

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

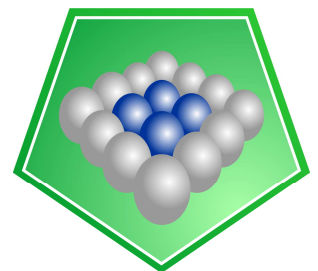
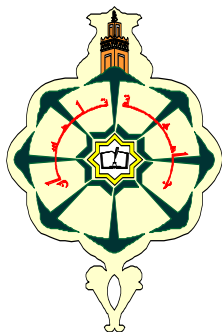
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

Faculté des Sciences

Département de chimie

THÈSE



LCSCO
Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR EN CHIMIE

Option : Catalyse

Présentée par :

M^{elle} AZZI Hadjer

*Oxydation du toluène, composé organique volatil modèle,
sur des catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés
sur oxydes poreux hautement structurés.*

Soutenue le / / 2014, devant le Jury composé de :

Présidente : Mme Malika Mokhtari

Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen

Examineurs :

Mr Abdelkader Bengueddach

Professeur à l'Université d'Es-Sénia d'Oran

Mr Stéphane Siffert

Professeur à l'ULCO (Dunkerque)

Mme Rachida Hamacha

Professeur à l'Université d'Es-Sénia d'Oran

Mme Sumeya Merad –Bedrane

Maitre de Conférences à l'Université A.B. de Tlemcen

Directrice de thèse : Mme Leïla Chérif - Aouali

Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

{وَقُلْ رَبِّ زِدْنِيْ عِلْمًا} :سورة طه (114)

{Et dis: ô mon seigneur, accroit mes
connaissances}

{And say: O“ Lord, Increase me in
knowledge“}

Sourate Ta-Ha (114)

DEDICACES

À mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu, aimé et encouragé.

À ma très chère grande mère à qui je souhaite une longue vie.

À ma très chère sœur Adila et très chers frères, Mohamed, Tariq et Yasser.

À ma belle sœur Khadidja et mon beau frère Salim

À mon adorable neveu Taha et adorable nièces Nèf

À toute ma famille et tous mes amis (es).

À tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration scientifique entre le Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen et l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) de l'Université du Littoral Côte d'Opale.

Je remercie :

- *Monsieur R. BACHIR, Directeur du LCSCO, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire ;*
- *Monsieur S. SIFFERT, Professeur à l'ULCO, pour m'avoir accueillie à l'UCEIV et m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein de son équipe ; je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance ;*
- *Madame L. CHERIF- AOUALI, Professeur à l'Université AB de Tlemcen, pour son encadrement efficace, sa disponibilité et les nombreux conseils qu'elle m'a donnés ; son soutien et sa confiance ont permis de mener à bien et à terme ce travail. Un grand MERCI pour tout ;*
- *Madame M. MOKHTARI, Professeur à l'Université AB de Tlemcen pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le Jury de cette thèse ;*
- *Monsieur A. BENGUEDDACH et Madame R. HAMACHA, Professeurs à l'Université ES-Sénia d'Oran, qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail ;*
- *Monsieur S. SIFFERT, Professeur à l'ULCO, pour avoir bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail ;*
- *Madame S. MERAD-BEDRANE, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle me fait en jugeant ce travail et pour son soutien et ses encouragements ;*
- *Monsieur S. ROYER, Maître de Conférences à l'Université de Poitiers pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour le complément de caractérisation de mes catalyseurs ;*
- *Messieurs R. COUSIN et S. SPRONIER, pour l'analyse de mes échantillons en DRX et MET.*

Je ne pourrai oublier d'exprimer ma reconnaissance la plus sincère à A. AISSAT pour son aide lors de mes séjours à Dunkerque.

J'exprime également mes vifs remerciements à Mes dames K. BENDAHOU et S. EL-KORSO, et Messieurs M. BENABDALAH et M. EL-OUCHDI pour leurs amitiés ainsi que pour l'aide qui m'ont apportée afin que ce travail puisse aboutir.

Les enseignants, le personnel ainsi que tous mes collègues du LCSCO, qui ont contribué par la bonne ambiance et leur dynamisme au plaisir que j'ai eu à venir chaque jour au laboratoire.

Table des matières

| | |
|---|----------|
| Introduction générale | 1 |
| Références..... | 3 |
| I. Rappel bibliographique | |
| I. 1. Introduction..... | 7 |
| I. 2. Propriétés chimiques et physiques de l'or..... | 7 |
| I. 3. Préparation des catalyseurs à base d'or..... | 9 |
| I. 3. 1. Méthodes de préparation..... | 9 |
| ➤ Imprégnation | 9 |
| ➤ Déposition-précipitation | 9 |
| • Déposition-précipitation par ajustement du pH..... | 10 |
| • Précipitation-déposition à l'urée ou dépôt précipitation homogène (DPH).. | 13 |
| ➤ Co-précipitation..... | 14 |
| ➤ Adsorption ionique..... | 15 |
| • Adsorption cationique..... | 15 |
| • Adsorption anionique..... | 15 |
| ➤ Voie colloïdale..... | 15 |
| ➤ Echange ionique..... | 16 |
| ➤ Déposition à partir de la phase vapeur (CVD) ou liquide et greffage..... | 16 |
| ➤ Dépôt photochimique..... | 16 |
| ➤ Relaxation thermique..... | 17 |
| ➤ Réduction in situ..... | 17 |
| ➤ Voie Sol – Gel..... | 17 |

