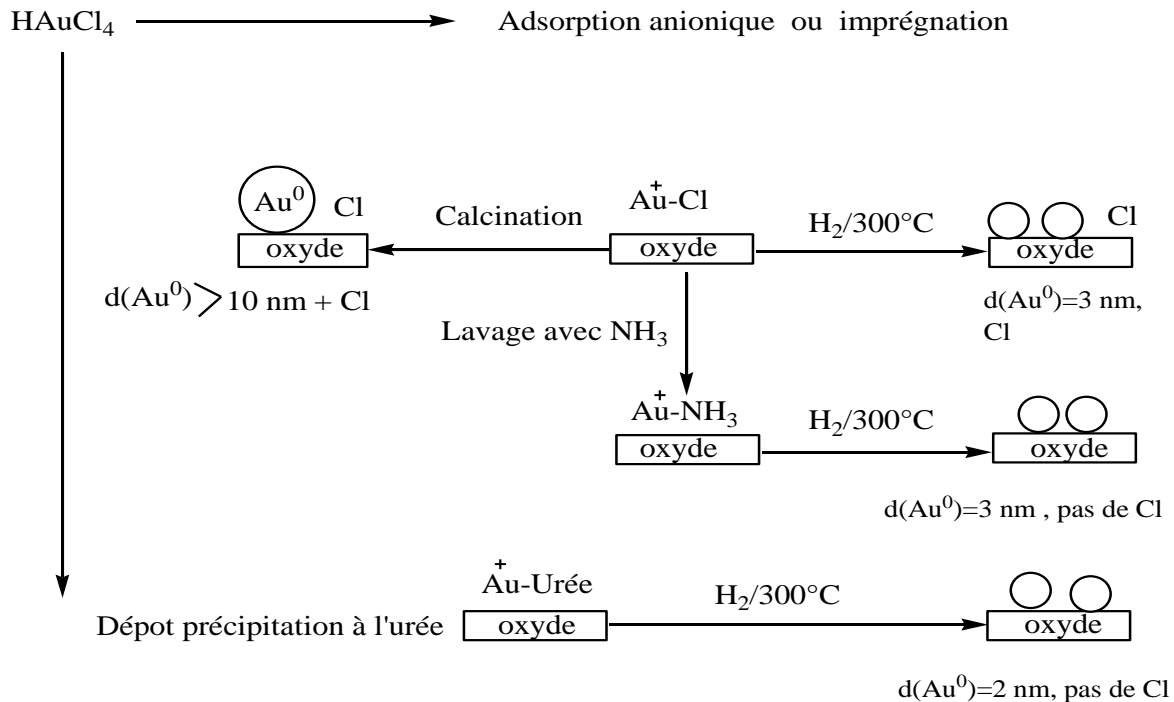


Schéma 9: Schéma récapitulatif des principales étapes de préparation des catalyseurs d'or.

### ***1.3.5. Méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques à base d'or :***

Depuis leur apparition vers la fin des années 60, les catalyseurs bimétalliques attirent beaucoup l'attention des chercheurs <sup>[57]</sup>; il est possible de jouer sur la nature des deux métaux, sur le rapport atomique entre les deux métaux engagés et enfin sur le type d'interaction entre ces métaux <sup>[21]</sup>. Des catalyseurs bimétalliques à base d'or ont montré des propriétés intéressantes permettant d'améliorer l'activité et la sélectivité dans certaines réactions et même la durée de vie du catalyseur <sup>[58]</sup>. À titre d'exemple les systèmes bimétalliques Pd-Au ont été utilisés dans plusieurs applications, tel que les piles à combustibles <sup>[59]</sup>. Dans l'oxydation de CO les NPs de Au-Pd/ $\text{TiO}_2$  montrent une activité plus élevée que celle de Au et Pd seuls <sup>[60]</sup>. De nombreuses méthodes permettent de préparer des catalyseurs bimétalliques, cependant, peu permettent des espèces bimétalliques de taille nanométrique <sup>[8,61]</sup>.

Ces méthodes de préparation se divisent en trois grandes catégories, selon l'interaction initiale entre les deux précurseurs métalliques <sup>[8]</sup> :

- ❖ Méthodes où les deux métaux sont en interaction en solution.
- ❖ Méthodes impliquant des réactions de surface pour créer l'interaction entre les deux métaux.
- ❖ Méthodes dans lesquelles aucune interaction entre les deux sels précurseurs des deux métaux n'existe.

***1.3.5.a. Méthodes impliquant des interactions entre les précurseurs (en solution) :***

Les sels précurseurs des deux métaux sont mis en solution avant le dépôt sur le support. Plusieurs variantes ont été utilisées.

i. *Co-Imprégnation (Co-IMP):*

Son principe est de mettre les deux sels précurseurs des deux métaux en contact avant de procéder à leur dépôt sur le support. Le solvant est ensuite enlevé par séchage. Enfin un traitement thermique est effectué <sup>[8]</sup>.

Deux catalyseurs ont été préparés par cette méthode à partir de sels précurseurs chlorés : Pd-Au/TiO<sub>2</sub> <sup>[62]</sup> et Pd-Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>[63]</sup> avec des rapports Pd / Au=2. Après traitement thermique à 673K, les tailles obtenues sont de 4-10nm pour Pd-Au/TiO<sub>2</sub> et 30-70nm pour le Pd-Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La présence du chlore dans les deux catalyseurs provoque une augmentation de tailles.

ii. *Co-Adsorption Anionique (Co-AA):*

A. Hugon <sup>[21]</sup> a préparé les catalyseurs Au-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (avec différents rapports) par cette méthode. Elle consiste à faire adsorber l'or et le Pd sur l'alumine. Le solvant est enlevé par centrifugation, le solide est alors lavé à l'eau distillée, séché sous vide et réduit à 500°C. La taille obtenue est de 3,3 nm pour Au: Pd=8.

iii. *Co-Dépôt- Précipitation par l'urée (Co-DPU):*

C'est le même principe que le DPU pour un catalyseur monométallique, sauf que dans ce cas les deux sels précurseurs sont mélangés en même temps.

Au-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Au : Pd=8) a été préparé par cette méthode, la taille obtenue est de 2,2nm et le rapport est de Au/Pd=7,5 [21].

iv. *Co-Dépôt Précipitation :*

Cette méthode consiste à faire déposer les deux sels précurseurs sur un support (PCN>6) par l'effet d'une base (généralement la soude). Le catalyseur Au-Cu/TiO<sub>2</sub> par exemple a été préparé par cette méthode. Des tailles d'environ 2,5 nm ont été trouvées [64].

***1.3.5.b. Méthodes impliquant des réactions de surface:***

Les catalyseurs bimétalliques peuvent être également préparés par des réactions de surface comme la méthode dite « redox directe » qui est appliqué lorsqu'on veut faire réduire un métal ayant un potentiel électrochimique élevé sur un autre métal réduit déjà déposé sur un support et ayant un potentiel plus bas.

Par cette méthode deux catalyseurs ont été préparés Au-Pd/SiO<sub>2</sub> [65] et Au-Pd/C [66] ; dans ces deux catalyseurs par exemple des particules d'or [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (E<sup>0</sup>(AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>/Au)=1,0V) sont réduites par des particules de palladium Pd<sup>0</sup> supportées (E<sup>0</sup>(PdCl<sub>4</sub><sup>-2</sup>/Pd)=0,62V).

***1.3.5.c. Méthodes ou les deux sels précurseurs ne sont pas en interactions :***

C'est le cas de la Co-Déposition colloïdale ; ou les deux précurseurs des deux métaux sont mis sous forme de colloïdes ; puis déposés sur le support [8]. Des catalyseurs ont été ainsi préparés : Pd-Au/TiO<sub>2</sub> [67] ; Pt-Au/C [68] et Ag-Au/MCM-41 [69].

***1.4. Propriétés des catalyseurs à base d'or dans différentes réactions:***

Au cours de ces dernières années et particulièrement après les travaux de Haruta et coll. [27], les NPs d'or ont commencé à intéresser les chercheurs pour leurs propriétés catalytiques. Ainsi, les NPs d'or supportées sur oxyde ont montré des aptitudes à catalyser différents types de réactions à aspects environnementaux et commerciaux :

- ❖ Contrôle de la pollution automobile : oxydation du CO à basse température et réduction des NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>)
- ❖ Contrôle de la pollution d'air par décomposition de composés organiques volatiles (COV), décomposition d'ozone, l'élimination des dioxines et la désodorisation.
- ❖ Dépollution de l'eau : par l'oxydation par voie humide de molécules organiques
- ❖ Production d'énergie : réaction de gaz à l'eau (WGS)

- ❖ Production de produits à intérêt industriels, par exemple l'hydrogénation sélective de composés insaturés, oxydation du cyclohexane... [8,18].

Plusieurs compagnies utilisent ces catalyseurs dans la fabrication de leurs produits [tableau 6]:

Tableau 6:Utilisations des catalyseurs d'or par quelques compagnies [19]

Application	Utilisation	Compagnie
Contrôle de pollution	Enlèvement des NOx	Mitsui Kozan
	Contrôle d'émission du mercure	Tennessee Valley Authority
	Purification d'air	Aist Japan
	Contrôle d'émissions des automobiles	Toyota Jidosha
Processus chimique	Production de l'acétate de vinyle (monomère)	BP Chemicals
	Formation directe du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Arco Chemical Technology
	Production de l'oxyde de propène	Bayer Corp
Production d'hydrogène	Réaction du gaz à l'eau	ZSW, Germany
	Purification d'hydrogène-PROX	Haldor Topsoe
	electrocatalyseurs	Matsushita Electric Ind.

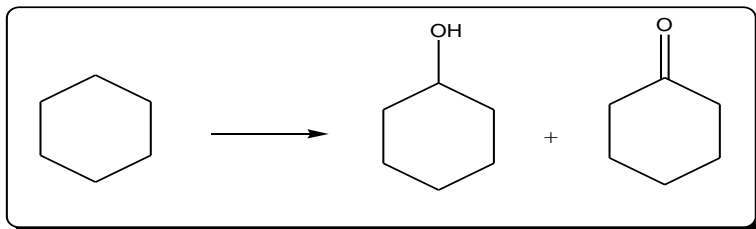
L'avantage des catalyseurs à base d'or par rapport aux autres catalyseurs c'est leurs faibles coûts et leurs grandes stabilités [19].

#### ***1.4.1. Réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO) :***

L'activité de l'or en réaction d'oxydation du CO en CO<sub>2</sub> a révélé ce métal en tant que catalyseur. En effet, les travaux de Haruta et coll. [2,54] ont montré qu'il est possible de faire cette réaction à une très basse température [-70 à 25°C]. Contrairement aux autres métaux nobles [Pt, Pd, Rh,...], l'or adsorbe le CO et O<sub>2</sub>, mais pas très fortement ce qui favorise une désorption facile des produits une fois formés et ne nécessite pas un apport d'énergie.

#### ***1.4.2. Production de précurseurs du Nylon:***

Les catalyseurs d'or peuvent être utilisés également dans l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone (phase liquide) en présence d'oxygène [73,74].



### I.4.3. Réaction de gaz à l'eau (WGS):

La réaction du gaz à l'eau est l'une des réactions chimiques à intérêt industriel qui permet de produire l'hydrogène. Les catalyseurs d'or ont montré la meilleure activité pour cette réaction par rapport aux métaux du groupe 11. En comparant l'activité de trois catalyseurs supportés sur  $\text{TiO}_2$ , la séquence est décrite comme suit :  $\text{Au} > \text{Cu} > \text{Ag}$  [8].



$$\Delta H^\circ = -41.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Beaucoup d'autres réactions ont été catalysées par les NPs d'or. Ainsi Hutchings et coll. [70,71] ont montré que Au/charbon a une activité trois fois plus grande en réaction de production du PVC à partir de l'acétylène et de l'acide chlorhydrique, que les catalyseurs classiques à base de chlorure de mercure.

Par ailleurs, l'oxydation du propène en oxyde de propène utiliser dans la production du polyuréthane, a généré une sélectivité  $> 90\%$  en utilisant le catalyseur  $1\% \text{ Au/TiO}_2$  à  $50^\circ\text{C}$  [72].

Enfin les NPs d'or supportées ont été utilisées pour différentes réactions telle que:

L'oxydation des alcènes, des alcanes, de sucres, d'aldéhydes, d'alcools et de polyols, de CO en présence d'hydrogène, la synthèse de l'acétate de vinyle ou du peroxyde d'hydrogène, l'hydrogénation des alcynes, des alcadiènes, des aromatiques et même des réactions de déshydrogénation.... [8].

### I.5. Hydrogénation sélective de composés $\alpha$ , $\beta$ -insaturés:

Les métaux du groupe 10 se montrent très actifs dans l'hydrogénation de la liaison  $\text{C}=\text{C}$ . L'hydrogénation du système  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  (fig.4) conduit à la production majoritaire de l'aldéhyde saturé(ou cétone) et/ou l'alcool saturé. L'obtention de l'alcool insaturé qui est un défi pour l'industrie de la chimie fine peut être réalisée avec succès et un bon rendement en utilisant des agents réducteurs en quantités stœchiométrique tel que les hydrides comme  $\text{LiAlH}_4$  ou  $\text{NaBH}_4$ .

Cependant, ces réactifs sont très chers pour une utilisation à l'échelle industrielle, mais aussi néfaste pour l'environnement. Contrairement aux autres métaux l'or a montré une certaine sélectivité vers la production d'alcool allylique. Plusieurs travaux ont été faits, avec le but d'étudier ces réactions.

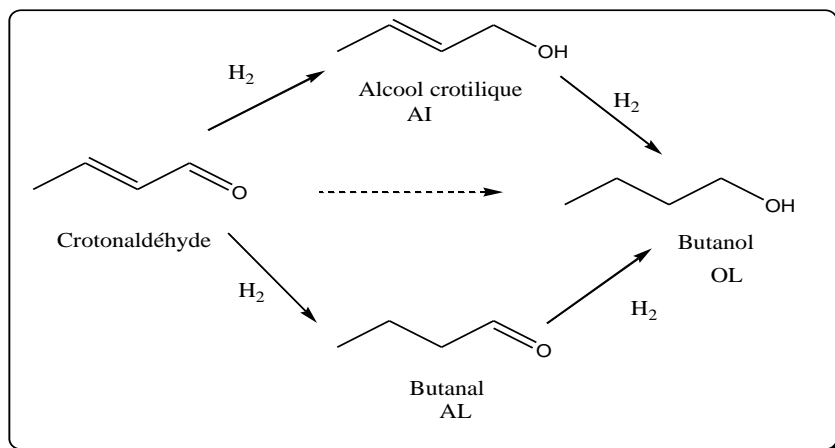


Figure 3: Exemple de réaction d'hydrogénation de composés

$\alpha,\beta$ -insaturés : hydrogénation sélective du crotonaldéhyde.

Au laboratoire <sup>[76]</sup>, nous avons étudié l'hydrogénation du 2-cyclohexénone sur des catalyseurs à base de rhodium 2%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2%Rh/TiO<sub>2</sub>, 2%Rh/ZrO<sub>2</sub> et 2%Rh/SiO<sub>2</sub>. Il a été remarqué que la conversion atteint 100% pour 2%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 2%Rh/TiO<sub>2</sub> au bout de 200min environ ; par contre les deux autres catalyseurs montrent une conversion qui ne dépasse pas 30% même après 350mn. Par ailleurs, les catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> ont été les seuls à montrer une sélectivité vers l'alcool insaturé.

Cela s'explique par l'intervention des propriétés de ces deux supports qui favorisent l'adsorption de la fonction C=O, permettant son hydrogénation.

Quelques résultats concernant l'hydrogénation sélective des molécules  $\alpha,\beta$ -insaturés sont résumés dans le tableau [7].

Tableau 7: Résumé des réactions d'hydrogénation à l'aide de catalyseurs à base d'or

Réactifs	M(P)	Support	Méthode	[Au%]	d <sub>Au</sub> (nm)	S	Ref.
Acroléine	Au	ZnO	IMP	1.6	9.0	34	74,75,78
2-propenal	Au(In)	ZnO	IMP	1.6	10.1	63	74,75,88
	Au	TiO <sub>2</sub>	DP	7.5	1.9	30	74
	Au	TiO <sub>2</sub>	DP	1.7	5.3	23	79
	Au	ZrO <sub>2</sub>	DP	1.2	2.1-7.4	43	79

Crotonaldéhyde 2-buténal	Au	ZrO <sub>2</sub>	DP	2.2	7.7	35	74	
	Au	SiO <sub>2</sub>	IMP	1.6	3.9	23	74	
	Au	ZnO	COP	5	≈3	54	80	
	Au (S)	ZnO	COP	5	≈3	87	81	
	Au <sup>0</sup>	Nano-ZnO	D.C	2	-	70	51	
	Au	TiO <sub>2</sub>	D.P.U	7.5	1.9	68	33	
	Au	TiO <sub>2</sub>	D.P	≈1	3.4	24	82	
	Au(S)	SiO <sub>2</sub>	IMP	5	-	≈0	80	
	Au	SiO <sub>2</sub>	IMP	1.6	3.9	39	74	
	Au	SiO <sub>2</sub>	G.G <sup>a</sup>	≈1	5.3	9	82	
	Au	ZrO <sub>2</sub>	COP	5	≈3	51	81	
	Au	ZrO <sub>2</sub>	COP	5	≈3	48	81	
	Au	ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	35	74	
	Au(In)	ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	63	74	
	Au	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DP	≈1	4.6	3	82	
	Au	Nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	D.C	2	-	69	51	
	Au	CeO <sub>2</sub>	E.A	<5	<5	70b/16c	83	
	Au	CeO <sub>2</sub> (240m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sub>1</sub> )	E.A	1.83	<4	29	52,84	
	Au	CeO <sub>2</sub> (150	E.A	1.52	9	20	52,84	
	Au	CeO <sub>2</sub> (80)	E.A	1.53	10	10	52,84	
	Au	Mg <sub>2</sub> AlO	DP	2	3.7	66.3	85	
	Au	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	EA	<5	<5	0b/19c	83	
	Au <sup>0</sup>	-	Colloïdale	2	-	78	51	
	Au <sup>0</sup> (Co <sup>2+</sup> )	-	Colloïdale	2	-	74	51	
	Au <sup>0</sup> (Fe <sup>3+</sup> )	-	Colloïdale	2	-	81	51	
	Au <sup>0</sup> (Sn <sup>4+</sup> )	-	Colloïdale	2	-	78	51	
	Au <sup>0</sup> (Zn <sup>2+</sup> )	-	Colloïdale	2	-	85	51	
Au	SBA-15	IMP	-	2	3	86		
Au	APTMS-SBA15	IMP	5.0	1.6	55	86		
Au(In)	APTMS-SBA15	IMP	4.9	1.6	75	86		
Cinna aldéhyde	Au	Mg <sub>2</sub> AlO	DP	2	3.7	85	85	
	Au <sup>0</sup>	ZnO	D.C	2	-	95	51	
	Au	FeO(OH)	DP	-	-	14	87	
	Au	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DP	-	-	13	87	
	Au	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DP	-	-	54	87	
	Au	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>	DP	-	-	21	87	
	Au	SiO <sub>2</sub>	D.C	1	3.0	0	88	
	Au	ZrO <sub>2</sub>	D.C	0.76	8.0	29.5	88	
	Benzalcétone	Au	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DP	2.3	4.3	11	89-92
		Au	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	COP	3.1	-	57	89-92
Au		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	COP	16.6	-	67	89-92	
Au		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	COP	5.4	-	61	89-92	
Au		FeO(OH)	DP	-	-	14	92	
Au		γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DP	-	-	31	92	

Au	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DP	-	-	94	92
Au	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>	DP	-	-	77	92

<sup>a</sup> greffage en phase gaz avec Me<sub>2</sub>Au(acac), <sup>b</sup> phase gaz, <sup>c</sup> phase liquide, <sup>d</sup> catalyseur commercial, APTMS :  $\gamma$ -aminopropyltriméthoxysilane, <sup>M</sup> métal, <sup>P</sup> promoteur.

Quatre principaux facteurs influent la chimiosélectivité:

- i. La structure ou la géométrie de la molécule, c.à.d. le nombre et la nature des substituants au tour du groupe C=C-C=O.
- ii. La taille, la forme et l'état d'oxydation des NPs d'or.
- iii. La présence d'agents promoteurs ou modifiants.
- iv. Les conditions opératoires.

### ***1.5.1. Effet de la structure de la molécule:***

La présence de groupes alkyles comme substituants de la liaison C=C provoque une gêne stérique et rend l'adsorption de cette liaison faible. Plus ces groupes alkyles sont volumiques, plus cette gêne sera importante, ainsi l'adsorption de la liaison C=O sera favorisée permettant la formation de l'alcool allylique <sup>[89,90]</sup>.

Par ailleurs, J.W. Pascal et coll. <sup>[51]</sup> ont montré en utilisant des catalyseurs Au/ZnO qu'en plus de la taille, la nature des substituants avait une influence sur la sélectivité. Ainsi, la présence d'un groupement aromatique favorise l'hydrogénation de la liaison C=O mieux qu'un groupe alkyle. Aussi, il est plus facile d'hydrogéner la liaison C=O dans un aldéhyde que dans une cétone, les résultats obtenus par ce groupe sont représentés dans le tableau [7] qui montre les effets stériques sur la sélectivité.

Cette même séquence d'évolution de la sélectivité a été obtenue avec d'autres catalyseurs à base d'or supporté sur Mg<sub>2</sub>AlO <sup>[85]</sup>.

### ***1.5.2. Effet de la taille et la forme des NPs d'or:***

Plusieurs travaux ont été fait afin de comprendre l'effet de la taille des NPs d'or sur la sélectivité en hydrogénation sélective des composés  $\alpha,\beta$ -insaturés. Certains trouvent que la sélectivité vers l'alcool allylique augmente avec la taille des NPs d'or <sup>[81]</sup>, Bailie et coll. <sup>[81]</sup> rapportent que la sélectivité en alcool crotylique lors de l'hydrogénation du crotonaldéhyde,



augmente avec la température de réduction et la teneur en or sur des catalyseurs Au/ZnO. Ils attribuent cet effet à la présence de larges particules d'or sur l'oxyde de zinc.

R. Zanella et coll. <sup>[44]</sup> ont aussi étudié l'hydrogénation du crotonaldéhyde sur Au/TiO<sub>2</sub>. Ils montrent que la sélectivité est indépendante de la taille des particules. En effet, cette dernière reste fixe autour d'une valeur de 60% pour des tailles comprises entre 1.7 nm et 8.7 nm. En revanche, le TOF varie fortement avec la taille des particules, les plus petites ayant les TOF les plus élevés.