| | |
|---|----|
| ➤ Préparation par spray en solution ou en suspension..... | 17 |
| ➤ Combustion d'une solution d'or..... | 17 |
| ➤ Déposition par impulsion laser..... | 18 |
| ➤ Co – bombardement..... | 18 |
| I. 3. 2. Nature du support..... | 19 |
| I. 4. Espèces actives..... | 20 |
| I. 5. Domaines d'applications..... | 23 |
| a. Oxydation de CO..... | 23 |
| b. Autres réactions..... | 25 |
| I. 6. Désactivation et Régénération des catalyseurs à base d'or..... | 27 |
| I. 7. Catalyseurs bimétalliques | 28 |
| I. 8. Conclusion..... | 30 |
| Références | 31 |

Chapitre II : Synthèse et Caractérisation des Oxydes Mésoporeux

| | |
|--|----|
| II.I Introduction..... | 39 |
| II.2. Matériaux mésoporeux..... | 39 |
| II.2.1. Matériaux mésoporeux de type SBA-15..... | 40 |
| II.2.1.a. Procédé général de synthèse..... | 40 |
| II.2.1.b. Comportement des triblocs copolymères en solution aqueuse..... | 41 |
| II.2.1.c. Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15..... | 41 |
| a. <u>Influence de la longueur des chaînes du tribloc copolymère (pluronic)</u> | 41 |
| b. <u>Influence de la concentration du tribloc copolymère</u> | 44 |
| c. <u>Influence de la source de la silice</u> | 44 |

| | |
|---|----|
| d. <u>Influence du pH du milieu réactionnel</u> | 44 |
| e. <u>Influence de l'addition d'un co-solvant organique</u> | 45 |
| II.2.1.d. Méthodes d'élimination de l'agent structurant..... | 47 |
| II.2.2.e. Stabilité hydrothermique..... | 47 |
| II.2.2. Matériaux mésoporeux non siliciques..... | 48 |
| II.3. Synthèse des oxydes mésoporeux..... | 51 |
| II.3.1 Synthèse de l'oxyde de cobalt..... | 51 |
| II.3.1 a Synthèse de la SBA-15..... | 51 |
| II.3.1.b Synthèse des oxydes mésoporeux réductibles Co_3O_4 | 51 |
| II.3.2 Synthèse de l'oxyde Ce-ZrO ₂ | 52 |
| II.4. Résultats..... | 52 |
| II.4.1. Analyse structurale par diffraction de rayons X..... | 52 |
| II.4.1.a. Principe..... | 52 |
| II.4.1.b. Étude structurale des oxydes mésoporeux..... | 54 |
| II.4.2. Caractérisations par adsorption-désorption d'azote..... | 56 |
| II.4.2.a. Principe..... | 56 |
| II.4.2.b. Mesure des surfaces spécifiques..... | 58 |
| II.4.2.c. Détermination de la répartition poreuse ou distribution de la taille des pores..... | 59 |
| II.4.2.d. Etude par adsorption d'azote des oxydes..... | 60 |
| II.4.3. Étude par Réduction en Température Programmée RTP..... | 63 |
| II.4.3.a. Principe..... | 63 |
| II.4.3.b. Conditions expérimentales..... | 63 |
| II.4.3.c. Étude de la réductibilité des oxydes..... | 65 |
| II.4.4. Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrie (ATD-ATG)..... | 67 |
| II.4.4.a. Principe..... | 67 |
| II.4.4.b. Conditions expérimentales..... | 67 |
| II.3.4.c. Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrie (ATD-ATG) des supports..... | 68 |
| II.4.5. Caractérisation par IRTF..... | 70 |
| II.4.5.a. Principe..... | 70 |
| II.4.5.b. Conditions expérimentales..... | 70 |

| | |
|---|----|
| II.4.5.c. Caractérisation par IRTF des oxydes..... | 71 |
| II.4.6. Caractérisation par UV- visible | 72 |
| II.4.6.a. Principe..... | 72 |
| II.4.6.b. Appareillage et mode opératoire..... | 72 |
| II.4.6.c. Caractérisation par UV- visible des oxydes..... | 73 |
| II.5. Conclusion..... | 75 |
| Références..... | 76 |