Il a été rapporté dans l'hydrogénation de l'acroléine sur les catalyseurs d'or <sup>[74]</sup> que la sélectivité vers la formation de l'alcool insaturé augmente quand la taille des particules d'or augmente dans une gamme de (1 à 5 nm), et proposent que l'adsorption du groupe C=O de l'acroléine est favorisée par les atomes de face, où les sites à faible nombre de coordination sont plus importants, et favorisent fortement l'activation de cette liaison. Le même groupe dans un travail plus récent <sup>[75]</sup>, montre que les atomes d'or qui se trouvent dans les coins et les arêtes sont des sites actifs pour l'hydrogénation de l'acroléine sur Au/ZnO et la sélectivité dépend du degré de sphéricité des NPs d'or ou à la proportion des particules jumelles (multiple twinned particles MTP). La sélectivité est meilleure si les particules d'or ont une forme sphérique, par contre la prédominance de MTP fait chuter le TOF et la sélectivité.

B. Campo et coll. <sup>[52]</sup> proposent que le mode d'adsorption du croton aldéhyde sur Au/CeO<sub>2</sub> se ferait selon le mode  $\eta^4$  (figure 5). La taille des NPs d'or favorise par la suite l'hydrogénation de la liaison C=C ou C=O. Ainsi, pour des tailles < 4 nm la sélectivité en alcool crotylique est de 29%, par contre pour des tailles de l'ordre de 9 à 10 nm la sélectivité chute à 10%. Cela serait dû à la perte de certaines propriétés électroniques à cet ordre de taille.

❖ *Mécanisme d'hydrogénation du crotonaldéhyde :*

Le mode d'adsorption du crotonaldéhyde est un facteur clé dans la formation du produit de l'hydrogénation. Le mode d'adsorption a été proposé par Delbecq et Sautet <sup>[91]</sup> :

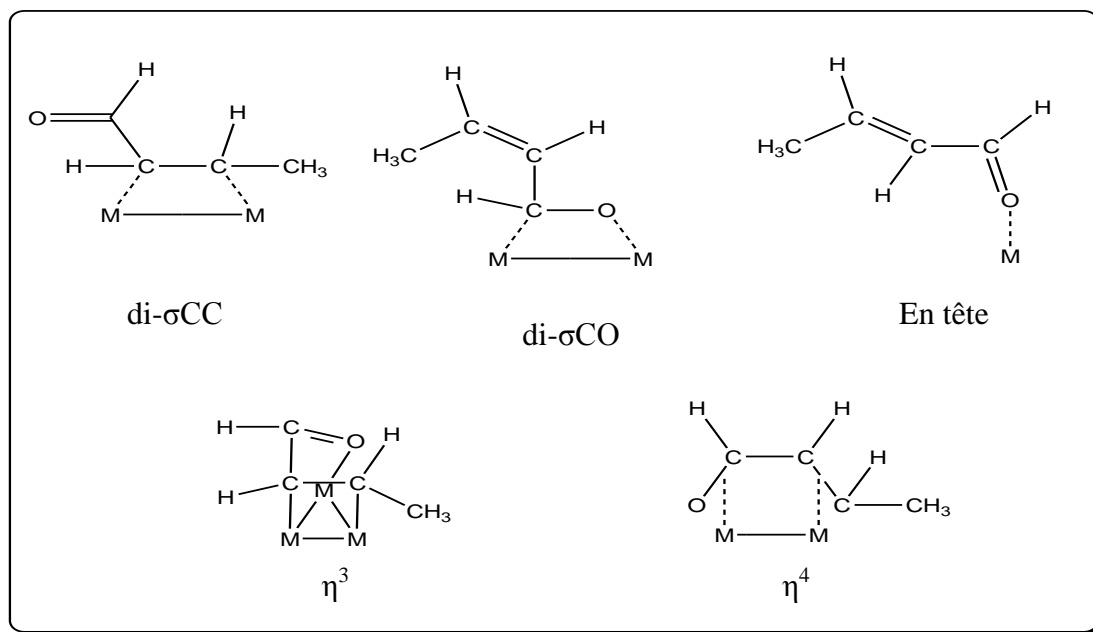


Figure 5: Mécanisme d'adsorption du crotonaldéhyde

Le mode  $\eta^2\text{CC}$  du type di- $\sigma\text{CC}$  favorise l'adsorption de la liaison C=C, l'hydrogénation conduit à la formation du butanal. Quant au mode  $\eta^2\text{CO}$  du type di- $\sigma\text{CO}$ , favorise l'adsorption de la liaison C=O, l'oxygène seul peut être adsorbé selon le mode appelé adsorption en tête, ces deux derniers modes d'adsorption permettent la formation de l'alcool crotyle. R. Zanella et coll. [44] ont montré que des catalyseurs à base d'or présentent tous ces modes d'adsorption et donc la possibilité d'avoir les différents produits.

### 1.5.3. Effets de l'état d'oxydation des NPs d'or:

L'effet de l'état d'oxydation des NPs d'or sur la sélectivité a été étudié par K.J.You et son groupe [85] lors de l'hydrogénation sélective du cinnamaldéhyde. Ils ont préparé différents catalyseurs Au/Mg<sub>2</sub>AlO calcinés à différentes températures, ce qui les a permis d'avoir différents rapports en Au<sup>3+</sup>/Au<sup>0</sup>.

Ils ont remarqué que l'activité et la sélectivité augmentent quand le rapport Au<sup>3+</sup>/Au<sup>0</sup> augmente. Ces résultats sont expliqués par le fait que la conjugaison de la liaison C=C par rapport à C=O est localisée tel que C<sup>δ+</sup>-C<sup>δ-</sup>-C<sup>δ+</sup>-O<sup>δ-</sup>. La charge partielle négative sur l'oxygène avec ces doublets libres rend son adsorption par l'or oxydé plus facile par l'effet des interactions électrostatiques. Ils proposent cet ordre d'activité dans l'hydrogénation d'une façon générale : C<sup>δ+</sup>-C<sup>δ-</sup>-C<sup>δ+</sup>-O<sup>δ-</sup> > C=O (isolé) >> C<sup>δ+</sup>=C<sup>δ-</sup> (isolé)

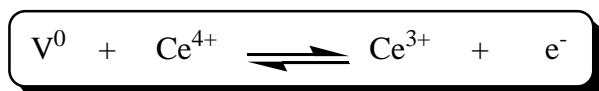
Un autre groupe de chercheurs [87,87,92] propose que les NPs d'or qui possèdent une certaines charges négatives (provoquée par le support) sont plus capables d'adsorber la fonction CO sur les sites d'or qui sont déficiente en électrons.

#### ***1.5.4. Effet de la nature du support:***

Cette réaction est influencée par la nature du support et les propriétés que possède ce dernier ; et intervient directement ou indirectement dans la réaction comme prometteur ou par ces propriétés acido-basique ou oxydo-réductrice.

C. Milone et coll. [87,87,92] ont montré que la réductibilité du support influe sur les propriétés des NPs d'or. En effet, ils ont étudié l'hydrogénation du benzalcétone sur des catalyseurs à base d'or déposé sur différents oxydes de fer. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de la séquence suivante : Au/FeOOH(64%)>Au/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(56%)>Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(6%), indiquent effectivement que la réductibilité du support agit sur les particules d'or. Ces résultats sont expliqués par le fait qu'il y a un transfert électronique du métal vers le support augmentant ainsi la proportion des espèces Au<sup>δ-</sup>. Par ailleurs, le support peut être considéré comme un acide de Lewis qui facilite l'adsorption de la liaison C=O.

B. Compo et coll. [84] ont étudié l'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde sur Au/HSA-CeO<sub>2</sub> (240m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Une bonne sélectivité vers la formation de l'alcool allylique a été obtenue, avec une taille de 4nm. Cette sélectivité est expliquée par les propriétés intrinsèques d'or et à l'intervention des propriétés redox de la cerine qui facilite l'hydrogénation de la liaison C=O.



La formation de l'alcool crotlylique est importante quand l'équilibre de l'équation précédente est déplacé vers la gauche, par un effet promoteur des cations Ce<sup>3+</sup>. Par contre les propriétés acido-basiques favorisent la formation des produits non désirés tel que l'éthanol et autres produits de condensation.

#### ***1.6. La bande plasmon:***

L'interaction d'une onde électromagnétique avec une nanoparticule métallique excite les électrons libres de la bande de conduction qui se trouvent à la surface de la nanoparticule. Ces électrons oscillent alors de manière cohérente avec une fréquence de résonance dépendant des conditions aux limites imposées au champ. Les oscillations électroniques créent une séparation des charges électriques à la surface de la particule (figure 5) ce qui est à l'origine de la création

de moment(s) dipolaire(s) qui vont induire une forte augmentation du champ électrique à l'intérieur de la particule. Dans le cas de nanoparticules métalliques constituées de métaux nobles cette augmentation du champ est détectée dans la région UV-Vis (500 nm et 600 nm) du spectre par l'apparition d'une bande d'absorption, la bande plasmon <sup>[93,94,95]</sup>. Cet effet n'est visible que pour des tailles supérieures à 2 nm. En dessous de cette taille la surface de la nanoparticule est trop faible pour qu'un plasmon de surface se crée <sup>[96]</sup>.

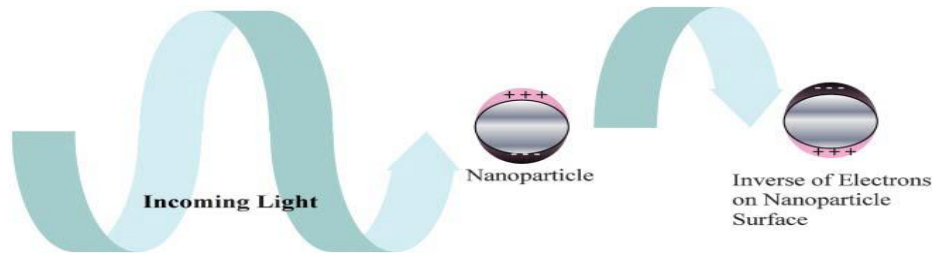


Figure 6: Oscillation des électrons de surface d'une nano particule Sphérique soumise à un champ électromagnétique <sup>[103]</sup>.

### ***1.6.1. Effet de la forme des NPs d'or sur la bande plasmon:***

Suivant la géométrie de la particule, à chaque mode d'oscillation des électrons de surface va correspondre une fréquence de résonance qui va être propre à la géométrie de la particule. Par conséquent, plus la géométrie des particules sera complexe, plus il y aura de fréquences de résonance qui composent la bande plasmon. Par exemple, pour une géométrie sphérique, il existe seulement un mode propre de résonance. Il n'y aura donc qu'une fréquence de résonance associée. Pour une forme ellipsoïdale, il existe deux modes de résonance des électrons dus à l'existence de deux axes de symétrie. La bande plasmon est alors composée de deux bandes d'absorption dont les positions correspondent aux fréquences d'oscillation du mode transverse et du mode longitudinal (figure 7) <sup>[97,103]</sup>.

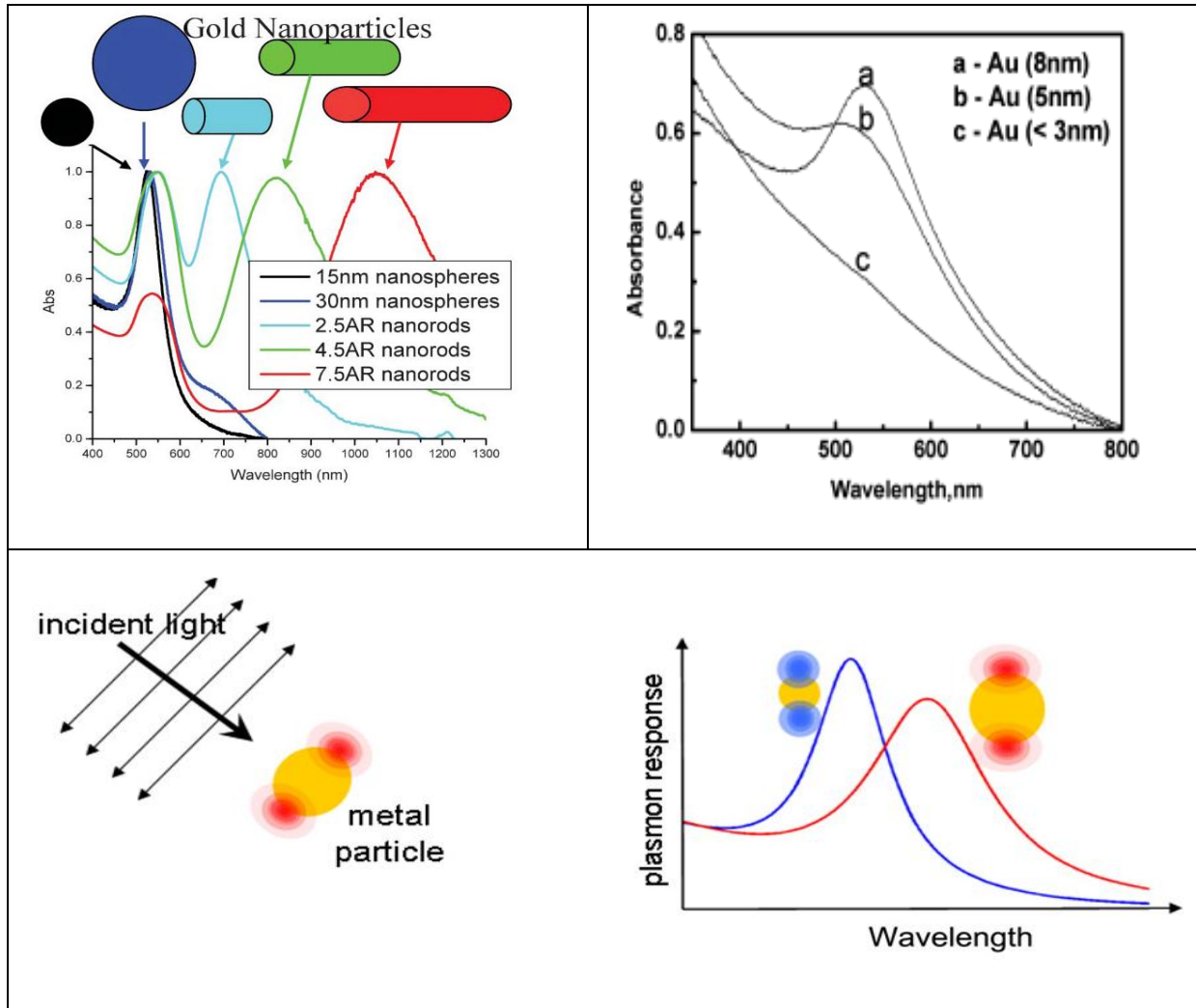


Figure 6 : Bande plasmon en fonction de la géométrie  
et la taille des nano particules <sup>[101-103]</sup>

La position de la résonance du plasmon est déterminée suivant les dimensions des nano particules.

### ***1.6.2. Effet de taille des NPs d'or sur la bande plasmon :***

La position du maximum de la bande plasmon et sa largeur dépendent respectivement des dimensions des nanoparticules et de leur dispersion en taille (figure 7).

Plus la taille des nano particules est petite (avec une limite inférieure de 2nm) plus le maximum de la bande plasmon est déplacée vers le bleu. Vice versa, plus les nano particules sont grandes plus le maximum de la BRP se situe vers le rouge du spectre <sup>[98-103]</sup>. En dessous de 2 nm on n'observe plus de bande plasmon car en dessous de 2 nm la surface est trop faible pour qu'un plasmon puisse apparaître. Par ailleurs la largeur de la bande plasmon est, quant à elle, fonction

de la dispersion en forme des nano particules. En effet la diversité de forme engendre autant de résonances qu'il existe de formes ; plus la dispersion sera grande au sein de l'échantillon, plus la bande RPS sera large <sup>[96]</sup>.

### ***1.7. Conclusion :***

L'obtention de NPs d'or de taille assez réduites peut être contrôlée par le choix du support et la méthode de préparation. Dans certaines méthodes, il est possible de contrôler la teneur en or et d'éviter toute perte en or.

Cependant, les méthodes qui n'impliquent pas du chlore ou les ions chlorures peuvent être éliminés à cause de l'effet indésirable des chlorures sur la taille des NPs d'or aussi bien que sur l'activité catalytique. Le succès d'autres méthodes dépend du PCN du support appliqué. Aussi, il faut faire attention aux conditions de préparation et de stockage des échantillons afin d'éviter toute réduction incontrôlable ou frittage des NPs d'or.

Les catalyseurs à base d'or sont plus utilisés dans des réactions d'oxydation pour lesquelles l'or montre des propriétés remarquables. Néanmoins, ils ont montré aussi de bonne performance (activité et sélectivité) dans la réaction d'hydrogénation des aldéhydes  $\alpha,\beta$ -insaturés. Dans cette réaction l'influence de la taille des particules n'est pas encore claire, mais la morphologie des particules semble être un paramètre important pour la réactivité, quant à la nature du support joue un rôle dominant dans ce type de réaction.

Notons que nous n'avons pas retrouvé dans la littérature des travaux concernant ces réactions en présence de catalyseurs bimétalliques à base d'or et de fer.

Enfin, il est possible de relier la taille des particules d'or aux effets plasmon qu'ils produisent.

## II.1. Préparation des catalyseurs à base d'or :

### II.1.1. Préparation des catalyseurs monométalliques d'or par DPU (dépôt précipitation à l'urée) :

La préparation des catalyseurs par la méthode de dépôt-précipitation à l'urée(DPU) est réalisée dans un ballon tricolle de 500ml (schema1), bien recouvert avec du papier aluminium afin d'éviter toute interaction avec la lumière, lui même plongé dans bain marie.

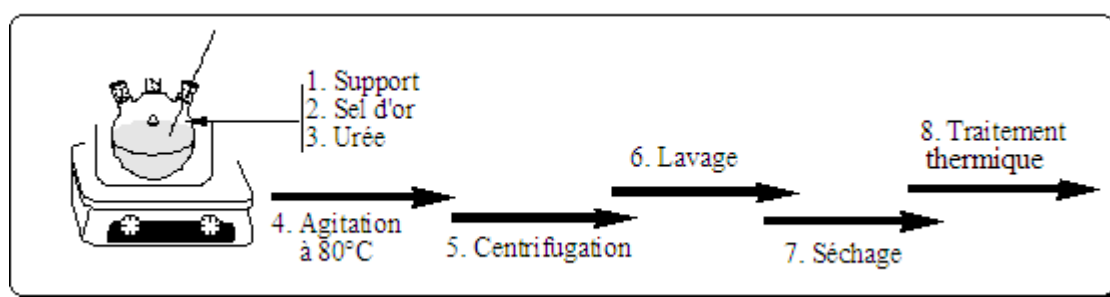


Schéma 4: Principales étapes de préparation des catalyseurs par DPU

Afin de préparer 3g de catalyseur à 1% pds d'or ; on suit le protocole décrit ci dessous:

- ❖ 2.97g du support est mis dans le ballon tricolle avec 50 ml d'eau distillée ; le mélange est laissé sous vive agitation pendant 15 min environ.
- ❖ 250ml d'eau distillée est rajoutée sur le mélange, le chauffage est augmenté à 80°C, toujours sous agitation.
- ❖ La température est stabilisée à 80°C pendant 1 h 30 min, ensuite 6 ml de la solution mère de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  de concentration  $10^{-2}$  M de couleur jaune est ajoutée dans le mélange. Quelques minutes après, 900mg d'urée sous forme solide est introduite dans le ballon.
- ❖ Au bout de 16 h, le solide est récupéré par filtration, lavé avec de l'eau distillée (quatre fois) puis séché pendant une nuit dans une étuve à 120°C, la solution surnageante est aussi récupérée puis centrifuger afin d'éliminer les fines particules.
- ❖ Les solides sont ensuite traités sous  $\text{H}_2$  à 300°C.

Les solutions récupérées dans l'étape de centrifugation ; ainsi que les solutions de lavages, sont testés avec du  $\text{AgNO}_3$  pour vérifier la présence des chlorures. Ce test a révélé dans tous les cas un changement de couleur de la première solution du blanc vers le noir indiquant la présence de chlorures. Cependant, ce test s'est révélé négatif après le deuxième lavage.

Le second test a été fait afin de vérifier les pertes en phase métallique, en utilisant un agent réducteur  $\text{NaBH}_4$ , qui sert à réduire l'or de son état oxydé (précurseur en solution de couleur jaune) à l'état réduit c'est à dire  $\text{Au}^0$  de couleur rose à violette selon sa concentration. Dans notre cas aucun changement de couleur n'a été détecté ce qui signifie que les pertes en or sont négligeables.

Les filtrats récupéré au cours de l'étape de préparation des catalyseurs sont caractérisés par UV-Vis pour vérifier la présence des bandes qui correspondent aux complexes  $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]$ . Les spectres 1.a, 1.b, 1.c et 1.d (fig.1) représentent les spectres de la solution mère d'or et les filtrats pour des catalyseurs  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}/\text{ZrO}_2$  et  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  respectivement.

La solution mère du sel d'or montre (fig. 1.a) deux bandes caractéristiques des complexes d'or, une à 286,44nm qui correspond à l'espèce  $[\text{AuCl}_4]^-$  ; l'autre qui se situe à 240 nm correspond à l'espèce  $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_y]$  en solution <sup>[40,103,104]</sup>.

Pour les filtrats des trois catalyseurs, nous voyons que les trois spectres ne montrent pas les bandes caractéristiques des espèces d'or en solution. Ceci confirme le test fait avec  $\text{NaBH}_4$  qui montre que les pertes en or sont négligeables.

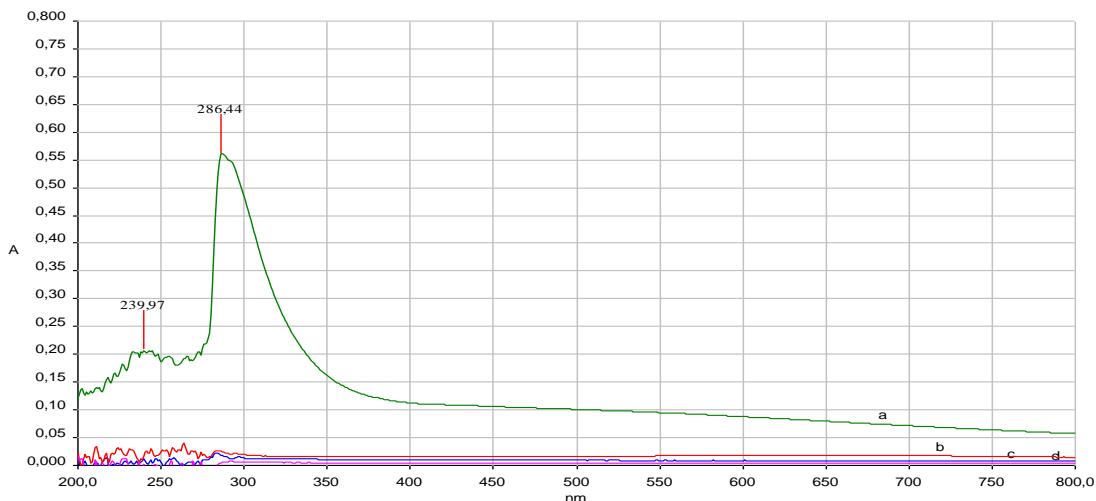


Figure 9: Spectres UV-Vis (a)solution mère d'or  $\text{HAuCl}_4$  [ $10^{-3}\text{M}$ ], filtrats des échantillons : (b)  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Au}/\text{ZrO}_2$ , et (d)  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ .



### ***II.1.2. Préparation des catalyseurs bimétalliques Au-Fe/support par dépôt en sous tension UPD (Under potentiel deposition) :***

#### ***II.1.2.a. Principe de la méthode :***

La technique de « dépôt en sous tension » permet de déposer sur un métal donné des fractions de monocouche d'un ajout. Cette méthode est bien connue des électrochimistes dans le cas des métaux massifs avec contrôle du potentiel électrochimique par une source électrique extérieure. Elle peut être généralisée à des catalyseurs métalliques déposés sur des supports non conducteurs. Dans ce cas les particules métalliques sont considérées comme des microélectrodes dont le potentiel peut être fixé par un système oxydo-réducteur annexe.

Le potentiel peut alors être ajusté à la valeur requise pour le dépôt en sous tension en modifiant soit la nature du complexe considéré, soit la concentration relative des formes réduites et oxydées (Loi de Nernst) <sup>[105,109]</sup>

$$E = E_0 + \frac{RT}{ZF} \ln \left( \frac{Ox}{Red} \right)$$

#### ***II.3.1.a. Montage:***

Le montage utilisé pour la préparation des catalyseurs bimétalliques par “dépôt en sous tension” est représenté dans la figure [1]. Il comporte deux parties : le réacteur (R) et l'ampoule d'addition des réactifs (S). Un système de robinets permet de faire circuler sélectivement l'azote ou l'hydrogène.

#### ***II.3.1.b. Mode opératoire :***

Une quantité connue de catalyseur est introduite sur le fritté du réacteur R puis réduite à 150°C pendant 2h. Une solution d'acide formique préalablement dégazée dans l'ampoule S, est alors versée sur le catalyseur sous débit continu d'hydrogène pendant 15 min à température ambiante, afin de fixer le potentiel d'or à celui du couple  $H^+/H_2$  à pH donné. Une quantité de fer après avoir été dégazée est introduite dans l'ampoule S. la concentration en ions  $Fe^{3+}$  est de  $10^{-4}M$ .

Au bout de 15 min la solution est décantée sous azote. Enfin le catalyseur est séché sous un débit d'azote à 120°C pendant une nuit.

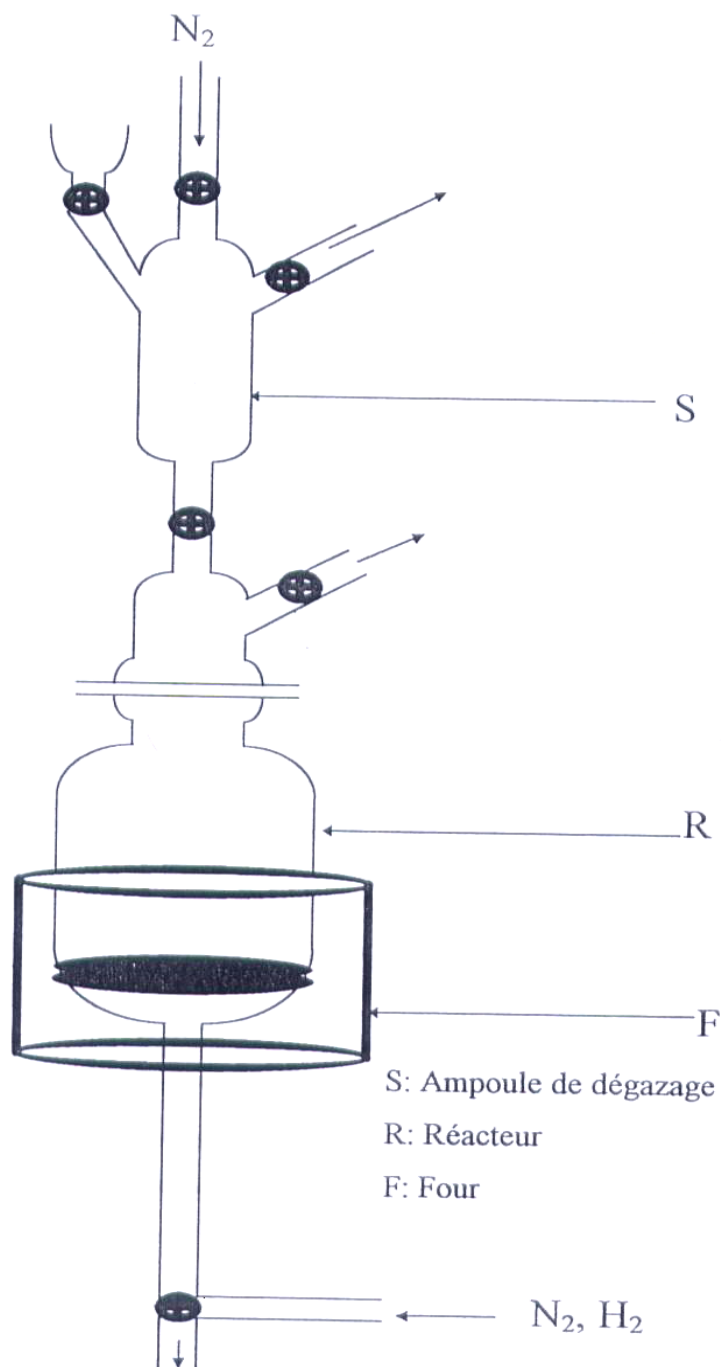
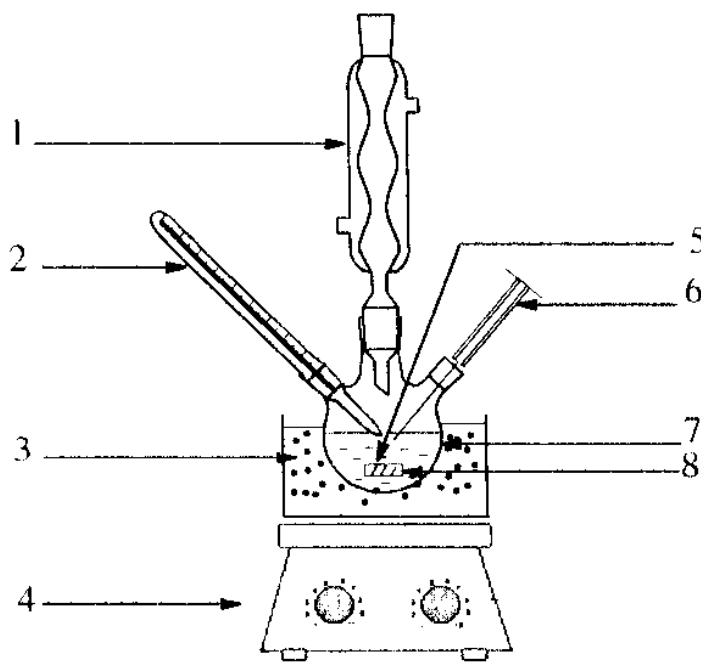


Figure 1 : Préparation des catalyseurs bimétallique par  
 dépôt sous tension (UPD)

## II.2. Test catalytique :

### II.2.1. Hydrogénation sélective du crotonaldéhyde :

Généralement, la réactivité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du crotonaldéhyde conduit à la formation de quatre produits ; l'alcool crotylique, le butanal, le butanol, et hydrocarbures (comme butadiène). Les conditions opératoires sont décrites comme suit : 400 mg de catalyseur de teneur en or de 1% pds sont utilisées pour chaque test catalytique. Le catalyseur est mis dans un ballon placé dans un bain d'eau muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre (fig. 3) avec 78 ml d'éthanol (utilisées comme solvant) et est activé in situ, sous  $H_2$  ( $100\text{ml.mn}^{-1}$ ) à  $80^\circ\text{C}$  pendant 1 h environ. Après, 2 ml de crotonaldéhyde sont ajoutée dans le mélange sous le même débit d'hydrogène. Les prélèvements des produits s'effectuent chaque 1 h pendant 6 h de réaction, cela nous a permis de suivre la cinétique de la réaction.



- 1 : Réfrigérant.      2 : Thermomètre.      3 : Bain marie.  
 4 : Plaque chauffante agitatrice.      5 : Entré de gaz.      6 : Seringue.  
 7 : Ballon tri col.      8 : Barreau magnétique

Figure 3: Montage de la réaction d'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde

Le prétraitement *in situ* (1h sous H<sub>2</sub> dans l'éthanol) que nous avons fait à tous les catalyseurs avait pour but l'activation des NPs d'or <sup>[89]</sup>.

### II.2.2. Analyse des produits :

L'analyse des produits se fait par chromatographie en phase gaz (CPG). Elle technique qui permet la séparation des composés gazeux et permet ainsi l'analyse des mélanges.

Notre travaille à été effectué avec un chromatographe SCHIMADZU GC 14-B, équipé d'une colonne capillaire « Carbowax solgel » avec une phase stationnaire de polyéthylène glycol et d'un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A.

Les analyses sont faites dans les conditions suivantes :

Tableau 1: conditions d'analyse en CPG

Température initiale	40 °C
Temps initial	5 min
Programme rate	7
Température finale	120 °C
Temps final	10min
Pression N <sub>2</sub> (gaz vecteur)	120
Pression O <sub>2</sub>	20
Pression H <sub>2</sub>	40

### II.2.3. Etalonnage de la CPG :

L'étalonnage de la CPG consiste à déterminer les coefficients de réponse des différents réactifs et produits de la réaction. Dans ce conteste, nous avons préparé des mélanges de compositions différentes et connues des produits et réactifs de la réaction d'hydrogénation du crotonaldéhyde. Les mélanges contiennent du crotonaldéhyde, du butanal, du butanol, d'alcool crotylique et l'éthanol. De plus tous ces composés doivent être injecté, chacun seul, dans le but de connaitre le temps de rétention de chacun deux. Enfin ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction.

L'étalonnage est basée sur l'utilisation des aires et des concentrations des réactifs et produits. La relation entre l'aire du pic et la concentration est donnée par l'équation suivante :

$A = \lambda * C$  ; avec A est l'aire du pic, et  $\lambda$  c'est le coefficient de réponse, et C : la concentration (réactif ou produit).

**II.4.4. Calcul de la conversion et de la sélectivité :**

La conversion du crotonaldéhyde, en pourcentage, est calculée pour chaque catalyseur à l'aide de la formule suivante :

$$\underline{Conversion (\%) = 100 * ([crotonaldéhyde consommé] / [crotonaldéhyde initial])}$$

Ou encore

$$\underline{Conversion = 100 * (C_0 - C_1 / C_0)}$$

Où

$C_0$  : la concentration initiale du crotonaldéhyde

$C_1$  : la concentration finale du crotonaldéhyde

Le calcul de la sélectivité se fait par la relation suivante :

$$\underline{Sélectivité (\%) = 100 * (C[\text{produit désiré}] / C[\text{crotonaldéhyde transformé}])}$$

**II.3. Produits utilisés au cours de l'étude :****II.3.1. précurseurs métalliques :**

Le précurseur d'or utilisé pour toutes les synthèses est l'acide tetrachloroaurique tri hydraté,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , fournie par "SIGMA ALDRICH". C'est un solide sous forme de cristaux orange, très hygroscopiques, corrosif car très acide. La manipulation de ce précurseur est réalisé à l'aide d'outils en verre et à l'abri de la lumière.

Les catalyseurs que nous avons préparé nécessite 60 mg de précurseur ; se qui correspond à 1% pds d'or. Comme nous l'avons dit, ce précurseur est très sensible à la lumière, et très hygroscopique, donc nous avons choisi d'utiliser le précurseur d'or sous forme d'une solution aqueuse, appeler solution mère de concentration de 10g/l. cette solution est régulièrement analysée par UV-vis afin de s'assurer de sa stabilité.

Le précurseur de fer utilisé pour la préparation des catalyseurs bimétalliques est le nitrate de fer nano hydraté  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , fourni par ACROS (99%). Ce composé à était dissous dans l'acide formique, la solution de fer obtenu a une concentration de  $10^{-5}\text{M}$ .

### ***II.3.2. Supports oxydes :***

Trois types de supports ont été utilisés lors de l'étude :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$

- ❖ l'oxyde de titane (IV) fourni par SIGMA ALDRICH constitué uniquement de l'anatase.
- ❖ L'oxyde d'alumine fourni par FLUKA
- ❖ L'oxyde de zircon (IV) fourni par PROLABO

### ***II.3.3. Autres produits :***

- ❖ l'urée,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , est fourni par BIOCHEM, de pureté 99.0%
- ❖  $\text{NaBH}_4$  utilisé dans les tests qualitatifs est fourni par Riedel-de Haen. C'est un solide blanc de pureté 95 %
- ❖  $\text{AgNO}_3$  utilisé aussi dans les tests qualitatifs est fourni par FLUKA. C'est un solide blanc de pureté  $\geq 99\%$
- ❖ Crotonaldéhyde ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ ,  $M=70.09\text{g/mol}$ ,  $d=0.853$ ) fourni par BIOCHEM.
- ❖ L'alcool crotylique ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $M=72.11\text{g/mol}$ ,  $d=0.89$ ) fournie par ALDRICH formé d'un mélange cis : trans.
- ❖ Butanal ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $M=72.11\text{g/mol}$ ,  $d=0.81$ ) fourni par ALDRICH
- ❖ Butanol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $M=74\text{g/mol}$ ,  $d=0.80$ ), fourni par ALDRICH

### ***II.4. Techniques d'analyses employées pour caractériser les catalyseurs préparés :***

Les principales méthodes de caractérisation des catalyseurs monométalliques et bimétalliques à base d'or que nous avons utilisées sont les suivantes :

- ❖ La microscopie électronique en transmission (MET)
- ❖ Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDAX)
- ❖ La diffraction des rayons X (DRX)
- ❖ Spectroscopie UV-Visible

La microscopie électronique en transmission est utilisée pour déterminer la taille moyenne des particules métalliques, et d'observer l'homogénéité relative des échantillons.

La spectroscopie à dispersion d'énergie EDAX (EDX) est utilisée dans le cas des catalyseurs bimétalliques afin de vérifier le dépôt du deuxième métal « Fe » et éventuellement de le quantifier.

La spectroscopie UV-visible va nous permettre de déterminer la nature et l'état d'oxydation des espèces présentes dans les catalyseurs mono et bimétalliques, d'estimer la taille et la forme des NPs d'or, ainsi que l'effet de l'ajout du second métal.

La DRX est utilisé principalement pour vérifier la taille des particules métallique et leur évolution.

#### ***II.4.1. Microscopie électronique à transmission (MET) :***

Cette technique permet tout d'abord l'observation directe des catalyseurs à l'échelle nanométrique et renseigne sur la forme et la répartition des particules métalliques à la surface du support. il est également possible d'évaluer la distribution de taille des particules métalliques et d'en apprécier l'homogénéité ou, le cas échéant, l'hétérogénéité. On peut en effet, après mesure d'un grand nombre de particules, tracer des histogrammes de répartition en pourcentage de particules de tailles  $d_i$  (c'est-à-dire  $n_i$  ou  $100n_i/\sum n_i$  en fonction de  $d_i$ ). Il est en suite possible de calculer le diamètre moyen des particules d'or par la relation  $d_{moy} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$ , ou  $d$  est le diamètre moyen des particules.



Figure 5: Microscope électronique à transmission (MET)

Cette étude a été réalisée sur un microscope électronique de transmission du service de Mesures Physiques de l'UMR 6503 de l'Université de Poitiers (Philips CM 120).

Appareil	Philips CM 120
Source d'électrons	Thermoélectronique LaB6
Tension accélération	120 kV
Résolution point à point en mode TEM	0,35 nm
Taille minimal de spot en mode STEM	~1 nm
Système d'acquisition des images	argentique

Tableau 1 : Principales caractéristiques du microscope utilisé.

#### ***II.4.2. Spectroscopie par dispersion en énergie des rayons X (EDAX)***

Cette technique est basée sur l'analyse de l'énergie des rayons émis lors de la désexcitation d'un atome d'un niveau extérieur vers un niveau profond. Le photon alors est analysé et comptabilisé en fonction de son énergie. Cette énergie est caractéristique d'une transition électronique c'est-à-dire d'une espèce chimique. Le logiciel informatique BRUKER qui gère l'acquisition permet d'obtenir une très bonne déconvolution des différentes raies observées liées à la présence de plusieurs éléments. La qualité de la quantification qui en découle dépend fortement de différents paramètres liés à l'acquisition tels que le temps du comptage (100 s) et le calibrage (avec le cobalt) de la chaîne de mesure.

Les informations que nous pouvons obtenir sur les objets structurant un matériau et identification des éléments présents à l'échelle du nm sont :

- bimétallicité de particules (quali), ...
- Nature de l'objet

#### ***II.4.3. Diffraction des rayons X (DRX) :***

Cette technique est l'une des plus utilisées pour caractériser les diverses phases cristallines présentes dans un composé donné. Elle permet en outre de déterminer la taille des



cristallites du composé. La méthode consiste à envoyer sur l'échantillon solide un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  bien définie, du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Les rayons X sont alors diffusés par les atomes. Si ceux-ci sont ordonnés en une structure cristalline, les rayons diffusés interfèrent et mènent au phénomène de diffraction.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D5005 de géométrie  $\theta$ - $\theta$ . Celui-ci est constitué d'une anode en cuivre ( $\lambda_{K_{\alpha 1}}=1.5406\text{\AA}$ ) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement  $K_{\beta}$  et de la fluorescence éventuelle.

La plupart des diagrammes de diffraction ont été enregistrés selon le programme suivant:

Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $5^\circ$  et  $90^\circ$  avec un pas de  $0,04^\circ$  et un temps d'acquisition de 2s.

La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les cristallites soient orientées d'une manière aléatoire et ainsi qu'aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle d'incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus.

Les différentes phases cristallines présentes dans les échantillons sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fichiers PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International center of Diffraction Data). Enfin, il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer :

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où  $d$  est la taille moyenne en volume des cristallites ( $\text{\AA}$ ),  $k$  la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites),  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident ( $\text{\AA}$ ),  $\beta$  la largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage ( $\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{app}}^2}$ , rad), et  $\theta$  l'angle de Bragg (rad) <sup>[1]</sup>.

Les mesures DRX, MET et EDX ont été effectuées à l'université de POTITIERS en France.

#### ***II.4.4. Spectrométrie Ultraviolet-Visible (UV-Vis) :***

La spectroscopie électronique concerne les sauts des électrons de valence des ions entre orbitales moléculaires. Les valeurs de l'énergie des niveaux électroniques d'une espèce chimique **A** quelconque sont quantifiées par l'équation de Schrödinger :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1)$$

Elles forment une suite ordonnée  $E_0, E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ . L'espèce **A** doit absorber de l'énergie pour passer de l'état  $E_n$  à l'état  $E_{n+1}$ . L'émission a lieu sous forme d'énergie électromagnétique

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu \quad (2)$$

L'envoi d'un photon de fréquence  $\nu$  pourra provoquer la variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique. L'énergie totale de l'espèce comprend plusieurs termes :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{translation}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{électronique}} \quad (3)$$

De part les valeurs mises en jeu ( $50\,000 - 3\,000 \text{ cm}^{-1}$ ) les niveaux d'énergie électronique se situent dans la partie UV - visible du spectre électromagnétique. Pour cette raison, la spectroscopie électronique est appelée spectroscopie UV – visible. Elle correspond aux changements dans la répartition des électrons de valence (les électrons moins liés) et ces sauts entre diverses orbitales moléculaires. Elle ne concerne pas les électrons des couches internes trop fortement liés et pour lesquels des énergies très grandes sont nécessaires pour provoquer un changement dans leur répartition. Les unités de longueur d'onde  $\lambda$  sont les nanomètres (nm) <sup>[1]</sup>.

Les transitions électroniques peuvent être classées en plusieurs groupes, selon la nature des sauts électroniques.

- ❖ Les transitions **d - d** se rencontrent dans le cas des ions des métaux de transition
- ❖ Les transferts de charge impliquent un transfert d'électrons d'une orbitale occupée à une orbitale non occupée.
- ❖ Les transitions  $\pi - \mathbf{n}^*$  et  $\mathbf{n} - \pi^*$  impliquent les sauts d'électrons  $\pi$  ou d'électrons neutre orbitales moléculaires des molécules organiques.

Donc

Absorption = Atome fondamental +  $h\nu$  absorbé  $\rightarrow$  Atome excité

*Appareillage et modes opératoires :*

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi  $i$  doit être comparée à l'intensité incidente  $i_0$  pour toutes les fréquences (double faisceau) <sup>[1]</sup>.