Chapitre III: Synthèse et Caractérisation des Catalyseurs à base d'Or et/ou de Palladium Supportés sur Oxydes Mésoporeux

| | |
|---|----|
| III.1 : Introduction..... | 81 |
| III.2. Préparation et caractérisation des catalyseurs à base d'or et /ou de palladium supportés sur oxyde mésoporeux..... | 81 |
| III.2.1. Préparation des catalyseurs Au/oxyde mésoporeux..... | 81 |
| III.2.2. Préparation des catalyseurs Pd/oxyde mésoporeux..... | 82 |
| III.2.3 Préparation des catalyseurs bimétalliques Palladium et Or /oxyde mésoporeux..... | 82 |
| III.2.4 Caractérisation des catalyseurs..... | 82 |
| III.2.4 .1 catalyseurs Au/ Ce-ZrO ₂ (Ce/Zr=0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,9)..... | 82 |
| a. Analyse élémentaire..... | 82 |
| • Principe..... | 82 |
| • Préparation des échantillons par dissolution (aussi appelée minéralisation par voie humide)..... | 83 |
| • Résultats de l'analyse élémentaire..... | 83 |
| b. Etude par Diffraction des Rayons X..... | 84 |
| c. Caractérisations par adsorption-désorption d'azote..... | 85 |
| d. Microscopies électroniques à Transmission (MET)..... | 87 |
| • Principe..... | 87 |
| • Résultats..... | 88 |
| f. Réduction en Température Programmée (H ₂ -RTP)..... | 90 |
| g. Caractérisation structurale par UV-Vis en Réflexion Diffuse (UV-Vis)..... | 91 |

| | |
|---|-----|
| III.2.4 .2 Catalyseurs Au et/ou Pd déposés sur Ce-ZrO ₂ mésoporeux(Ce/Zr=0 et Ce/Zr=0,4) | 92 |
| a. Analyse élémentaire..... | 92 |
| b. Etude par Diffraction des Rayons X..... | 93 |
| c. Etude par adsorption d'azote | 96 |
| d. Caractérisation structurale par UV-Vis en Réflexion Diffuse (UV-Vis-RD)..... | 97 |
| e. Réduction en Température Programmée (H ₂ -RTP)..... | 100 |
| III.2.4 .3 Catalyseurs Au ; Pd ; Au-Pd ; et Pd-Au/ Co ₃ O ₄ | 101 |
| a. Analyse élémentaire..... | 101 |
| b. Etude par Diffraction des Rayons X..... | 102 |
| c. Etude par adsorption d'azote..... | 103 |
| d. Microscopie Electronique à Transmission (MET)..... | 104 |
| e. Réduction en Température Programmée (H ₂ -RTP)..... | 109 |
| III.3. Conclusion..... | 111 |
| Références..... | 114 |

Chapitre IV. Oxydation du Toluène sur des Catalyseurs à base d'Or et / ou de Palladium Supportés sur des Oxydes Mésoporeux

| | |
|---|-----|
| IV.1 Rappel Bibliographique sur les composés organiques volatils..... | 117 |
| IV.1.1 Généralités..... | 117 |
| IV.1.2 Techniques de réduction des émissions de COV..... | 120 |
| IV.1.2.a Oxydation ou incinération..... | 121 |
| IV.1.2.b Oxydation thermique..... | 122 |
| IV.1.2.c. Oxydation catalytique..... | 123 |
| IV.2.Oxydation du toluène..... | 126 |
| IV.2.1.Conditions opératoires de l'oxydation du toluène..... | 126 |
| IV.2.2.Préparation du mélange toluène + air..... | 127 |
| IV.2.3.Réaction catalytique..... | 127 |
| IV.2.4.Analyse des gaz..... | 128 |
| IV.2.5.Test catalytique d'oxydation du toluène..... | 129 |
| IV.3. Etude des performances catalytiques des matériaux préparés et calcinés à 400°C dans la réaction d'oxydation du toluène..... | 131 |

| | |
|--|-----|
| IV.3.1. Oxydation du toluène sur les matériaux Au/Ce-ZrO ₂ (Ce/Zr=0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,9). | 131 |
| IV.3.2. Oxydation du toluène sur les matériaux Au ; Pd ; Au-Pd ; et Pd-Au/ ZrO ₂ . | 132 |
| IV.3.3. Oxydation du toluène sur les matériaux Au ; Pd ; Au-Pd ; et Pd-Au/ Ce-ZrO ₂ (Ce/Zr= 0,4). | 134 |
| IV.3.4. Oxydation du toluène sur les matériaux Co ₃ O ₄ ; Au ; Pd ; Au-Pd et Pd-Au/ Co ₃ O ₄ . | 136 |
| IV.4. Conclusion. | 139 |
| Références. | 141 |
| Conclusion Générale | |