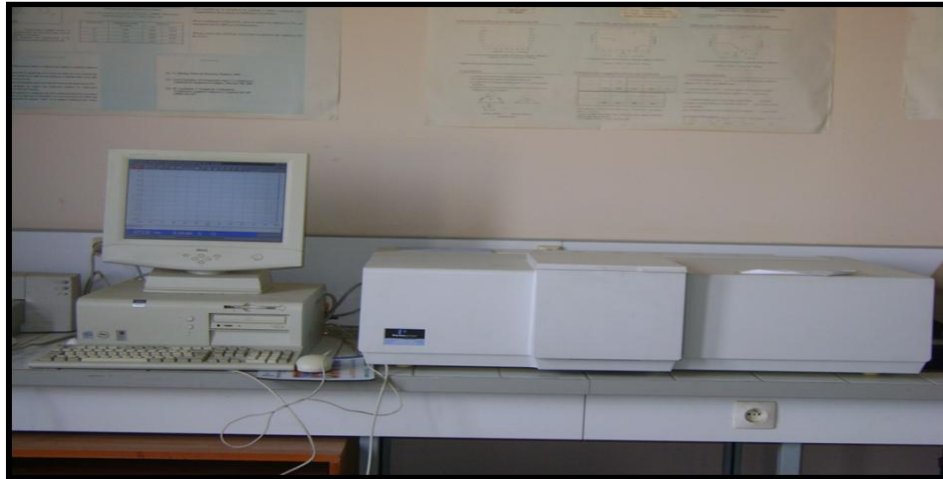


Figure 6: Spectromètre Ultraviolet-Visible

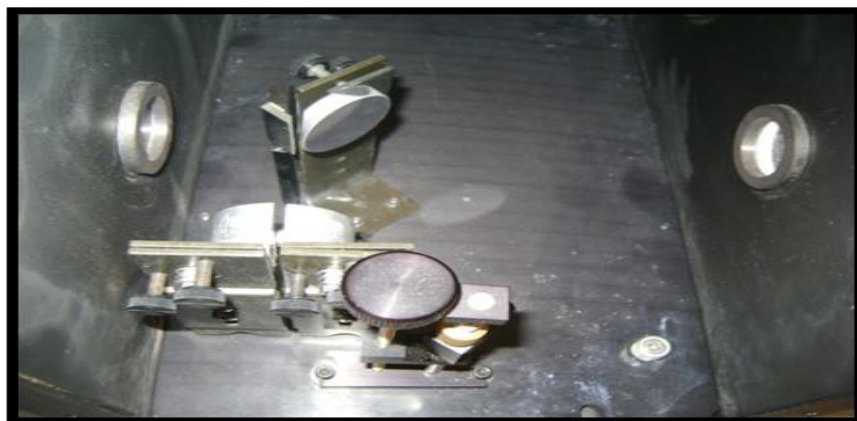


Figure 7 : Mante religieuse servant aux mesures UV-Vis pour des solides

#### II.4.4. a. Réflexion diffuse :

La réflexion diffuse sert à la mesure des spectres de réflexion diffuse pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes (car position horizontale du porte échantillon).

La réflexion est constituée de deux composantes : spéculaire et diffuse. La réflectance spéculaire ( $R_s$ ) est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflectance diffuse ( $R_d$ ) a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnant à la surface un aspect mat.

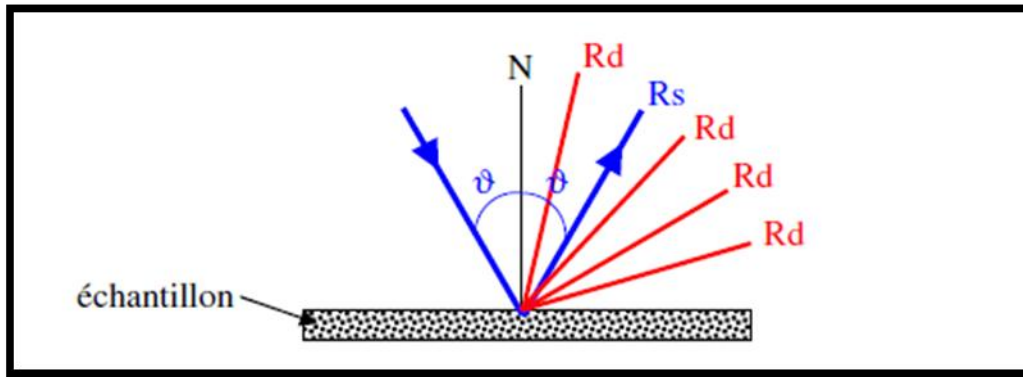


Figure 8: Les deux composantes de réflexion :spéculaire( $R_s$ ) et diffuse( $R_d$ )

La lumière est projetée sur l'échantillon en position horizontale, la lumière réfléchie est collectée pour 20% de la surface (Chemin optique de la mante religieuse) de la sphère par 2 larges miroirs hémisphériques positionnés au-dessus. Nous utilisons une mante religieuse pour cette mesure (fig.4).

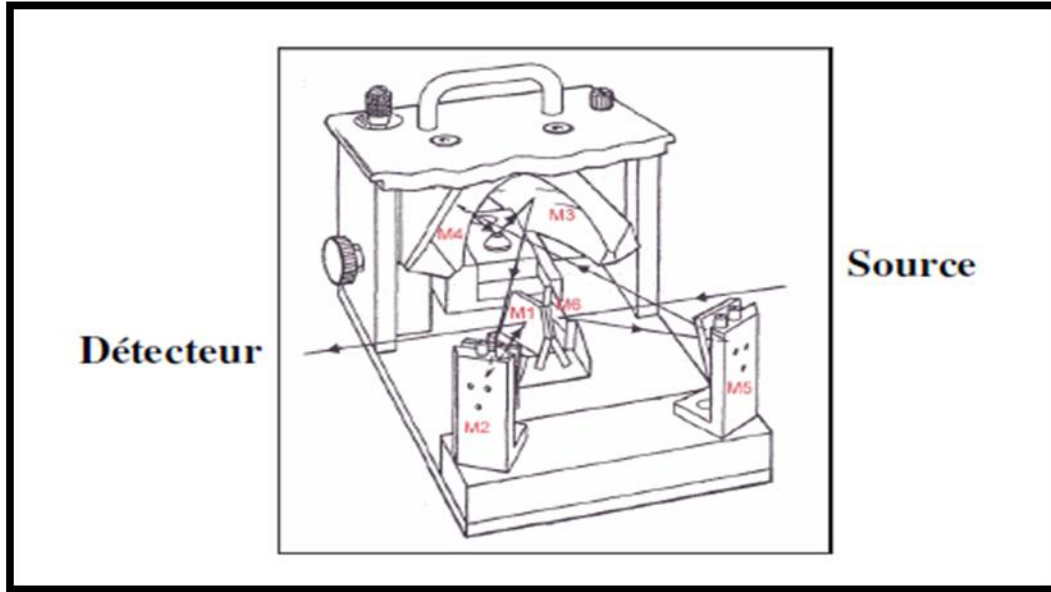


Figure 9: Schéma du système utilisant la réflexion diffuse

Le faisceau est envoyé d'abord sur les deux miroirs plats M1 puis M2, puis sur un des miroirs elliptique (M3) (fig. 6) qui le focalise sur l'échantillon. La seconde ellipse collecte alors la réflexion diffuse de l'échantillon. Les deux ellipses étant décalées, la partie spéculaire est réfléchi derrière l'ellipse collectrice, puis le faisceau est réfléchi sur les deux autres miroirs plats M5 puis M6 et envoyé sur le détecteur.

Comme référence nous avons utilisé MgO qui est un matériau hautement diffusant et peu absorbant. Il réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de  $I$  arrivant au détecteur. Le pourcentage de réflexion de l'échantillon est comparé à celui du composé standard, blanc dans un grand domaine de longueur.

Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre « Lambda 800 UV/VIS Spectrometer » entre 200 et 800 nm avec un temps d'intégration de 0,96 s, une vitesse de balayage de 60 nm/min et une fente de 2 nm.

#### II.4.4.b. Transmission :

C'est la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorption, à une longueur d'onde et concentration  $c$  des molécules qui absorbent. Si l'intensité du rayonnement à la longueur d'onde  $\lambda$ , ayant traversé de la cellule est  $I_{\lambda}^0$ , l'intensité, après traversée de la cellule <sup>[111]</sup>, sera  $I_{\lambda}$  par la relation :

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^0 \exp(-\zeta_{\lambda} l c)$$

Ou encore :

$$A_{\lambda} = \log_{10} I_{\lambda}^0 / I_{\lambda} = \zeta_{\lambda} l c$$

Avec

$A_{\lambda}$  Absorbance du milieu à la longueur d'onde  $\lambda$ , exprimée en nm dans l'UV-vis

$\zeta_{\lambda}$  Coefficient spécifique d'absorption molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

$l$  Trajet optique de la cellule en cm.

$c$  Concentration en mole.  $L^{-1}$  des molécules qui absorbent à la longueur d'onde  $\lambda$

Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre « Lambda 800 UV/VIS Spectrometer » double faisceau dans une cuvette en quartz (4,5 cm de longueur, et 1 cm de largeur) entre 200 et 800 nm avec un temps d'intégration de 0,20 s, une vitesse de balayage de 250 nm/min et une fente de 2 nm. Une autre cuvette contenant le solvant (eau distillée) sert de référence.

***Introduction :***

Tous les catalyseurs préparés ont été caractérisés à différentes étapes de leur préparation (selon la technique utilisée) par microscopie électronique à transmission (MET), diffraction des rayons X (DRX) et UV-Vis en RD.

Les principaux objectifs fixés pour cette étude sont:

- ❖ Mesurer la taille des particules métalliques et vérifier leur distribution.
- ❖ Voir l'état d'oxydation du métal à différentes étapes de la préparation.
- ❖ Étudier la relation entre la taille des particules et la nature du support d'une part et du plasmon d'autre part.
- ❖ Vérifier l'influence du deuxième métal sur la taille des particules d'or et leur état d'oxydation.

***III.1. Caractérisation des catalyseurs monométalliques à base d'or :******III.1.1. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) :***

Cette méthode permet de déterminer la taille, la forme, la dispersion et l'homogénéité des NPs d'or présentes sur chaque catalyseur. Nous avons caractérisé par MET les catalyseurs monométalliques Au/TiO<sub>2</sub>, Au/ZrO<sub>2</sub> et Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après réduction sous H<sub>2</sub> à 300°C. L'observation MET de l'échantillon Au/TiO<sub>2</sub> révèle la présence de particules d'or quasiment identiques avec une taille moyenne de 3,4 nm pour 2989 particules environ. Ces NPs sont réparties très régulièrement à la surface du titane (fig. 1.a). La distribution de tailles des particules est de type gaussien, avec une troncature en dessous de 1 nm due à la limite de détection de la technique.

L'échantillon Au/ZrO<sub>2</sub> est représenté dans la figure 1.b. Nous observons que les particules d'or sont réparties de façon irrégulière à la surface de ZrO<sub>2</sub>. Ces clichés révèlent la présence de particules d'or de tailles réduites, et d'autres particules plus grosses. La taille moyenne est d'environ 6,0 nm pour 1680 particules examinées. L'histogramme de distribution de taille est de type bimodal. Il indique la présence de particules avec des tailles de 2 à 3 nm et des particules avec des tailles de 7 à 8 nm.

Les clichés les plus représentatifs du catalyseur Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont présentés sur la figure 1.c. Nous constatons une répartition irrégulière des particules à la surface de l'alumine. Ces images

révèlent la présence de particules très petites et autres plus grosses. La taille moyenne de cet échantillon est de 6,0 nm pour 2999 particules environ, et l'histogramme de taille est de type gaussien.

Ces résultats montrent que notre méthode de préparation permet de déposer de l'or sur n'importe quel support avec des tailles nanométriques. Par ailleurs, selon le support utilisé, il est possible d'avoir une distribution de taille plus ou moins homogène. En effet, il apparait que pour un support réductible tel que  $\text{TiO}_2$  il est plus facile de déposer de petites particules d'or de taille proche de 2 à 3 nm. Cependant, pour des supports tels que  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la distribution est plus hétérogène.

Nous remarquons donc un effet de support bien évident sur la distribution de taille des particules qui serait probablement lié à la réductibilité de ce dernier comme cela a été évoqué dans la littérature <sup>[31,40,41]</sup>.



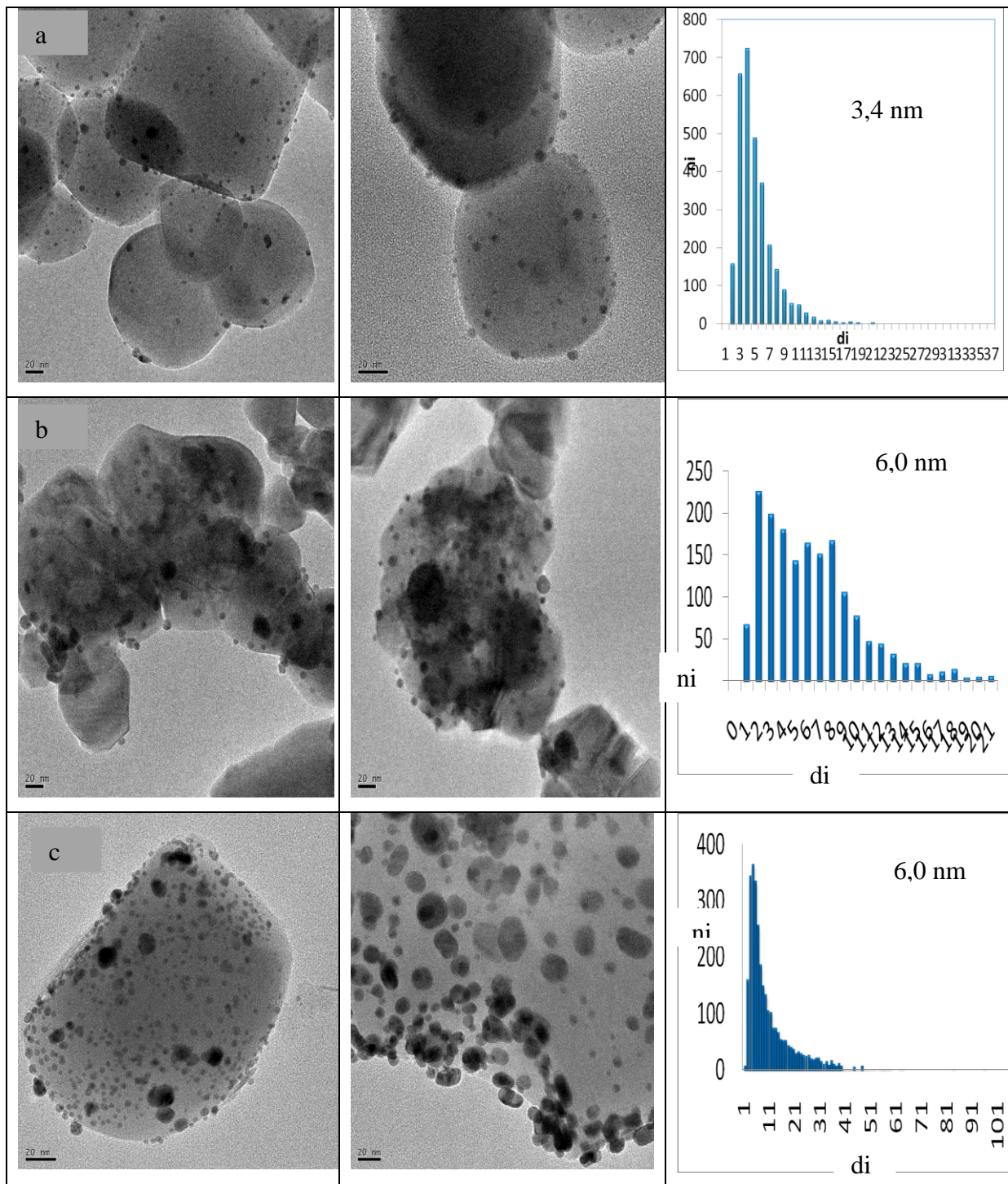


Figure 1 : Clichés MET et histogrammes de distribution de tailles des échantillons  
 (a)Au/TiO<sub>2</sub>, (b) Au/ZrO<sub>2</sub>, et (c) Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

***III.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :***

Les diffractogrammes des trois catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub>, Au/ZrO<sub>2</sub> et Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont représentés sur la figure 2. Dans les trois cas, nous remarquons les pics caractéristiques des supports TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Par contre nous n'avons pas vu les pics correspondant à l'or. Ce résultat était prévisible et confirme la présence de nanoparticules. En effet, les particules de taille <5 nm ne peuvent pas être détectées par DRX. Ajoutons à cela la faible teneur en or qui rend difficile sa détection par DRX.

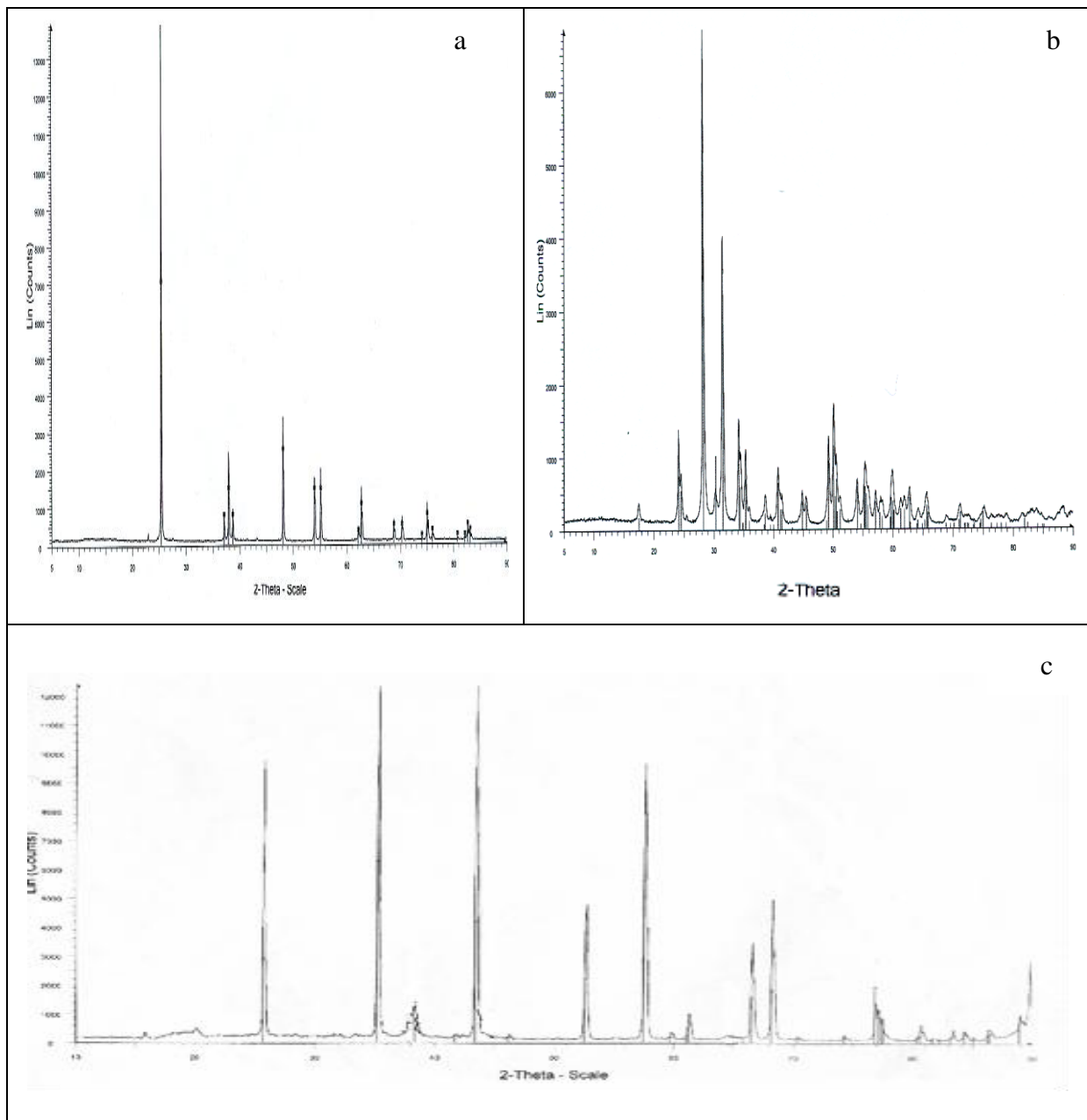


Figure 2: Diffractogrammes des échantillons (a) Au/TiO<sub>2</sub>,  
(b) Au/ZrO<sub>2</sub> et (c) Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenus par DRX.

### III.1.3. Caractérisation par UV-Vis en RD :

Cette technique est utilisée pour suivre l'évolution de l'état d'oxydation des NPs d'or au cours des différentes étapes de la préparation. Ainsi, nous avons caractérisé les catalyseurs avant réduction sous  $H_2$  (juste après séchage) et après réduction sous  $H_2$  à  $300^\circ C$ . Les spectres obtenus sont comparés à celui du support seul.

Par ailleurs, comme il a été rappelé dans la partie bibliographique [43,96,111,112], cette technique nous offre la possibilité de déterminer la taille et la forme des NPs d'or en examinant la position et la forme de la bande due au plasmon des NPs d'or.

Les spectres des échantillons  $TiO_2$ ,  $Au/TiO_2$  séché et réduit sont représentés dans la figure 3. Pour l'oxyde de titane (fig. 3.a) nous constatons la présence de quatre bandes caractéristiques de la phase anatase [113,114]. Une bande à  $212,97\text{ nm}$  qui correspondent aux cations  $Ti^{4+}$ , dans un environnement tétraédrique due à la transition électronique entre  $Ti^{4+}$  et un ligand oxygène, et trois autres bandes à  $273,5\text{ nm}$ ,  $312\text{ nm}$  et  $333,04\text{ nm}$  caractéristiques des cations  $Ti^{4+}$  dans un environnement octaédrique.

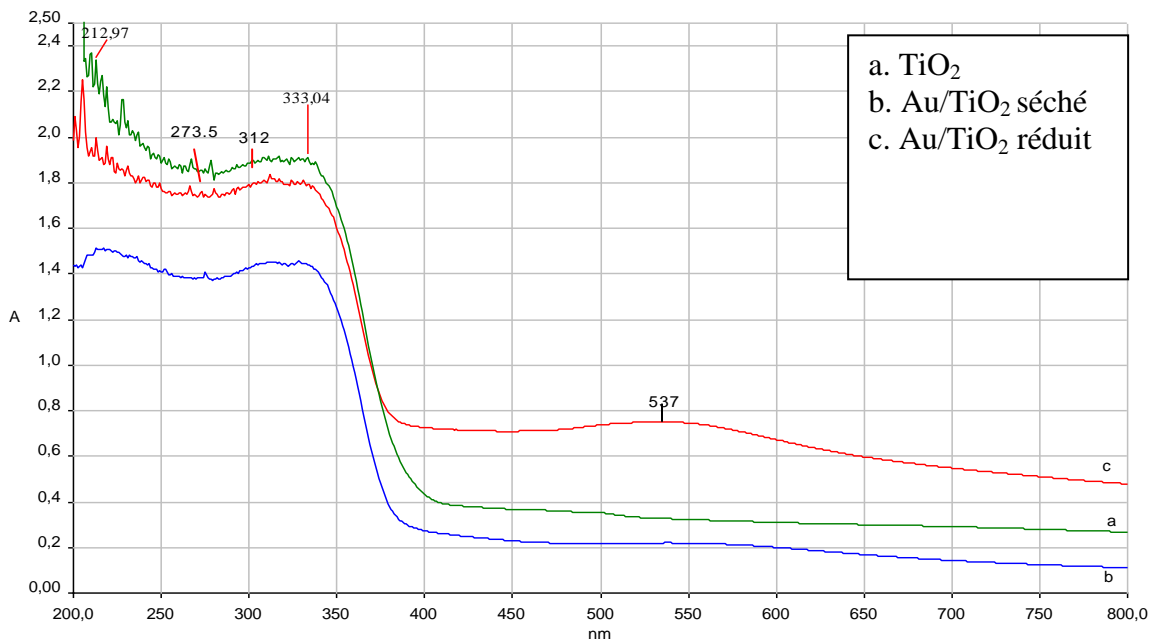


Figure 3: Spectres UV-Vis en réflexion diffuse de  $TiO_2$ ,

$Au/TiO_2$  séché, et réduit.