Introduction Générale

Introduction générale

La pollution atmosphérique est un phénomène de plus en plus répandu et préoccupant car le développement permanent de nos civilisations modernes provoque une augmentation des quantités de polluants rejetés. Les Composés Organiques Volatils (COV) font partie de ces polluants atmosphériques. Ils représentent une large gamme de composés organiques aliphatiques, oxygénés, aromatiques ou encore halogénés. Certains de ces composés peuvent avoir une toxicité directe aiguë ou chronique sur la santé. De plus, ils passent facilement à l'état de gaz et sont très réactifs. De ce fait, ils participent à une pollution dite secondaire sous l'effet d'un rayonnement solaire notamment par la production d'ozone troposphérique. Les trois sources majeures de COV sont les industries, les émissions automobiles et les solvants. Depuis plusieurs années, une prise de conscience des autorités a permis l'établissement d'une législation qui évolue vers une réduction des émissions des COV. Dans ce cadre, il est important d'apporter des solutions concrètes et pratiques pour réduire les rejets de COV dans l'atmosphère. L'incinération ou la combustion est une des techniques la plus courante pour éliminer ces produits, néanmoins cette opération exige des températures assez élevées proches de 800 °C pour assurer une combustion complète et exige donc des consommations d'énergie assez coûteuses. L'oxydation catalytique, quant à elle, fait intervenir des températures de destruction beaucoup plus faibles (entre 200 et 500 °C) [1, 2] entraînant ainsi des économies d'énergie et l'absence de NO_x en tant que sous produits (en effet à faible température il n'y a pas de formation de NO_x contrairement à l'incinération thermique qui se réalise à haute température). Enfin, elle permet le traitement de faibles concentrations en COV (entre 100 et 2000 ppm).

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont généralement plus performants que les oxydes de métaux de transitions dans la destruction des COV [3-5] ; 75% des catalyseurs utilisés sont à base de métaux nobles principalement le platine et le palladium [6]; ils sont très actifs à basse température et très sélectifs en CO₂ et H₂O ; Il faut cependant noter que le platine n'est pas toujours le catalyseur approprié pour l'oxydation totale des COV car il est moins stable thermiquement par rapport au palladium. [7]. Outre sa grande stabilité, le palladium est moins cher que le platine. De nombreuses études ont montré que l'ajout d'un deuxième métal modifie l'activité catalytique du palladium. Or depuis la découverte par Haruta et coll [8] des propriétés de l'or à oxyder le CO à températures sub-ambiantes, on le considère comme ayant le plus fort potentiel parmi les métaux nobles dans les réactions d'oxydation. Ainsi beaucoup d'études sur l'oxydation totale des hydrocarbures ont été publiées [9-12]. Le point crucial pour la production de catalyseurs performants à l'or est

Introduction générale

l'obtention de nanoparticules très bien dispersées. L'association du palladium et de l'or pour des catalyseurs bimétalliques peut donc être particulièrement intéressante pour l'oxydation des COV.

De nombreux auteurs se sont attelés à évaluer l'importance du support sur les performances des catalyseurs à base de métal noble dans l'oxydation totale des COV [12-18]. Le rôle principal du support est de stabiliser et de disperser les nanoparticules de métal. Il est à noter que d'autres effets se produisent à l'interface métal – support. Ils ont pour résultat des modifications importantes des propriétés catalytiques et physicochimiques du métal mais aussi de celles du support. Les principaux avantages des supports poreux par rapport aux supports massifs sont leur très grande surface spécifique qui conduit à une dispersion accrue des sites actifs, des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité de taille ou de forme à la réaction.

L'objectif de cette thèse est donc l'étude de l'oxydation catalytique d'un COV modèle le toluène (COV souvent rencontré dans les émissions industrielles et possède un important pouvoir de création d'ozone photochimique) en présence de catalyseurs à base de Au et/ou de Pd supportés sur oxydes mésoporeux Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0 ; 0,1 ; 0,4 et 0,9) et Co₃O₄. Notons que l'utilisation des oxydes mésoporeux permet d'allier d'une part les propriétés spécifiques de chacun des oxydes et d'autre part les avantages d'une mésostructure.

Ce mémoire se divise en quatre chapitres. Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique sur les composés organiques volatils et la catalyse par l'or. Le deuxième chapitre concerne la préparation et la caractérisation des oxydes mésoporeux Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0; 0,1; 0,4 et 0,9) et Co₃O₄; les différentes techniques expérimentales sont décrites dans ce chapitre. Le troisième chapitre est consacré à la préparation et la caractérisation des catalyseurs à base de Au et /ou de Pd supportés sur les oxydes mésoporeux Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0 ; 0,1 : 0,4 et 0,9) et Co₃O₄. Le quatrième chapitre concerne l'oxydation du toluène en phase gazeuse sur les catalyseurs à base de Au et /ou de Pd supportés les oxydes mésoporeux Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0; 0,1; 0,4 et 0,9) et Co₃O₄.