Après déposition de l'or sur  $TiO_2$  nous remarquons une baisse d'intensité du spectre qui est probablement due à la déposition des particules d'or, et la présence des particules d'eau qui

restent même après séchage. Ces deux espèces (eau et or) couvrent la surface du support c.à.d. les sites  $Ti^{4+}$  et empêchent le contact du support avec la radiation <sup>[113,114]</sup>, de plus l'interaction métal-support agit pour sa part sur cette baisse d'intensité <sup>[115]</sup>. Cependant, aucun changement dans la zone visible du spectre (400-800 nm) n'est remarqué, cela nous permet de dire que les particules d'or déposées dans ce catalyseur sont sous forme oxydées puisque la bande résonance de plasmon de surface (RPS) n'apparaît pas (400-800 nm), et qu'à cause des bandes du support qui se situent dans la même zone que les bandes caractéristiques des espèces d'or oxydées, il est difficile de voir clairement les bandes qui correspondent aux espèces  $Au^{n+}$ . Rappelons que les bandes caractéristiques de l'or à l'état oxydé se trouvent dans la zone 200-380 nm <sup>[103]</sup>.

Après réduction du catalyseur nous voyons que l'intensité des bandes du support augmente ; mais reste toujours inférieure à celle du support seul. L'augmentation est due à l'absence des particules d'eau et donc libération des sites du support qui peuvent ainsi adsorber. La légère différence qui existe toujours et qui est due probablement à l'interaction métal-support <sup>[115]</sup>. Dans la partie du visible du spectre une bande apparaît dont le maximum est à 537 nm. Elle est due à la résonance de plasmon de surface des NPs d'or de forme sphérique et de taille supérieure à 2 nm <sup>[43,96,116,117,118]</sup> qui résulte de l'oscillation collective des électrons de conduction dans la réponse de l'oscillation optique <sup>[118]</sup>. Cette bande est affectée par quatre facteurs principaux : la dispersion du métal, la taille des NPs, leurs formes, et les propriétés diélectriques de l'environnement de ces NPs <sup>[114,119]</sup>.

Les spectres UV-Vis en RD pour cet échantillon nous ont permis de confirmer le dépôt d'or, de savoir qu'après séchage les NPs d'or sont dans un état oxydé et qu'ils ne se réduisent pas durant l'étape de préparation. Cela est en accord avec les résultats obtenus par R. Zanella et coll. <sup>[43]</sup> l'or ne passe donc à l'état d'oxydation  $Au^0$  qu'après réduction. Nous pouvons dire que les NPs sur ce catalyseur possèdent une forme sphérique et que leur taille est supérieure à 2 nm <sup>[96]</sup>.

La figure 4 montre les catalyseurs d'or supportés sur zircone ; pour le solide  $ZrO_2$  (fig. 4.a) nous remarquons une bande à 235,32 nm caractéristique de la phase quadratique. Elle est due à la transition électronique entre le  $Zr^{4+}$  et un ligand comme l'oxygène ou l'eau elle est <sup>[120]</sup>. Après déposition d'or nous constatons que la bande du support disparaît et une bande plus grande apparaît à 257,24 nm. Elle est caractéristique des espèces d'or à l'état oxydé  $Au^{3+}$  <sup>[40,121]</sup>. Aucun changement n'est remarqué dans la zone visible du spectre. Après réduction nous voyons clairement que la bande des espèces d'or oxydées disparaît et que la bande du support réapparaît

à 227 nm avec une légère variation par apport au support seul (235,32 nm). Ceci est probablement dû à l'interaction métal-support [115]. Cependant, nous remarquons la bande de RPS qui apparaît à 540,37 nm caractéristique des nanoparticules d'or réduites et de formes sphériques [43,96,116-118].

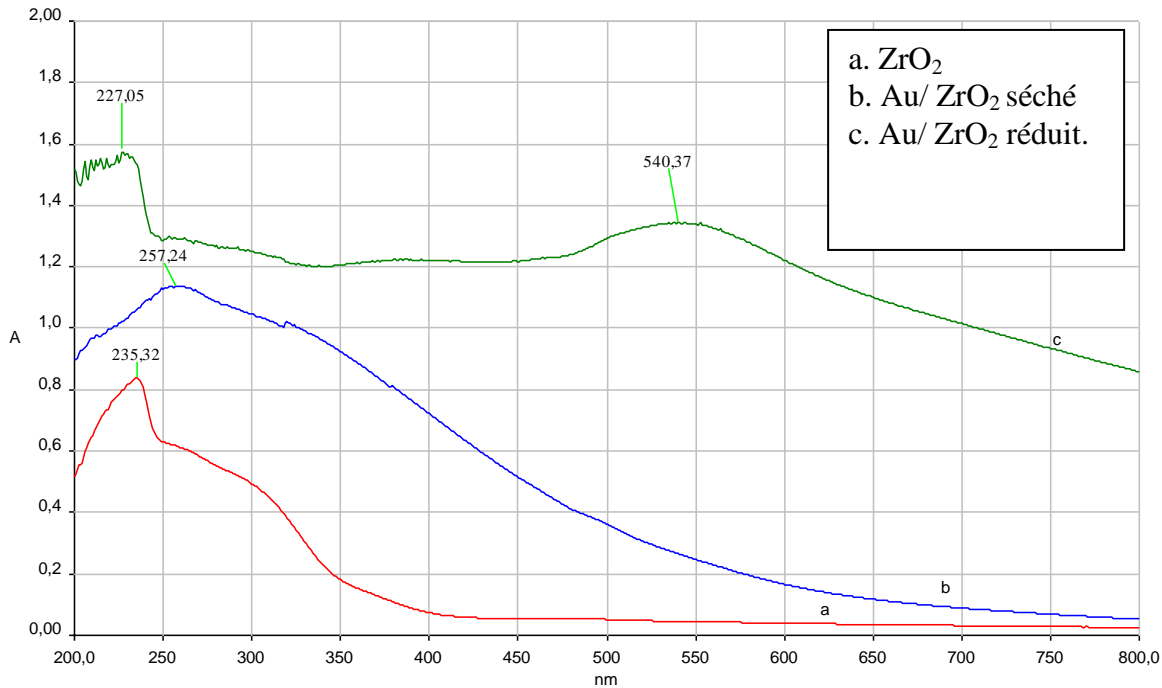


Figure 4: Spectres UV-Vis en réflexion diffuse de ZrO<sub>2</sub>,  
Au/ZrO<sub>2</sub> séché, Au/ZrO<sub>2</sub> réduit.

Les spectres d'alumine, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> séché et réduit sont représentés dans la figure 5. Le solide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fig. 5.a) montre une bande à 262,88 nm caractéristique de l'espèce Al<sup>3+</sup> [1]. Après déposition d'or sur l'alumine, et juste après séchage (fig. 5.b), nous remarquons qu'il y a deux bandes qui apparaissent une à 232,3 nm, et l'autre à 297 nm, la 1<sup>ère</sup> est due aux espèces d'or oxydées Au<sup>3+</sup>, la 2<sup>nd</sup> est caractéristique des clusters d'or Au<sub>n</sub> avec 1 < n < 10 [40,122]. Après réduction (fig. 5.c) les bandes des espèces Au<sub>n</sub><sup>+</sup> disparaissent, par contre la bande du support réapparaît à 260 nm, montrant que l'intensité de cette bande a augmenté par apport au spectre du support seul. Cela est causé par le pouvoir d'absorbance des NPs d'or qui est plus important que celui des sites du support [113,114]. Dans le domaine du visible, la bande RPS des NPs d'or réduites de morphologie sphérique apparaît à 532 nm [43,96,116,118].

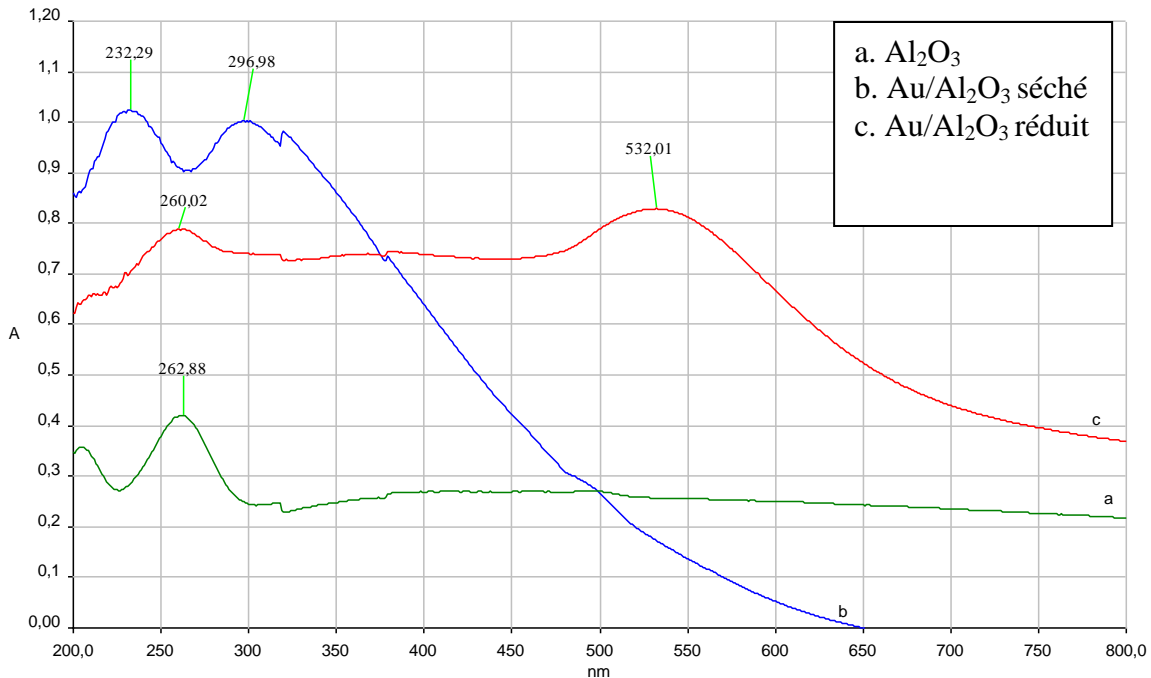


Figure 5: Spectres UV-Vis en réflexion diffuse d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

$\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  séché et réduit.

### Conclusions :

Les spectres UV-Vis en RD nous ont informés sur les points suivants :

- ❖ Les bandes correspondantes à chaque support.
- ❖ Confirmé le dépôt d'or, et voir sont influence sur les bandes du support ; diminution ou augmentation d'intensité ou même légers décalages des bandes.
- ❖ Les NPs d'or sont à l'état oxydé après séchage, et le traitement thermique provoque la réduction des espèces d'or oxydé se qui fait apparaître la bande RPS.
- ❖ L'appariation de la bande résonance de plasmon de surface (RPS) dans tous les catalyseurs (réduit) dans la zone 550 nm nous laisse dire que les NPs d'or dans ces catalyseurs possèdent tous une forme sphérique et des tailles supérieur à 2 nm.

### ***III.2. Caractérisation des catalyseurs bimétalliques :***

Les méthodes de caractérisation des catalyseurs bimétalliques que nous avons utilisé sont :

- ❖ Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX)
- ❖ La microscopie électronique en transmission (MET)
- ❖ La diffraction des rayons X (DRX)
- ❖ L'UV-Vis en RD

L'EDX est utilisée pour déterminer la présence du fer et de le quantifier. Cependant, la MET va permettre de déterminer la taille moyenne des particules et de vérifier l'homogénéité des particules d'une part et d'autre part de déterminer si les deux métaux sont séparés, dans des cas particulier comme celui d'une répartition de taille bimodale <sup>[21]</sup>.

La DRX, quant a elle, permet de déterminer le rapport atomique dans les cristallites métalliques, et la taille moyenne des particules, si celle-ci sont assez grande pour diffracter ( $5 > \text{nm}$ ).

En fin, l'UV-Vis en RD permet premièrement de confirmer si les NPs d'or gardent toujours leur forme sphérique par dépôt de fer après ; avoir confirmé se dépôt. Et en deuxième lieu estimer l'ordre de changement de taille, en comparant l'élargissement des bandes RPS obtenus.

#### ***III.2.1. Caractérisation par EDX :***

Afin de vérifier si notre méthode d'introduction du fer permet ou non un bon dépôt, nous avons caractérisé dans un premier temps les catalyseurs bimétalliques par EDX. Les résultats obtenus (fig. 6) montrent que nous avons effectivement déposé du fer a proximité de l'or sur les catalyseurs monométalliques dans le cas des trois supports.

Cependant, cette quantité est très faible pour être mesuré, les pics correspondant au fer sont très petits et confondus avec le bruit de fond du spectre et ne peuvent pas être mesurés. Ce résultat n'est eu lui même pas étonnant puisque la technique elle même prévoit de faire des dépôts en sub monocouche.



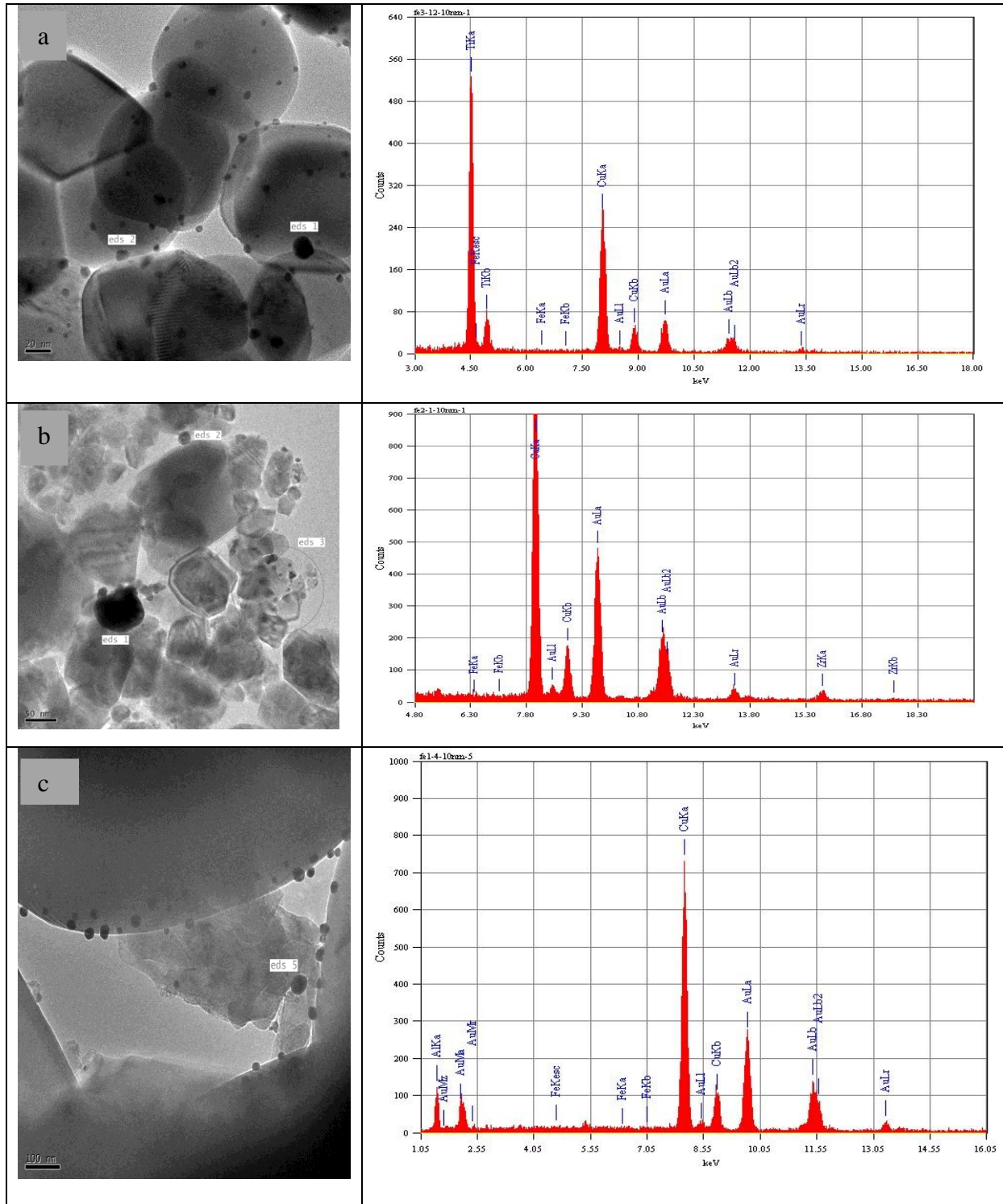


Figure 6 : Clichés MET et spectres EDX des échantillons

(a)Au-Fe/TiO<sub>2</sub>, (b) Au-Fe/ZrO<sub>2</sub>, (c)Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### **III.2.2. Caractérisation par MET :**

Nous avons caractérisé les catalyseurs bimétalliques Au-Fe par microscopie électronique afin de voir l'influence du fer et de son mode d'introduction sur la taille des particules.

Les clichés MET de l'échantillon Au-Fe/ TiO<sub>2</sub> (fig.7.a) montrent que les NPs d'or ont subi une légère augmentation en taille. Néanmoins, les particules sont toujours bien dispersées, homogènes et identiques, la distribution de tailles des particules est de type gaussienne. La taille moyenne passe de 3,4 nm pour le catalyseur monométallique à 4,3 nm pour le catalyseur bimétallique (1924 particules examinées).

Ce léger grossissement des particules peut être attribué à deux phénomènes possibles :

- i. Grossissement des particules du au traitement par acide que subit un catalyseur pareil lors du dépôt du fer.
- ii. Grossissement des particules d'or par proximité du fer des particules d'or.

L'échantillon Au-Fe/ZrO<sub>2</sub> est représenté dans la figure 7.b. Nous observons que les particules d'or sont réparties de façon irrégulière, la majorité des particules sont petites, mais des particules plus grosse sont aussi présentes, la taille moyenne est d'environ 5,75 nm pour 715 particules environ. L'histogramme de distribution de taille est de type gaussien.

Dans ce cas, nous constatons que le fer et son mode d'introduction n'ont presque pas d'effet sur la taille des particules d'or.

La figure 7.c montre le cliché MET du catalyseur Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous voyons la formation de grosses particules et quelques petites particules sont présentes. L'histogramme de distribution de taille a quasiment décalé vers des valeurs plus importantes et prend un maximum à 40 nm contre 4-5 nm pour le catalyseur monométallique. La taille moyenne pour 798 particules est de 37 nm, et l'histogramme de taille est toujours de type gaussien.

Dans ce cas, il apparait clairement que le grossissement des particules d'or est du au traitement acide qui provoque un frittage du métal.

En conclusion, nous pouvons dire que la taille des particules déposées sur TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> est faiblement influencée par le fer et sa mode d'introduction. Cependant, dans le cas de l'alumine nous constatons un effet de frittage des particules probablement lié au traitement acide.

Cette différence de comportement est due à la différence de propriétés des trois supports. En effet, la titane et la zircone sont des supports de type réductible dont les transferts

électroniques des particules vers les supports sont fréquents. Ce qui induit de fortes interactions métal-support et le traitement par l'acide ne va pas trop déplacer les NPs d'or déposé sur le support. Cela n'est pas le cas avec l'alumine qui est un support de type non réductible et les transfères électroniques sont moins fréquents. Les particules sont donc plus susceptibles de fritter et de former de gros agrégats lors du traitement avec un acide.