References

- [1] J. J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2165.
- [2] S. S. T. Bastos, S.A.C. Carabineiro, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, J.J. Delgado, J.L. Figueiredo, *Cata. Today.* 180 (2012) 148.
- [3] A. K. Sinha, K. Suzuki, M. Takahara, H. Azuma, T. Nonaka, K. Fukumoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 2891.
- [4] C. F. Cullis, B. M. Willatt, *J. Catal.* 83 (1983) 267.
- [5] I. Mochida, S. Hayata, A. Kato, T. Seiyama, *J. Catal.* 23 (1971) 31.
- [6] R. K. Sharma, B. Zhou, S. Tong, k. T. Chuang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 4310.
- [7] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Verkyos, *Appl. Therm. Eng.* 18 (1998) 1005.
- [8] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chemis. Let.* (1987) 405.
- [9] S. Minico, S. Scire , C. Crisafulli , S. Galvagno, *Appl. Cata. B: Envir.* 34 (2001) 277
- [10] S. Minico, S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, *Appl. Cata. B:E .* 28 (2000) 245.
- [11] M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola, *Appl. Catalysis A: G.* 234 (2002) 65.
- [12] Q. Ye, J. Zhao, F. Huo, D. Wang, S. Cheng, T. Kang, H. Dai, *Micro. Meso. Mat.* 172 (2013) 20.
- [13] H. L . Tidahy, M. Hosseni, S. Siffert, R. Cousin, J.-F Lamonier, A. Aboukaïs, B.-L. Su, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Catal. Today.* 137 (2008) 335.
- [14] M. Hosseini, S. Siffert, H. L. Tidahy , R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukais, A. Vantomme, M. Roussel, B.-L. Su, *Catal. Today.* 122 (2007) 391.
- [15] H. L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier, R. Cousin, E. A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, B. L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal. B.* 70 (2007) 391.
- [16] H. L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, *Catal. Today.* 119 (2007) 317.

Introduction générale

[17] H. L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier, E. A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, Z.-Y. Yuan, A. Vantomme, B.-L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, T. B. N'Guyen, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal. A*. 310 (2006) 61.

[18] F. Vindigni, M. Manzoli, T. Tabakova, V. Idakiev, F. Boccuziaand, A. Chiorino, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 15 (2013) 13400.

Chapitre 1

Etude Bibliographiques

I.1. Introduction

L'or est de tous les métaux, celui qui a attiré le premier l'attention de l'homme par son éclat et son inaltérabilité. Il était considéré comme le plus parfait, comme le roi des métaux. Les alchimistes le comparaient au soleil et tous leurs efforts tendaient à transformer les autres métaux en or. Néanmoins l'or a longtemps été considéré comme un composé catalytiquement inerte du fait que les surfaces des cristaux massifs chimisorbent difficilement la plupart des molécules. Cependant, au cours de cette dernière décennie et principalement grâce aux travaux pionniers de M. Haruta, les nanoparticules d'or (de taille inférieure à 5 nm) ont commencé à intéresser les chercheurs pour leurs propriétés catalytiques uniques. Ainsi, les particules d'or supportées sur oxyde ont démontré leur aptitude à catalyser différents types de réactions telles que l'oxydation du monoxyde de carbone [1], la réduction du monoxyde d'azote [2], la réaction de déplacement du gaz par l'eau (water gas shift) [3] ou encore l'hydrogénation sélective du butadiène [4]. Le point clé dans la plupart des réactions est l'obtention de nanoparticules d'or finement dispersées sur le support (quelques nanomètres).

I.2. Propriétés chimiques et physiques de l'or

La configuration atomique de l'or ($Z=79$) est $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$. Il est placé dans le groupe 11 (IB) après l'argent et entre le platine (groupe 10) et le mercure (groupe 12) dans le tableau Périodique. L'or est un solide jaune, son éclat est hautement métallique. Il est très ductile (diamètre minimum de fil 10-5 cm), très malléable (épaisseur minimum de feuille 10-5 mm) et il a un grand pouvoir réflecteur. Quelques propriétés physiques sont présentées dans le tableau suivant (**Tableau I.1**).

Tableau I-1. Récapitulatif des propriétés de l'or [5]

| Au | |
|--|--|
| Masse atomique | 196,97 |
| Numéro atomique | 79 |
| Configuration électronique | [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ |
| Point de fusion en °C | 1063 |
| Point d'ébullition | 2808 |
| Structure cristalline | CFC |
| Paramètre de maille (nm) | 0,408 |
| Rayon métallique (nm) | 0,14420 |
| Densité en g.cm ⁻³ | 19,32 |
| Conductivité thermique W m ⁻¹ K ⁻¹ | 310 |
| Résistivité électrique en μΩ.m à 20 °C | 0,22 |
| Module de Youngs en GPa | 79 |
| Dureté | 2,5 |
| Enthalpie de sublimation (KJ mol ⁻¹) | 343 ± 11 |
| Première énergie d'ionisation (KJ mol ⁻¹) | 890 |

La structure cristalline de l'or est cubique à faces centrées (CFC) et c'est elle qui contribue à sa ductilité très élevée.

L'or est le métal le plus électronégatif. La valeur élevée du potentiel redox du couple Au⁺/Au⁰ (1,691 V) est la conséquence de son affinité électronique plus grande que celle de l'oxygène [6]. Cela explique pourquoi la calcination des précurseurs d'or conduit généralement à la formation d'or métallique Au⁰. La forte électronégativité de l'or permet l'existence de l'anion aurique, c'est aussi pour cette raison que l'or ne réagit pas avec d'autres éléments électronégatifs comme le soufre ou l'oxygène. Il peut se dissoudre dans l'acide chlorhydrique lorsqu'un agent oxydant fort comme l'ion nitrate est présent, pour former de l'acide tétrachloroaurique, H[AuCl₄].