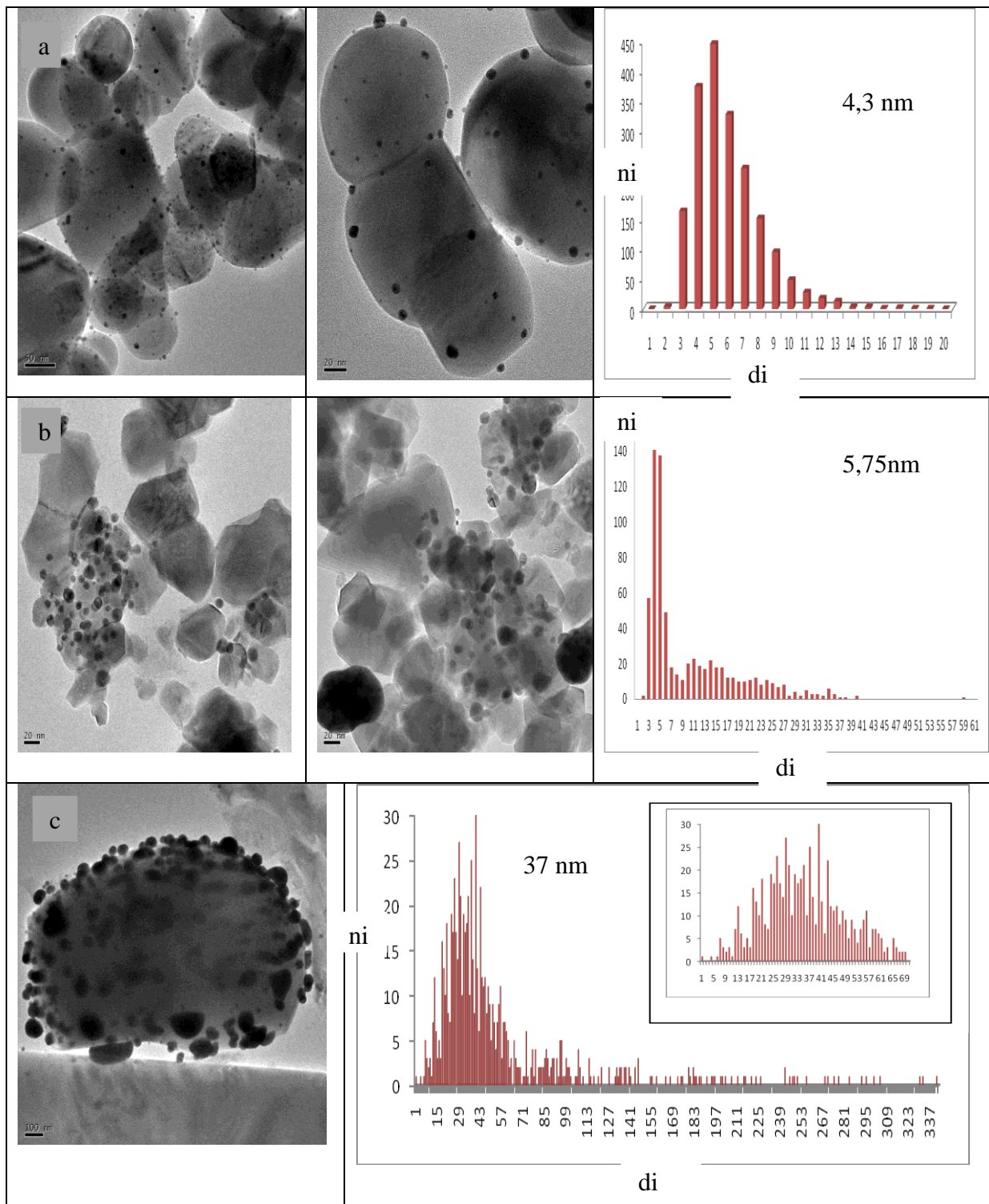


Figure 7 : Clichés MET et histogrammes de distribution de tailles des catalyseurs bimétalliques :

(a) Au-Fe/TiO<sub>2</sub>, (b) Au-Fe/ZrO<sub>2</sub>, (c) Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**III.2.3. Caractérisation par DRX :**

Les spectres DRX des trois catalyseurs bimétalliques sont présentés sur la figure 8. Pour les catalyseurs bimétalliques Au-Fe/TiO<sub>2</sub> et Au-Fe/ZrO<sub>2</sub> seulement les pics des solides TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> sont présent, alors qu'aucun pic caractéristique des particules d'or ou de fer n'a été détecté.

En revanche, la diffraction des cristallites d'or est observée dans le catalyseur Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fig. 8). Nous pouvons voir les pics du fer à  $2\theta = 44.8^\circ, 65^\circ, 82.1^\circ$  et les pics qui correspondent aux particules d'or à  $2\theta = 38.1^\circ, 44.5^\circ, 64.5^\circ, 77.2^\circ, 81.7^\circ$ .

Ainsi, nous confirmons les résultats de la microscopie électronique qui indiquent que les tailles des particules métalliques (Au-Fe) dans le cas de Au-Fe/TiO<sub>2</sub> et Au-Fe/ZrO<sub>2</sub> ne dépassent pas 6 nm, ils sont donc non identifiables par DRX. Alors que pour Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la taille des particules est tellement grande (37 nm) qu'il est possible de les caractériser par DRX.

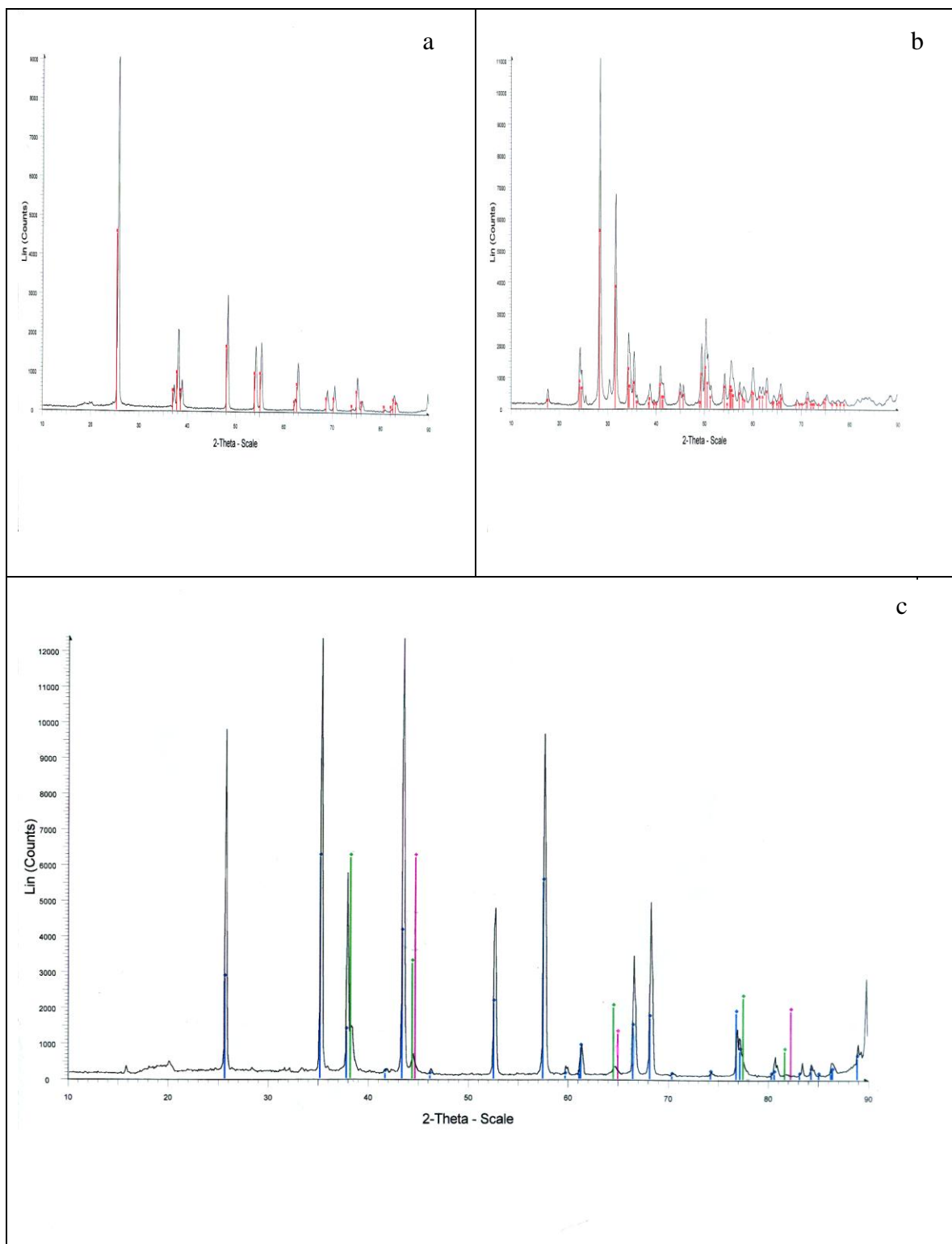


Figure 8 : Diffractogrammes obtenu par DRX des échantillons (a)Au-Fe/TiO<sub>2</sub>,  
(b)Au-Fe/ZrO<sub>2</sub>, et (c)Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### III.2.4. Caractérisation par UV-Vis en RD:

La comparaison des spectres UV-Vis du catalyseur monométallique Au/TiO<sub>2</sub> et du catalyseur bimétallique Au-Fe/TiO<sub>2</sub> (fig. 9) montre qu'ils ont des allures très proches. Ceci confirme encore les résultats obtenus par MET et DRX qui indiquent que le fer a très peu modifié la structure de l'or déposé sur TiO<sub>2</sub>. Néanmoins, nous constatons que le fer induit une légère diminution de l'intensité dans la zone UV (200-350 nm) ceci est probablement dû à la présence du fer sur le support diminuant ainsi l'adsorption des sites TiO<sub>2</sub>.

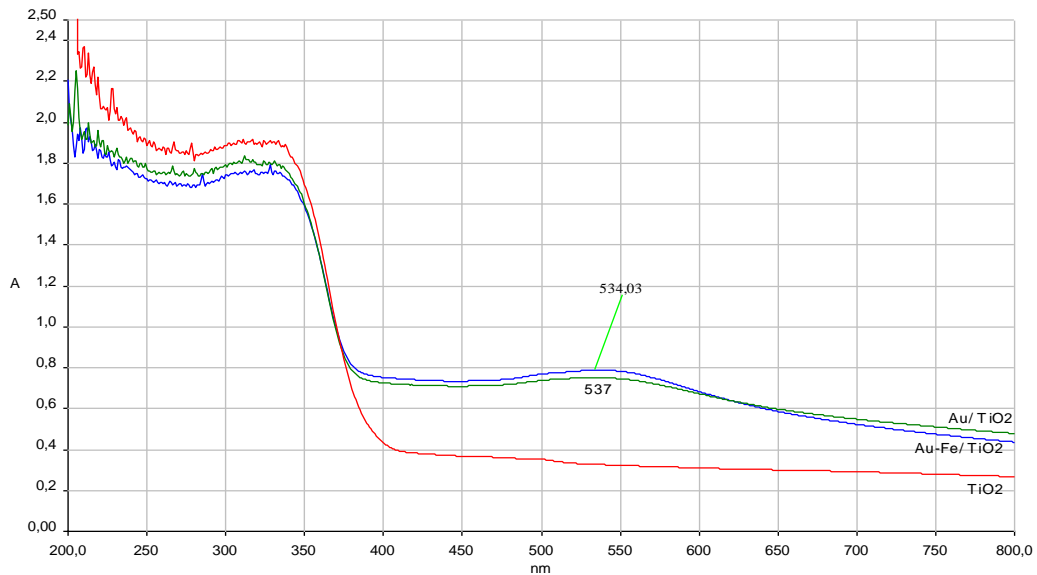


Figure 9 : Spectres UV-Vis en RD des échantillons

TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub>, Au-Fe/TiO<sub>2</sub>

Par ailleurs, nous remarquons que la bande RPS s'est légèrement déplacé vers les plus faibles valeurs (de 537 à 534 nm) confirmant ainsi le faible grossissement des particules, dont leur taille passe de 3,4 nm à 4,3 nm (comme nous l'avons rapporté suite aux mesures MET). Nous remarquons aussi que l'intensité de cette bande RPS augmente légèrement en présence du fer ce qui est probablement dû au changement des interactions métal support <sup>[115]</sup>.

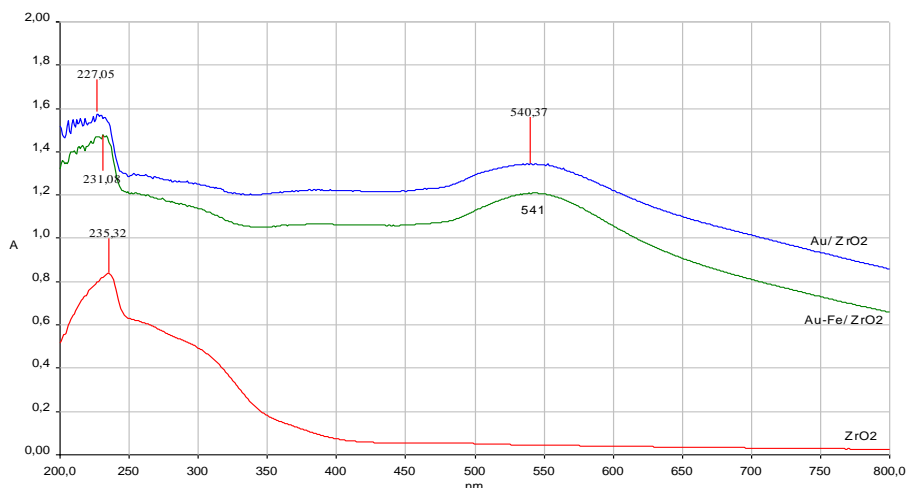
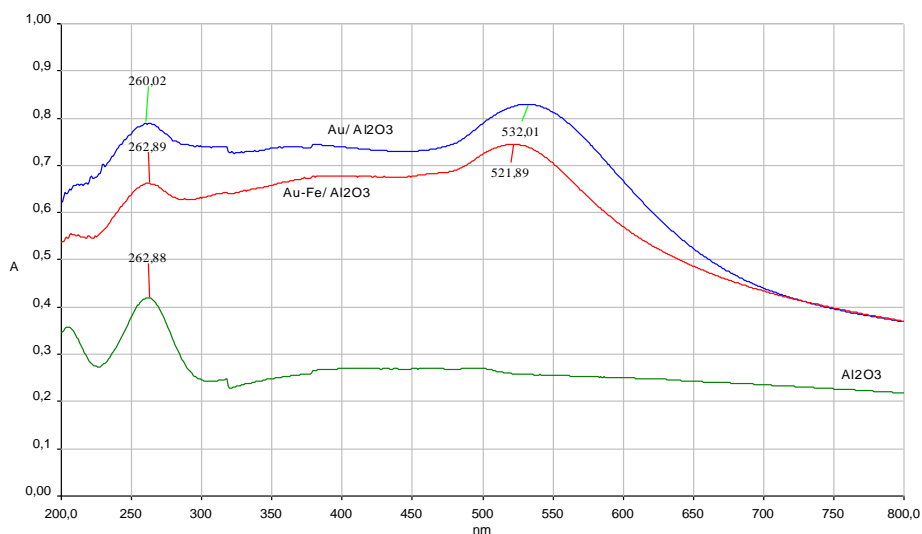


Figure 100 : Spectres UV-Vis en RD des échantillons

$ZrO_2$ ,  $Au/ZrO_2$ ,  $Au-Fe/ZrO_2$

Le catalyseur  $Au-Fe/ZrO_2$  (fig. 10) présente un spectre UV-Vis avec une intensité inférieure à celle du catalyseur monométallique  $Au/ZrO_2$  dans son intégralité montrant ainsi que le fer modifie les interactions or-support. Cependant, la position de la bande RPS ainsi que son allure n'ont pas été modifiées, ce qui confirme encore fois que le fer n'a pas influé sur la taille et la forme des particules d'or.

Figure 111 : Spectres UV-Vis en RD des échantillons  $Al_2O_3$ ,

$Au/Al_2O_3$ ,  $Au-Fe/Al_2O_3$



La figure 11 montre aussi que le spectre UV-Vis du catalyseur bimétallique Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une intensité inférieure à celle du catalyseur monométallique montrant encore une fois que le fer se dépose sur le support et modifie les interactions or-support. De même nous remarquons un grand déplacement de la bande RPS vers les petites valeurs (de 532 à 522 nm), ce qui est prévisible vu le grossissement des particules d'or que nous avons remarqué par les mesures MET.

### **II.3. Conclusions :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la caractérisation des catalyseurs monométalliques Au/TiO<sub>2</sub>, Au/ZrO<sub>2</sub> et Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par microscopie électronique, DRX et UV-Vis à réflexion diffuse. Nous avons aussi étudié par ces techniques l'influence de l'ajout du fer sur la structure, la taille, les interactions métal-support et cela sur les différents supports.

Les résultats de la caractérisation par MET et DRX ont mis en évidence un effet de support sur la taille des particules d'or. En effet, nous avons montré qu'il était possible de déposer des nanoparticules d'or sur les trois supports (la taille étant toujours inférieure à 6 nm). Néanmoins, les résultats indiquent que bien que nous ayons utilisé la même méthode de préparation (DPU), la taille des particules d'or n'est pas la même pour différents supports. Il apparaît, qu'il est plus facile de déposer de très petites particules d'or (2-4nm) sur l'oxyde de titane que sur l'oxyde de zirconium ou l'oxyde d'alumine (5-8nm).

Ceci est probablement lié à la nature réductible du TiO<sub>2</sub> qui rend plus difficile le frittage des particules métalliques<sup>[8]</sup>. Par ailleurs, la caractérisation par UV-Vis en RD nous a permis de :

- i. Confirmer la présence de nanoparticules d'or réduites par l'apparition de bande de résonance plasmon après réduction sous H<sub>2</sub>.
- ii. Montrer que les NPs sont de formes sphériques sur tous les supports.
- iii. Montrer que l'or se trouve à des états d'oxydation positifs juste après séchage. La réduction de l'or ne se fait donc pas lors du dépôt mais après traitement à haute température (300°C) sous H<sub>2</sub>.

Nous pensons donc que lors du dépôt de l'or par DPU, il se forme de très petites particules (≈2 nm) à un état oxydé (degré d'oxydation >0). En suite, les particules vont s'agglomérer plus facilement, selon le support et donc selon la nature de l'interaction métal-support, par vieillissement et par traitement thermique sous atmosphère réductrice.

Les caractérisations des catalyseurs bimétalliques Au-Fe/support ont montré que l'introduction du fer influençait différemment la taille des particules d'or selon le support utilisé. Alors que pour TiO<sub>2</sub>, nous avons remarqué un léger grossissement des particules d'or lié soit à un faible frittage ou un dépôt du fer à proximité de l'or. Sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> le grossissement des particules par frittage est plus remarquable. Pour ZrO<sub>2</sub> nous avons remarqué peu d'effet.

Nous pensons, que ces modifications (essentiellement sur la taille des particules est lié aux types d'interactions métal-support qui peuvent exister. En effet, il apparait que les nanoparticules d'or sont plus stabilisées sur des supports réductibles comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Support	d(nm)		$\lambda$ (nm)	
	monométallique	bimétallique	monométallique	bimétallique
$\text{TiO}_2$	3,4	4,3	537	534
$\text{ZrO}_2$	6,0	5,7	540	541
$\text{Al}_2\text{O}_3$	6,0	37,0	532	522

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des résultats de caractérisations des catalyseurs préparé

### **Introduction :**

L'objectif principal de notre travail a été initialement la préparation de catalyseurs à base d'or pour utiliser en hydrogénation sélective du crotonaldéhyde. Dans cette partie nous avons essentiellement étudié :

- ❖ Effet de la taille des NPs d'or sur le comportement catalytique du catalyseur.
- ❖ L'influence de la nature du support sur l'activité et la sélectivité d'un catalyseur.
- ❖ L'influence de l'ajout du fer sur l'activité et la sélectivité de l'or.

L'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde a été effectuée dans les conditions décrites précédemment (chapitre II.). Trois principaux produits sont attendus : l'alcool crotylique (AI), butanol (OL), et butanal (AL), comme le montre la figure 1.

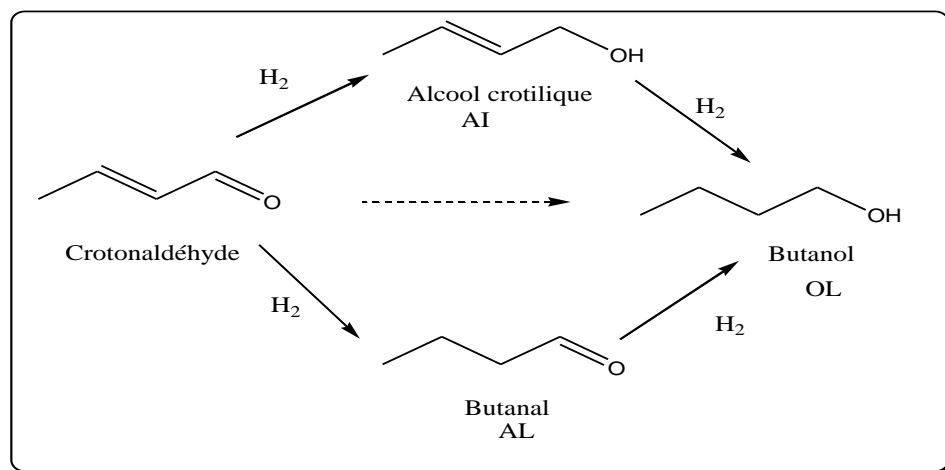


Figure 12 : Hydrogénation sélective du crotonaldéhyde,

#### **IV.1. Influence du support :**

Les courbes de conversions du crotonaldéhyde et de sélectivités pour chaque produit en fonction du temps de réaction, pour les catalyseurs monométalliques d'or déposés sur TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont présentées sur les figures 2,3 et 4.

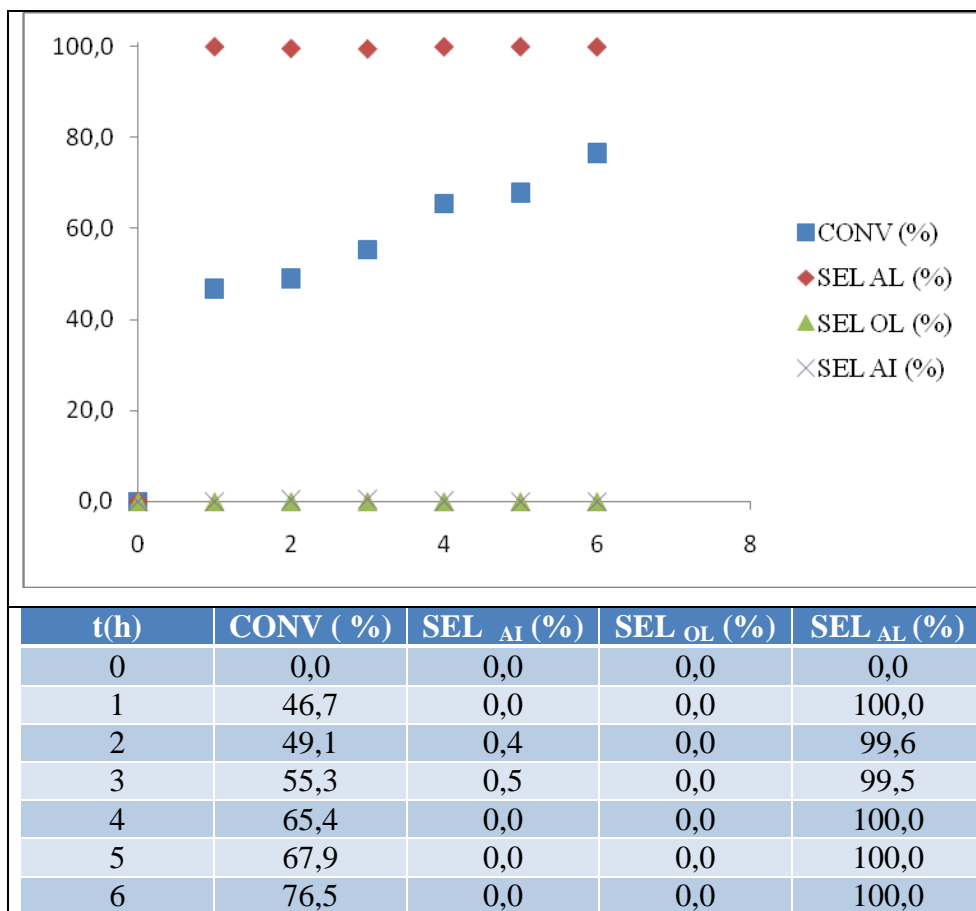


Figure 2 : Réactivité de Au/TiO<sub>2</sub> en hydrogénation

sélective du crotonaldéhyde ( $m_{cat}= 0,4g$ ,  $T=80^{\circ}C$ , éthanol)

La figure 2 représentant les résultats de la réaction d'hydrogénation du croton aldéhyde sur Au/TiO<sub>2</sub> montre que la conversion augmente très rapidement au début, elle atteint 46% après 1h de réaction, puis elle évolue lentement.