Les propriétés physiques de l'or ne sont pas les mêmes lorsqu'il est à l'état massique ou dispersé sous forme de nanoparticules. La température de Tamman, (température à laquelle les atomes de surface commencent à être mobiles) et la température de fusion diminuent

quand la taille des particules d'or diminue [7, 8]. L'or existe principalement sous forme métallique et aux degrés d'oxydation +1 et +3. On observe aussi des états d'oxydation moins communs: -1 dans le cas de CsAu, RbAu, KAu et $(\text{CH}_3)_4\text{NAu}$; +2 dans le cas de $[\text{AuXe}_4](\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$ ou encore +5 dans $[\text{AuF}_6]^-$.

I.3. Préparation des catalyseurs à base d'or

L'obtention de nanoparticules n'est pas une tâche facile à cause de la tendance de l'or métallique à fritter. La préparation de catalyseurs performants nécessite le contrôle de plusieurs paramètres (méthodes de préparations, choix du sel précurseur d'or, La nature du support, traitement thermique, et la compréhension du mode d'interaction entre l'or et le support.

I.3.1. Méthodes de préparation

➤ *Imprégnation*

Cette méthode consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur soit par remplissage des pores du support avec la solution, soit par suspension du support dans une grande quantité de la solution, ensuite évaporée. L'échantillon est séché puis parfois réduit. L'interaction entre le support et le précurseur de la phase active est faible et le support réagit seulement comme la surface mère. Le précurseur d'or le plus utilisé est l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) [9, 10]. Les autres précurseurs d'or utilisés sont le chlorure d'or (AuCl_3) [11], l'acétate d'or ($\text{Au}(\text{OAc})_3$) [12], l'aurocyanure de potassium ($\text{KAu}(\text{CN})_2$) [13, 14], le complexe chlorure d'éthylènediamine d'or ($\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$) [13,15] et le 2-éthylhexanoate d'or ($\text{Au}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3$) [16]. Les préparations par imprégnation permettent d'avoir un taux de dépôt presque total mais conduisent à la formation de grosses particules d'or de 10 à 35 nm possédant en général de faibles activités catalytiques.

➤ *Déposition-précipitation*

Cette méthode de préparation est la méthode la plus utilisée. Elle consiste à faire précipiter le sel du métal sous forme d'hydroxyde sur la surface du support en variant le pH [17]. La surface du support joue le rôle d'agent nucléique en stabilisant le précurseur déposé. Dans ce cas l'or n'est pas enterré dans la structure du support et la phase active bien dispersée reste à la surface du support. Pour les catalyseurs à base d'or, la méthode a été mise au point par Haruta et coll. [18].

Cette méthode peut être appliquée pour des supports qui ont un pH au point de charge nulle (pHPCN) supérieur à 5 comme TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO , Al_2O_3 , Co_3O_4 . Elle est inefficace dans le cas de SiO_2 (pHPCN=2) ou des charbons actifs [19].

- *Déposition-précipitation par ajustement du pH*

En résumé, le support est mis en suspension dans la solution du précurseur d'or. La suspension est maintenue à des températures entre 60 °C et 80 °C et le pH est ajusté à des valeurs entre 7 et 8 par addition goutte à goutte d'une solution de base (par exemple NaOH). Le mélange est ensuite filtré puis lavé avec de l'eau distillée chauffée à 60°C pour éliminer les ions Cl^- et Na^+ . Les solides ainsi obtenus sont ensuite placés à l'étuve à 80°C pendant 24 heures. Enfin ces solides sont soumis à un traitement thermique sous air [20, 21].

Plusieurs paramètres influencent la formation des nanoparticules: l'ajout du support avant ou après l'ajustement du pH de la solution du précurseur ; la valeur du pH ; la température de la solution pendant le contact entre le support et la solution de précurseur ; le temps de contact; la température de calcination ...

Wolf et coll. [22] étudièrent l'influence des paramètres de synthèse sur l'activité des catalyseurs : Au/TiO_2 ; $\text{Au/Co}_3\text{O}_4$; $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$; Au/ZrO_2 et Au/SiO_2 dans l'oxydation totale du monoxyde de carbone. Ces catalyseurs ont été préparés par la méthode déposition-précipitation. Les résultats obtenus montrent que : l'ajustement du pH de la solution de HAuCl_4 avant ou après l'ajout du support n'a pas d'influence significative sur l'activité catalytique. L'utilisation d'autres bases (NH_4OH ou NaOH) au lieu de Na_2CO_3 pour l'ajustement du pH n'a pas non plus d'influence significative. Le changement du temps de maturation de 2 h à 12 h ne conduit à aucun changement au niveau du taux de dépôt de l'or ou de la taille des particules d'or formées. La variation de la température de synthèse entre la température ambiante et 70°C n'améliore que légèrement l'activité catalytique. Par contre la valeur du pH et la température de calcination influencent beaucoup sur l'activité catalytique. Pour les catalyseurs or supportés sur TiO_2 obtenus à différents pH compris entre 5 et 10, l'activité catalytique dans l'oxydation de CO augmente avec l'augmentation du pH entre 5 et 8 puis atteint un maximum entre 8 et 9. Le taux de dépôt est maximum à pH inférieur à 8 (environ 60%) et baisse aux pH supérieurs à 8.

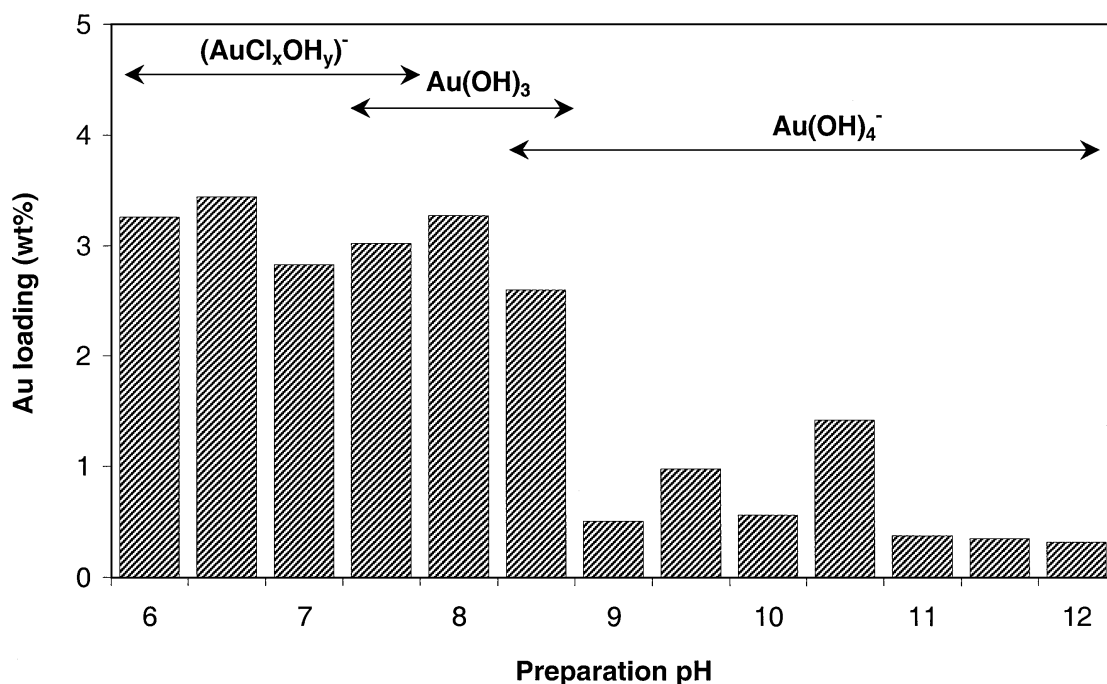


Figure.I.1 : Teneur en or des catalyseurs Au/Al₂O₃ préparés par la méthode DP par Na₂CO₃ en fonction du pH de déposition [23].

Les particules d'or formées à pH 8 ont des tailles comprises entre 2 et 5 nm alors que le catalyseur préparé à pH 5 est constitué de particules d'or ayant une taille moyenne de 13 nm (observées par MET et/ou DRX). Cette influence du pH de synthèse est également observée sur les catalyseurs supportés sur ZrO₂ et Al₂O₃. De façon générale, le taux de dépôt diminue lorsque le pH augmente (**Figure.I.1**). Toutefois, les résultats divergent à pH acide. Tsubota et coll. et Moreau et coll. font état d'un dépôt optimum à pH voisin de 6 dans le cas de Au/TiO₂ P25 [24, 25]. Le taux de dépôt de l'or ne dépasse généralement pas 60%, sauf dans le cas de faibles teneurs en or (1%) dans l'étude de Moreau et coll. [25]. Quant à la taille des particules, lorsque le pH est inférieur à 6, de grosses particules d'or (10-20 nm) sont formées. Entre pH 6 et 10, il est possible d'obtenir de petites particules d'or (3-4 nm). Le pH optimal se trouve entre 7 et 8 et correspond au meilleur compromis entre le taux de dépôt et la taille des particules d'or.

Le dépôt d'or pourrait résulter de la réaction d'hydroxychlorures d'or avec des espèces neutres de la surface du support TiO₂ (TiOH), aboutissant à la formation de complexe de surface, tels que Ti[OAu(OH)₃]⁻ [26] :



Moreau et coll. [25] ont également étudié le mécanisme de cette préparation et proposent deux schémas, selon le pH de dépôt et par conséquent la charge de l'oxyde de titane. Dans la zone de pH (4,5-6,3) la surface de TiO_2 est chargée positivement et peuplée par des groupements hydroxyles protonés (H_2O^+). Ils ont supposé que l'adsorption de l'or se fait d'une manière électrostatique, chaque anion $AuCl_x(OH)^{4-x}$ (avec $x = 1-4$) peut être attiré par un centre positif, mais d'autres formulations impliquant deux ou plusieurs centres sont possibles (**figure I.2**).