Concernant la sélectivité, le butanal produit de l'hydrogénation de la liaison double est le seul qui apparaît jusqu'à 6h de réaction (76 % de conversion)

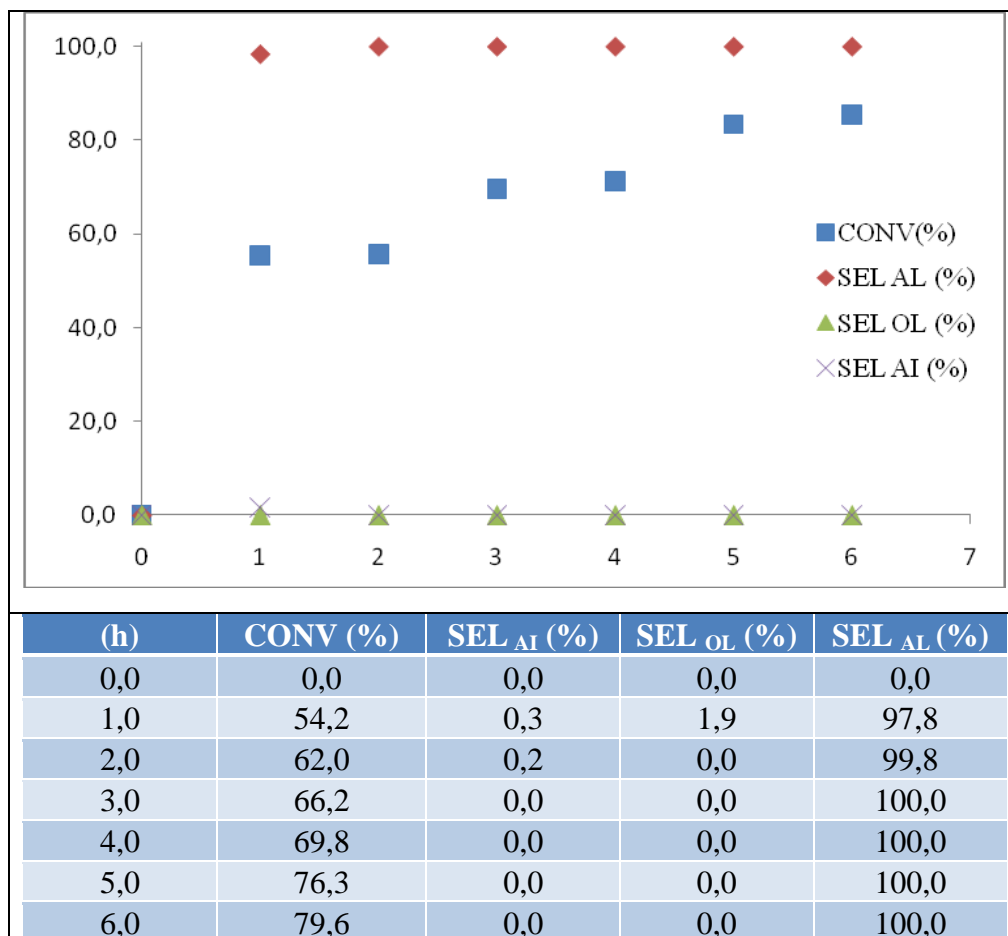


Figure 3 : Réactivité de Au/ZrO<sub>2</sub> en hydrogénation sélective du crotonaldéhyde ( $m_{cat}= 0,4g$ ,  $T=80^{\circ}C$ , éthanol).

Les figures 3 et 4 montrent les résultats de l'hydrogénation du crotonaldéhyde sur Au/ZrO<sub>2</sub> Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivement.

Nous remarquons que ces deux catalyseurs sont légèrement plus actifs que Au/TiO<sub>2</sub> au début de la réaction. Cette meilleure activité initiale pourrait être reliée à la taille des particules d'or. En effet, rappelons que Au/ZrO<sub>2</sub> et Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont des tailles de particules (6 nm) légèrement supérieure à celle de Au/TiO<sub>2</sub> (3,4 nm). Par ailleurs, nous remarquons que Au/ZrO<sub>2</sub> et Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont la même sélectivité que Au/TiO<sub>2</sub> (le butanal est le seul produit de la réaction)

Chapitre IV. Réactivité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du crotonaldéhyde

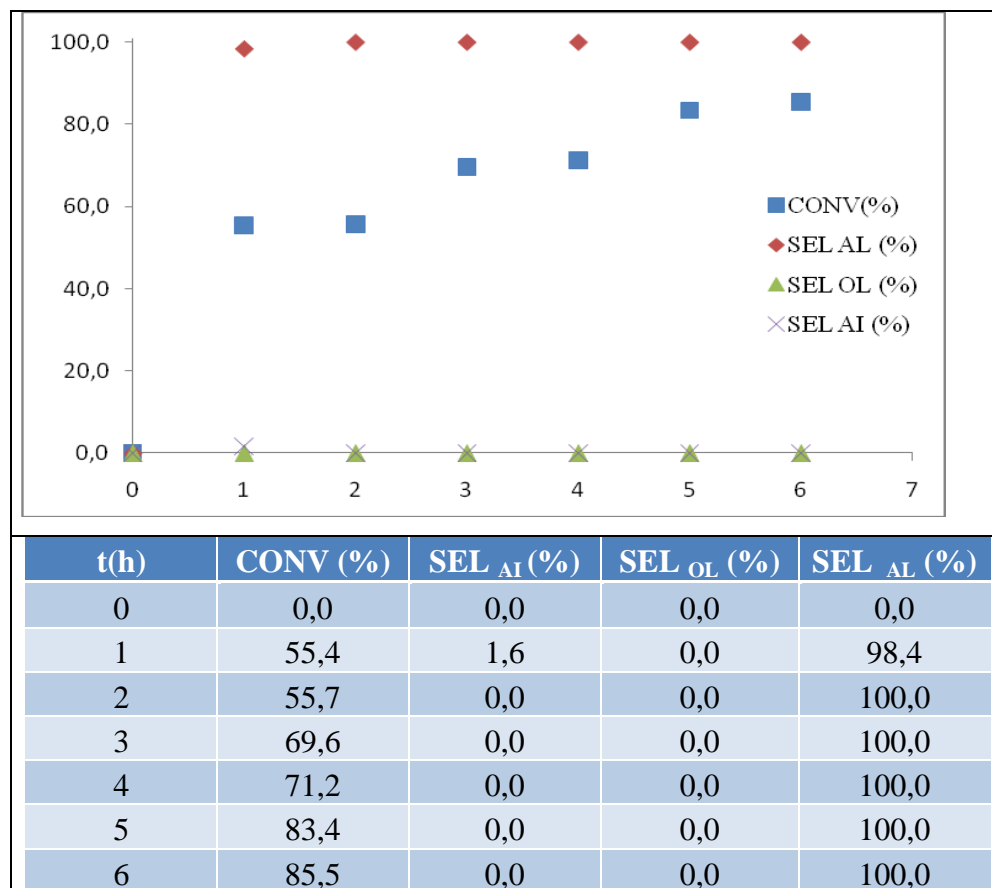


Figure 4 : Réactivité de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en hydrogénation sélective du crotonaldéhyde ( $m_{\text{cat}} = 0,4\text{g}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ , éthanol).

Notons que pour les trois catalyseurs monométalliques, le butanol (produit de l'hydrogénation totale) ne se fait pas même après 6 h de réaction.

### ***IV.2. Influence de l'ajout du fer :***

Les résultats de l'hydrogénation du crotonaldéhyde sur les catalyseurs bimétalliques Au-Fe/TiO<sub>2</sub>, Au-Fe/ZrO<sub>2</sub> et Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont représentés sur les figures 5, 6 et 7 respectivement. Ces résultats révèlent un effet de fer ou de son mode d'interaction plus ou moins marqué sur l'activité et la sélectivité selon le support utilisé.

Ainsi, nous remarquons que le fer a peu d'effet sur l'activité des NPs d'or supportées sur TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>, par contre il a fortement augmenté son activité quand il est supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; ou la conversion atteint 100% au bout d'une heure de réaction. Rappelons que le fer ou son mode d'introduction ont eu peu d'effet sur la taille des particules d'or supportés sur TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> alors qu'ils ont induit un fort grossissement des particules dans le cas d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Il apparait donc que l'activité du catalyseur est plus liée à la taille des particules qu'aux types d'interactions métal-support.

Ce résultat est en accord avec les travaux de B.Campo et coll.<sup>[52]</sup> qui trouvent que l'augmentation de la taille des NPs d'or provoque une diminution de la sélectivité en alcool crotylique, quand la taille augmente de 4 nm à 10 nm, la sélectivité subie une diminution de 29 % à 10 %. Ces résultats sont expliqués par le fait que les NPs d'or perdent leur sélectivité à cet ordre de taille.

Cependant, nous remarquons que le fer ou son mode d'introduction ne modifient pas la sélectivité dans le cas de ZrO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alors qu'ils permettent de multiplier par 10 la sélectivité vers la production de l'alcool crotylique (hydrogénation de la fonction C=O) dans le cas de TiO<sub>2</sub>. En effet, cette sélectivité passe de 0,5 % pour le catalyseur monométallique à 5,5 % pour le catalyseur bimétallique. Rappelons aussi dans ce cas que l'introduction du fer a peu modifié la taille des particules d'or, par contre, elle a modifié l'absorption UV-Vis.

Nous pensons donc que la sélectivité dépend beaucoup plus du type d'interaction métal-support. Dans le cas de TiO<sub>2</sub>, le fer a modifié ces interactions en faveur de l'amélioration de l'hydrogénation de la double liaison C=O.



Chapitre IV. Réactivité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du crotonaldéhyde

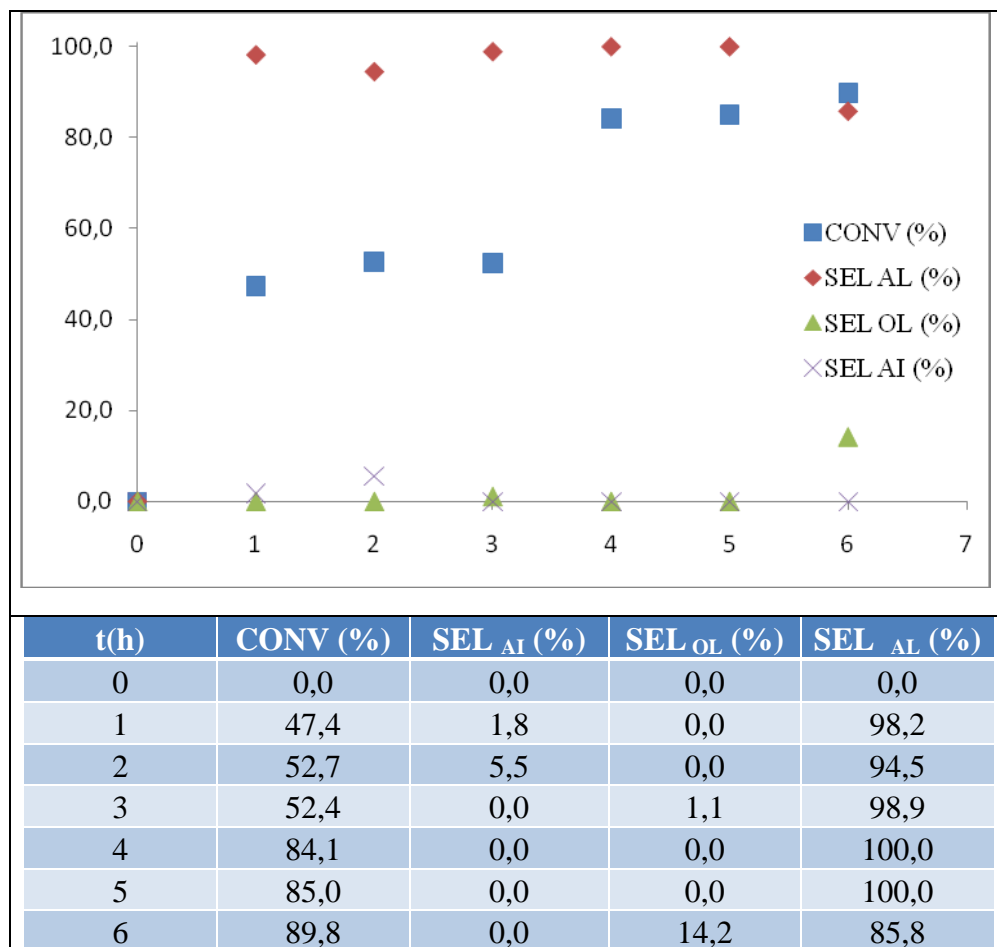


Figure 5 : Réactivité de Au-Fe/TiO<sub>2</sub> en hydrogénation sélective du crotonaldéhyde ( $m_{\text{cat}}=0,4\text{g}$ ,  $T=80^{\circ}\text{C}$ , éthanol)

Chapitre IV. Réactivité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du crotonaldéhyde

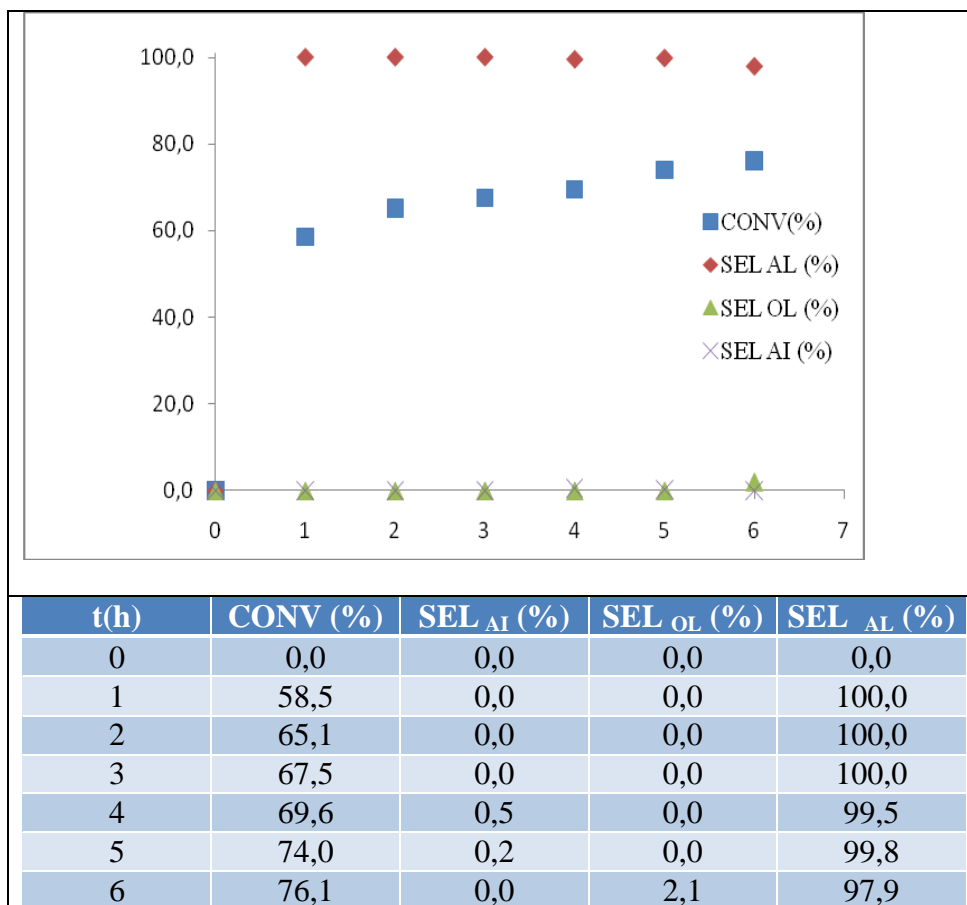


Figure 6 : Réactivité de Au-Fe/ZrO<sub>2</sub> en hydrogénation sélective du crotonaldéhyde ( $m_{\text{cat}}= 0,4\text{g}$ ,  $T=80^{\circ}\text{C}$ , éthanol)

Chapitre IV. Réactivité des catalyseurs à base d'or en hydrogénation sélective du crotonaldéhyde

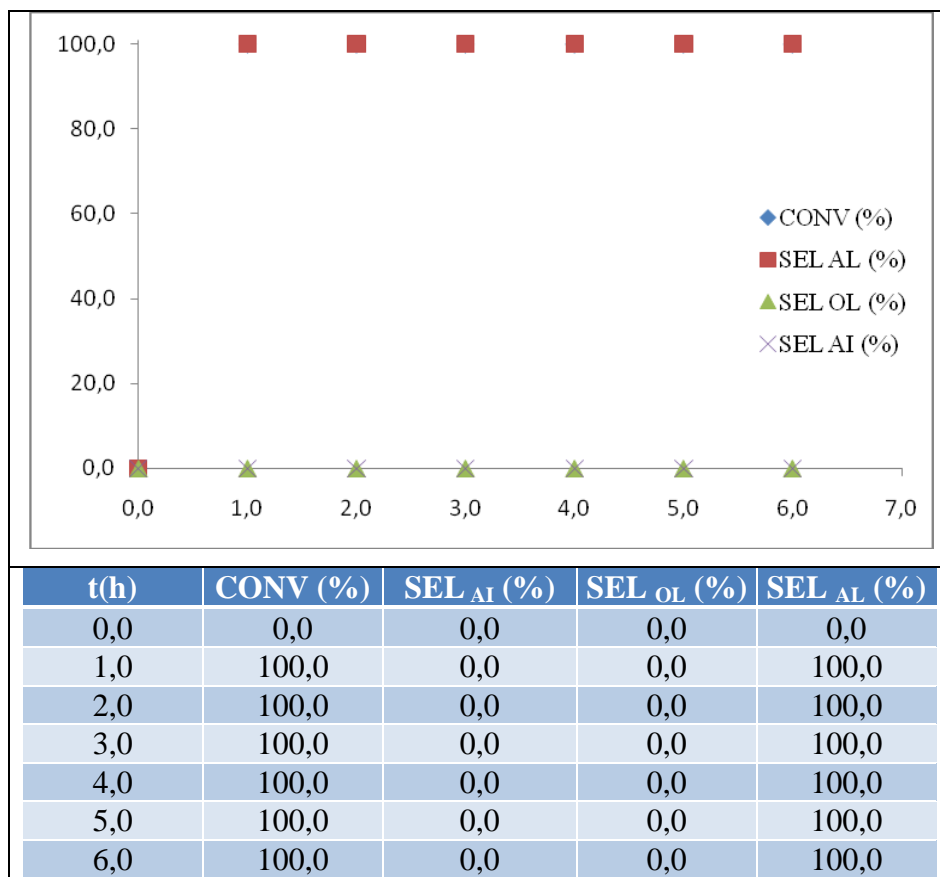


Figure 7 : Réactivité de Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en hydrogénation sélective du crotonaldéhyde ( $m_{\text{cat}} = 0,4\text{g}$ ,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ , éthanol)

### ***IV.3. Conclusion :***

L'objectif de cette étude était d'examiner l'activité et la sélectivité des NPs d'or en hydrogénation du crotonaldéhyde, pour cela nous avons étudié l'influence du support ainsi que l'ajout du fer.

Les résultats obtenus montrent que les NPs d'or présentent une activité initiale très importante, bien que la réaction soit faite à pression atmosphérique et à basse température. Par contre, la réaction est totalement orientée vers l'hydrogénation de la double liaison.

Il apparaît que la nature du support n'a pas d'effet sur l'activité et la sélectivité de Au. Par contre, l'activité semble dépendre de la taille des particules.

Nous avons aussi constaté une désactivation progressive du catalyseur après une heure de réaction. Cette désactivation pourrait être due, soit à la faible pression d'hydrogénation, soit au phénomène de polymérisation du crotonaldéhyde.

En fin, nous avons remarqué que le fer agit peu sur l'activité du catalyseur par contre il agit sur la sélectivité et cela différemment selon le support utilisé. Ainsi, sur  $\text{TiO}_2$ , il permet d'orienter la réaction vers l'hydrogénation de la liaison  $\text{C}=\text{O}$  puisqu'il multiplie la sélectivité en alcool crotylique par 10 comparativement au catalyseur monométallique.

### ***V.1. Discussions des résultats :***

Les résultats de la caractérisation des catalyseurs mono et bimétalliques ont montré que les particules d'or déposées sur tous les catalyseurs possèdent une taille  $\leq 6$  nm, à l'exception de Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui possède une taille de l'ordre de 37 nm. Ces résultats montrent également que les NPs d'or possèdent une forme sphérique et sont à l'état métallique (Au<sup>0</sup>) et que les particules de fer existent dans tous les catalyseurs bimétalliques. Il sera donc intéressant de voir leurs comportements vis-à-vis l'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde en phase liquide.

Les résultats de l'hydrogénation sur les trois catalyseurs monométalliques montrent que ces catalyseurs ont une sélectivité supérieure à 50% au cours de toute la réaction, mais la sélectivité vers la production de l'alcool insaturé est très faible et ne se fait que pendant les premières heures de la réaction, puis elle disparaît.

K.J.You et coll. <sup>[85]</sup> montrent que l'état d'oxydation des NPs d'or affectent la sélectivité et l'activité catalytique, et trouve que l'augmentation du rapport Au<sup>3+</sup>/Au<sup>0</sup> entraîne une augmentation de l'activité et de la sélectivité en alcool allylique, par exemple si le rapport Au<sup>3+</sup>/Au<sup>0</sup> augmente de 0,64 à 1,2 la sélectivité passe de 78,7% à 84,8 %. Ils expliquent ces résultats par la conjugaison du système C<sup>δ+</sup>-C<sup>δ-</sup>-C<sup>δ+</sup>-O<sup>δ-</sup> qui entraîne des interactions électrostatiques avec les espèces Au<sup>3+</sup>.

Quant à nous, nous avons fait une réduction sous H<sub>2</sub> à 300°C, à telle conditions seules les espèces Au<sup>0</sup> existent <sup>[125]</sup> (résultats confirmé par l'UV-Vis en RD). Delà, nous pouvons dire que la faible sélectivité de nos catalyseurs monométalliques peut être due à l'absence des espèces Au<sup>3+</sup>, et l'existence de NPs d'or à l'état réduit seulement.

Les particules de fer n'interviennent par leurs propriétés que dans le cas de Au-Fe/TiO<sub>2</sub> ; nous remarquons que l'activité du catalyseur a légèrement augmenté, et la sélectivité en alcool crotylique s'est multipliée par un facteur de 10 : elle passe de 0,5 % dans le catalyseur monométallique à 5,5 % dans le catalyseur bimétallique.

Les travaux de Q.Y.Yang et coll. <sup>[86]</sup> montrent que l'amélioration de la sélectivité vers la production de l'alcool allylique (de 55 à 75 %) est due à l'ajout d'un promoteur « Indium », qui par ses sites électrophilique favorise l'adsorption des doublets de l'oxygène (adsorption en tête <sup>[91]</sup>) et active la liaison C=O ce qui rend son hydrogénation plus facile par rapport à la liaison C=C. En l'occurrence, il enrichi les NPs d'or par son effet donneur d'électrons (fig. 1). Cependant, les études qu'a fait P. Claus <sup>[75]</sup> identifient que l'ajout d'Indium apporte la sélectivité

de 35 à 63 %, ces travaux indiquent que l'In couvre toute la surface des cristallites d'or et ne laisse apparaître que les sites actifs d'or : les coins. Mais, dans notre cas nous avons utilisé des quantités très faibles de fer (Au : Fe  $\approx$ 20), cette quantité n'est pas suffisante pour couvrir toute la surface des NPs d'or. Cela nous emmène à dire que l'amélioration de la sélectivité dans le cas de Au-Fe/TiO<sub>2</sub> est due au fait que les particules de fer favorisent l'adsorption du crotonaldéhyde ; les doublets de l'oxygène vont s'adsorber sur les nanoparticules de fer (adsorption en tête <sup>[91]</sup>) et donc l'hydrogénation de la liaison C=O sera possible, et même à pression atmosphérique.

Cette effet n'est pas remarqué dans le cas du Au-Fe/ZrO<sub>2</sub> et Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans le cas de Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui possèdent une taille de 37 nm, nous pouvons dire qu'à une telle taille les NPs d'or perdent leurs propriétés intrinsèques c.à.d. que l'or ne peut être modifié par le fer, mais reste toujours très active.

Cela est en accord avec les travaux de B. Campo et coll. <sup>[52]</sup> qui trouvent que l'augmentation de la taille des NPs d'or provoque une diminution de la sélectivité en alcool crotylique, quand la taille augmente de 4 nm à 10 nm, la sélectivité subit une diminution de 29 % à 10 %. Ces résultats sont expliqués par le fait que les NPs d'or perdent leur sélectivité à cet ordre de taille.

On suppose dans le cas de Au-Fe/ZrO<sub>2</sub> que les NPs d'or ne sont pas suffisamment activés par la présence du fer, l'effet de taille est éloigné dans ce cas, la taille reste toujours autour de 6 nm, de même pour la forme, elle est toujours sphérique, et l'état d'oxydation des NPs d'or (Au<sup>0</sup>).

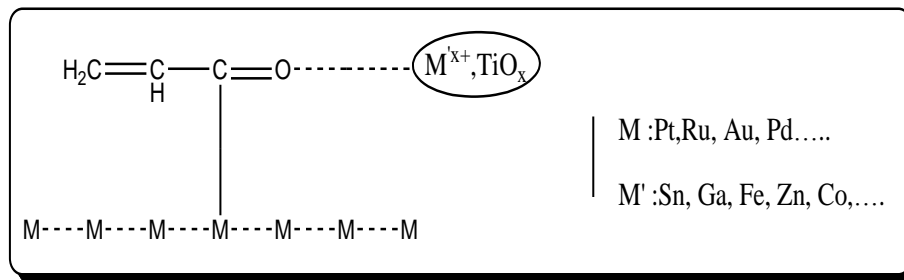


Figure 13: Effet de l'ajout d'un promoteur sur la sélectivité <sup>[124]</sup>

Enfin, nous remarquons que la production du butanol est très faible, et apparaît juste après la disparition de l'alcool crotylique, cela peut être dû à la réadsorption de l'alcool insaturé et par conséquent l'hydrogénation de la liaison C=C, qui génère l'alcool saturé <sup>[51]</sup>.

## ***V.2. Conclusion générale et perspective :***

L'objectif de cette étude comme nous l'avons défini dans l'introduction était de préparer et d'étudier des catalyseurs à base d'or actifs et sélectifs pour l'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde. Les résultats de la caractérisation montrent que la préparation des catalyseurs monométalliques à base d'or par DPU semble être la bonne méthode de préparation de ce type de catalyseurs, si l'on juge par la taille des particules ( $\leq 6$  nm) et l'intégralité d'or déposé.

Cependant, la préparation des catalyseurs bimétalliques par UPD permet de déposer une fraction d'un second métal, mais elle est influencée par la nature du support. En effet, l'utilisation de support de nature réductible ne provoque pratiquement pas de changement de taille des NPs d'or à cause des fortes interactions qui existent entre le support et les NPs d'or, et inversement, si le support est non réductible le frittage des particules d'or sera fréquent.

L'étude de la réactivité des catalyseurs préparés dans l'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde, nous a montré que tous les catalyseurs présentent une conversion supérieure à 50% dès la première heure de la réaction, malgré qu'on travaille à pression atmosphérique, mais la sélectivité en alcool insaturé de ces catalyseurs est très faible.

L'ajout du fer dans le cas de Au-Fe/TiO<sub>2</sub> entraîne une augmentation de la sélectivité 10 fois plus que le catalyseur monométallique Au/TiO<sub>2</sub>. Ce n'est pas le cas de Au-Fe/ZrO<sub>2</sub> et Au-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui ne présentent aucune sélectivité vers la production de l'alcool allylique. Enfin, le produit principal de toutes les réactions est le butanal.

Le travail que nous venons de présenter nous a permis d'avoir certains résultats qui nous comptent des aptitudes catalytiques des catalyseurs à base d'or et de l'effet positif que peut lui apporter le fer pour la réaction d'hydrogénation du crotonaldéhyde. Néanmoins, beaucoup de questions restent en suspens notamment celles qui sont liées au mode de fonctionnement de ces catalyseurs.

Nous citons à titre d'exemple :

- ❖ Quelles sont les interactions métal-support ? et comment évoluent-elles avec le support ? et comment influent-elles sur les aptitudes catalytiques de l'or ?
- ❖ Dans quels états d'oxydation l'or est le plus actif et le plus sélectif ?
- ❖ Où le fer se dépose-t-il par rapport à l'or ?
- ❖ Quelle est l'influence du mode d'introduction du fer sur les caractéristiques de l'or ?

## Références Bibliographiques

### *Références bibliographiques :*

- [1].S.Ivanova, thèse de doctorat, Université Louis Paster de Strasbourg, France, 2004.
- [2].M.Haruta, T.Kobayashi, H.Sano, N.Yamada, Chem.Lett.1987, 2, 405.
- [3].M.A.El-Sayed, S.Eustis, Chem.Soc.Rev.2006, 35, 209.
- [4]. H. Breuer, Encyclopédies d'aujourd'hui 2000, 205.
- [5]. <http://www.quid.fr>.
- [6]. E.-A. J. Pierre Blazy, Techniques de l'Ingénieur 2004.
- [7]. Centre National de la Recherche Scientifique, France, 2006.
- [8].G.C.Bond, C.Louis, D.T.Thompson, CATALYSIS BY GOLD, Catalytic Science Series.2004, 6.
- [9]. S.J. Ashcroft, E. Schwarzmann, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1972, 768, 1360.
- [10]. J. Chevrier, L. Huang, P. Zeppenfeld, G. Comsa, Surf. Sci. 1996,355, 1.
- [11]. J. Chevrier, P. Zeppenfeld, G. Comsa, Surf. Sci. 1996,355,1.
- [12]. N. Bartlett, Gold Bull. 1998, 31, 22.
- [13].K. Hayakawa, T.Yoshimura, Langmuir 2003, 19, 5517.
- [14].M. Aslam, L.Fu, J. Mater. Chem. 2004, 14, 1795.
- [15]. T. Ngoc Dung, thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, France, 2008.
- [16]. R.Meyer, C. Shaikhutdinov, S.K. Lemire, H.J. Freund, Gold Bull. 2004, 37, 72.
- [17]. Chen, M.S. and Goodman, D.W. Catal. Today. 2006, 111, 22.
- [18]. [www.goldbulletin.org](http://www.goldbulletin.org).
- [19]. C. W. Corti, R. J. Holliday, D. T. Thompson, Applied Catalysis A: Gen .2005, 291,253.
- [20]. G. Bonda D. Thompson, Gold Bulletin, 2009,42 No 4, 247.
- [21].A.Hugon, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, 2008.
- [22]. C.F. Baers, R.E. Mesmer, The Hydrolysis of Cations, Wiley, New York. 1976, p. 279.
- [23].A.Y.Nechayev, N.V.Nikolenko, Geochem, Intel.1986,32,23.
- [24]. A.Y.Nechayev, G.V.Zvonarev, Geokhimiya.1983,6,919.
- [25]. J. P. Brunelle, Pure and Applied Chemistry, 1978, 50, 1211.
- [26].H.S.Oh, J.H.Yang, C.K.Costello, Y.M.Wang,S.R.Bare, H.H.Kung, M.C.Kung, J.Catal.2002,210,375.
- [27].M.Haruta, T.Kobayashi, S.Iijima, N.Yamada, J.Catal.1989,115,301.



## Références Bibliographiques

- [28]. K. Qian, J. Fang, B. He, Z. Jiang, S. Wei, *J. Catal.* 2008, 255, 269.
- [29]. F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *J. Catal.* 2005, 231, 105.
- [30]. F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *Chem. Commun.* 2004, 1642.
- [31]. J. T. Miller, A. J. Kropf, Y. Zha, J. R. Regalbuto, L. Delannoy, C. Louis, E. Bus and J. A. van Bokhoven, *J. Catal.* 2006, 240, 222.
- [32]. M. B. Cortie, A. I. Maarhoof and G. B. Smith, *Gold Bull.* 2005, 38, 1.
- [33]. R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis ; 7634., *J. Phys. Chem. B* 2002, **106**, 106.
- [34]. S. Giorgi, C. Chapon, C. R. Henry, G. Nihoul and J. M. Penisson, *Phil. Mag.* 1991, 64, 87.
- [35]. D. C. Meier, X.-F. Lai and D. W. Goodman in: *Surface Chemistry and Catalysis*, A. F. Carley, P. R. Davies, G. J. Hutchings and M. S. Spencer, (eds.), Kluwer Academic/Plenum, New York, 2002, p. 147.
- [36]. L. Gucci, D. Horvath, Z. Paszti, L. Toth, Z. E. Horvath. A. Kavacs, G. Peto, *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 3183.
- [37]. M. M. Kappes, E. Schumacher, *Surf. Sci.* 1985, 156, 1.
- [38]. M. Che, C. Bennett, *Adv. Catal.* 1989, 36, 55.
- [39]. R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, , *Appl. Catal. A: Gen.* 2005, **291**, 62.
- [40]. S.-J. Lee, A. Gavriilidis, *J. Catal.* 2002, 206, 305.
- [41]. C.-K. Chang, Y.-J. Chen and C.-T. Yeh, *Appl. Catal. A: Gen.* 1998, 174, 13.
- [42]. R. J. H. Grisel, P. J. Kooyman and B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 2000, 191, 430.
- [43]. R. J. H. Grisel, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *J. Catal.* 2004, 223, 328.
- [44]. R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C. R. Henry, C. Louis, *J. Catal.* 2004, 222, 357.
- [45]. G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [46]. F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia and G. Martra, *Catal. Today.* 2000, 61, 165.
- [47]. F. Farges, J. A. Sharps and G. E. Brown, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1993, 57, 1243.
- [48]. Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Chem. Eng. J.* 2003, 93, 41.
- [49]. K. Blick, T. D. Mitrelias, J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner, C. J. Kiely, F. E. Wagner, *Catal. Lett.* 1998, 75, 385.
- [50]. P. A. Sermon, G. C. Bond, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1979, 75, 385.
- [51]. J. W. Pascal, G. N. Mertens, X. Ye, H. Poelman, D. E. De Vos, *Catal. Lett.* 2007, 118, 15.

## Références Bibliographiques

- [52]. B. Campo, C. Petit, M. Volpe, C. Gigola, *Applied Catalysis A: Gen.* 2009, 359, 79.
- [53]. B.P. Block, J.J.C. Bailar, *Chem. Soc. Rev.* 1951, 73, 4722.
- [54]. M. Haruta, H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi and F. Delannay, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988,44, 33.
- [55]. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* 1987, 2, 405.
- [56]. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 1989,115, 301.
- [57].G.Riahi,D.Guillemot,M.Polisset-Thfoin,A.A.Khodadadi,J.Fraissard,  
*Catal.Today.*2002,72,115.
- [58].D.Andreeva,T.Tabakova,L.Ilivea,A.Neydenov,D.Mehanjiiev,M.V.A.Brashev,  
*App.Catal.A:Gen.*2001,209,291.
- [59].D.L.Trimm, Z.I.Onsan, *Catal. Rev.*2001,43,31.
- [60].M.Bonarowsha,A.Aalinowski,W.Juszczuk,Z.Karpinski, *Appl.Catal.B:Environ.*2001,30,187.
- [61]. T. Nakagawa, H. Nitani, S. Tanabe, K. Okitsu, S. Seino, Y. Mizukoshi and  
T.A. Yamamoto, *Ultrasonics Sonochem.* 2005, 12, 249.
- [62]. J.K. Edwards, B.E. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely and  
G.J. Hutchings, *J. Catal.* 2005, 236, 69.
- [63]. J.K. Edwards, B. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, M. Watanabe,  
C.J. Kiely and G.J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 4595.
- [64].T.-C. Ou, F.-W. Chang, L. S. Roselin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2008,  
293, 8.
- [65]. M. Bonarowska, J. Pielaszek, W. Juszczuk and Z. Karpinski, *J. Catal.* 2000, 195,304.
- [66]. M. Bonarowska, J. Pielaszek, V.A. Semikolenov and Z. Karpinski, *J. Catal.* 2002, 209, 528.
- [67]. L. Guczi, A. Becka, A. Horvath, Z. Koppány, G. Stefler, K. Prey, I. Sajo, O. Geszti,  
D. Bazin and J. Lynch, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2003, 545, 204.
- [68]. J. Luo, M.M. Maye, V. Petkov, N.N. Kariuki, L. Wang, P. Njoki, D. Mott, Y. Lin  
and C.-J. Zhong, *Chem. Mater.* 2005,17, 3086.
- [69]. A.-Q. Wang, J.-H. Liu, S.D. Lin, H.-P. Lin and C.-Y. Mou, *J. Catal.* 2005, 233, 186.
- [70]. G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1999, 41, 319.
- [71]. G.J. Hutchings, *Gold Bull.* 1996, 29, 123.
- [72]. M. Haruta, *Catal. Today*, 1997, 36 153.
- [73]. D. J. R. Zhao, G. Lv, G. Qian, L. Yan, X. Wang, J. Suo., *Chem.Commun.* 2004, 904.

## Références Bibliographiques

- [74]. P. Claus, H. Hofmeister, C. Mohr, *Gold Bull.* 2004, 37, 181.
- [75]. P. Claus, *Appl. Catal. A:Gen.*2005, 291,222.
- [76]. R. Ghomari, mémoire de magister, Université ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEM, Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO), Algérie, 2004.
- [77]. Gold-zeolitic oxidation catalysts for the conversion of cyclohexane into cyclohexanone and cyclohexanol, US Patent 2004258103 A1, August, 2004.
- [78]. C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik and P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* 2003,125, 1905.
- [79].S.Schimpf, M.Lucas, C.Mohr, U.Rodemerck, A.Bruckner, J.Radnik, H.Hofmeister, P.Claus, *Catal.Today.*2002,74,265.
- [80]. J.J. Baillie, H.A. Abdullah, J.A. Anderson, C.H. Rochester, N.V. Richardson, N. Hodge, J.-G. Zhang, A. Burrows, C.J. Kiely and G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 4113.
- [81]. J.J. Baillie, G.J. Hutchings, *Catal. Commun.* 1991, 2151.
- [82]. M. Okumura, T. Akita and M. Haruta, *Catal. Today.* 2002,74, 265.
- [83]. B.Campo , C. Petit , María A. Volpe , *Journal of Catalysis.* 2008, 254, 71.
- [84]. S. I. Betiana C. Campo, C. Gigola, C. Petit , M. A. Volpe, *Catalysis Today.* 2008, 133, 661.
- [85].K.-J.You, C.-T.Chang,B.-J.Liaw,C.-T.Huang,Y.Z.Chen,*Appl.Catal.A:Gen.* 2009, 361, 65.
- [86]. Q.-Y.Yang,Y.Zhu, L.Tian, S.-H.Xie, Y. Pei, H.Li, H.-X.Li, M.-H.Qiao,K.-N.Fan, *Appl. Catal. A: Gen.* 2009, 369, 67.
- [87].C.Milone, C.Crisafulli, R.Ingoglia, L.Schipilliti, S.Galvagno, *Catal.Today.*2007,122, 341.
- [88].H.Shi,N.Xu, D.Zhao, B.-Q.Xu, *Catal.Communications.* 2008, 9, 1949-1954.
- [89]. C. Milone, M.L. Tropeano, G. Gulino, G. Neri, R. Ingoglia, S. Galvagno, *Chem. Commun.* 2003, 868.
- [90].M.Shibata, N.Kawata, T.Masumoto, H.Kimura, *J.Chem.Soc.*1988, 154.
- [91]. F. Delbecq, P.Sautet, *J. Catal.* 2002, 211, 389.
- [92]. C. Milone, R. Ingoglia, A. Pistone, G. Neri, F. Frusteri,S. Galvagno, *J. Catal.* 2004, 222, 348.
- [93]. C. Dahmen, G. von Plessen., *Aust. J. Chem.* 2007, 60, 447.
- [94]. K. L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz.,*J. Phys. Chem. B.* 2003, 107, 668.
- [95]. A. Kawabata, R. Kubo., *J. Phys. Soc. Japan.* 1966, 21, 1765.

## Références Bibliographiques

- [96]. S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem.B. 1997, 101, 3713.
- [97]. M.A. El-Sayed, S. Link., J. Phys. Chem.B. 1999, 103, 8410.
- [98]. M.-V. Meli, R.B. Lennox., J. Phys. Chem. C. 2007, 111, 3658.
- [99]. Jackson, J. D. Classical Electrodynamics. Seconde Edition. New York : John Wiley & Sons, 1975.
- [100]. M.A. El-Sayed, S. Link. , J. Phys. Chem. B. 1999, 103, 4212.
- [101]. G. P. Wiederrecht, G.A. Wurtz, A. Bouhelier, Chemical Physics Letters. 2008, 461, 171.
- [102]. V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4943.
- [103]. K. R. Souza, A.F.F. de Lima, F. F. de Sousa, L. Gorenstin, Applied Catalysis A: Gen. 2008, 340, 133.
- [104]. A.J.A.Peck, C.Drew Tait, B.I.Swanson,G.E.Brown Jr, Geochimica et Cosmochimica Acta. 1991, 55, 671.
- [105]. R. Bachir, thèse de doctorat, université de POITIERS, France, 1995.
- [106]. R. Bachir, E. Lafitte, P. Marécot, B. Didillon, J. Barbier, J. Chim. Phys. 1997, 94, 1906.
- [107]. R. Bachir, P. Marécot, B. Didillon, J. Barbier, Applied Catalysis A: Gen. 1997, 164, 313.
- [108]. R. Bachir, A. Reguig, P. Marécot, B. Didillon, J. Barbier, J. Soc.Alger. Chim. 2002, 12(2), 233.
- [109]. K. Bellifa, mémoire de magistère, Université ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEM, Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO), Algérie, 2004.
- [110].Technique de l'ingénieurs :D.Dibenedetto,P.Breuil, Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, 2004, 2 795v2-1.
- [111]. S. Ivanova, C. Petit, H. Herschbach, A.V. Dorsselaer, E. Leize, Appl. Catal. A: Gen. 2006, 298, 203.
- [112]. E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, A. Simakov, A. Pestryakov, I.Tusovskaya, M. Avalos, M.H. Farias, J.A. Diaz, V. Gurin, Surf. Sci. 2006, 600, 4256.
- [113]. M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola, Applied Catalysis A: Gen. 2002, 234, 65.
- [114]. F. Bocuzzi, G. Cerrato, F. Pinna, G. Strukul, J. Phys. Chem.B. 1998, 102, 5733.
- [115].A.C.Gluhoi,N.Bogdanchikova,B.E.Nieuwenhuys, J.Catal. 2005, 232.
- [116]. S. W. Han, Y.Kim, K. Kim., Langmuir. 1998, 14, 226.
- [117]. S. R. Johnson, Evans, S. D., Mahon, S. W., Ulman, A., Langmuir. 1997, 13, 51

## Références Bibliographiques

- [118]. P. Mulvaney, Langmuir. 1996, 12, 788.
- [119]. Y. A. S. Deki, H. Yanagimoto, K. Ishii, K. Akamatsu, M. Mizuhata, A. Kajinami, J. Mater. Chem. 1996, 6, 1879.
- [120]. D. Prasetyoko, Z. Ramli, S. Endud, H. Nur, J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2005, 241, 118.
- [121]. A.K. Gangopadhyay, A. Chakravorty, J. Chem. Phys. 1961, 35, 2206.
- [122]. J.-E. Park, T. Mommaa, T. Osaka, J. Electroceram. 2006, 17, 831.
- [123]. K. Luo, T. Clair, X. Lai, D. W. Goodman, J. Phys. Chem. B, 104, 200, 3050.
- [124]. E. Gebauer-Henke, J. Grams, E. Szubiakiewicz, J. Farbotko, R. Touroude, J. Rynkowski, Journal of Catalysis. 2007, 250, 195.
- [125]. R. Zanella, C. Luis, S. Giorgio, R. Touroude, J. Catal. 2004, 223, 328.

## Références Bibliographiques