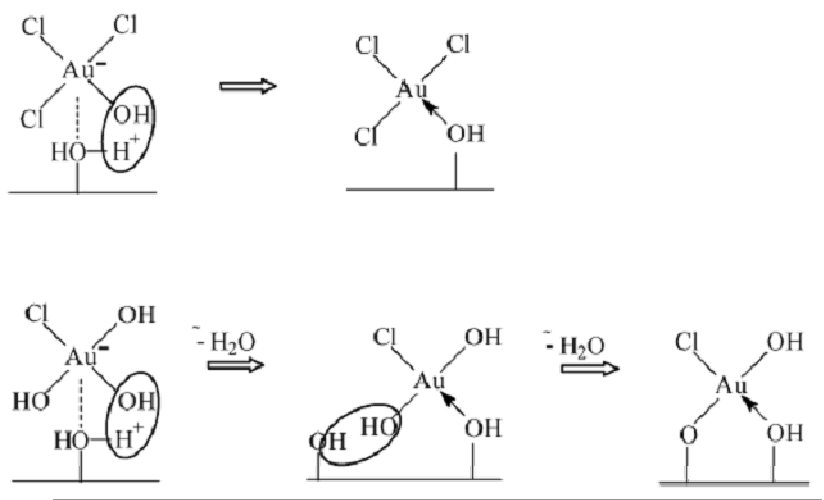


Figure I.2. Schéma du mécanisme de la méthode DP lorsque la surface de TiO_2 est chargée Positivement.

Pour des valeurs de pH supérieures à 6, la surface de l'oxyde de titane est chargée négativement en raison de la déprotonation des hydroxyles de surface. De plus, ils ont supposé que l'espèce dominante dans la solution est probablement des anions $[AuCl(OH)_3]^-$ et/ou $Au(OH)_4^-$. L'attraction électrostatique n'est donc pas possible, d'où la nécessité d'un autre mécanisme. En effet, une espèce neutre $Au(OH)_3$ existe en équilibre avec les anions et interagit avec la surface du support comme indiqué dans la figure I.3.

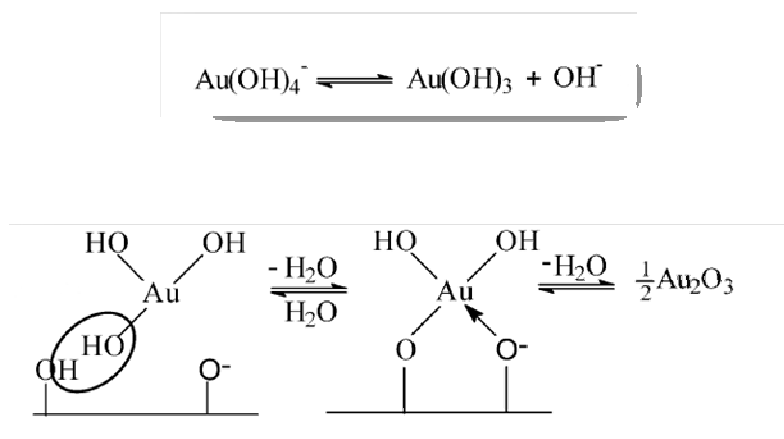


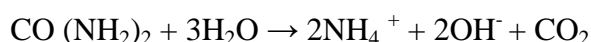
Figure I-3. Schéma du mécanisme de la méthode DP lorsque la surface de TiO_2 est chargée négativement.

Quant à l'influence de la température de calcination, les catalyseurs calcinés à 200°C montrent des activités catalytiques plus importantes que les catalyseurs non calcinés ou calcinés à température plus élevée (300 , 400 ou 500°C). La caractérisation par DRX d'une série de catalyseurs Au/TiO_2 montre que la taille des particules d'or augmente avec la température de calcination entre 200°C et 500°C .

Bien que cette méthode produit des particules ayant une taille inférieure à 3 nm , mais des problèmes comme la reproductibilité ou la perte d'or dans la méthode classique, c'est-à-dire en utilisant NaOH ou Na_2CO_3 comme précipitant sont souvent rapportées.

- *Précipitation-déposition à l'urée ou dépôt précipitation homogène (DPH)*

Cette technique a été développée par Zanella et coll. [27]. 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, ne se déroulant qu'au-dessus de 60°C :



Cette méthode qui se voulait probablement être une variante de la précipitation-déposition à la soude a en réalité un tout autre mécanisme. En effet, une première différence est que la précipitation-déposition à la soude nécessite 1 h à $70\text{-}80^\circ\text{C}$, alors que pour la précipitation-déposition à l'urée 4 h sont nécessaires pour obtenir des particules de petites tailles. D'autres

différences existent : alors que la DP NaOH ne permet que des charges de 3% en masse de Au sur TiO₂, une charge de 8% est possible avec la DP à l'urée.

Les processus de cette méthode ont également été étudiés par Zanella et coll [28]. Premièrement, ils observent que le dépôt de l'or est quantitatif durant la première heure, alors que le pH est encore acide (environ 3). Deuxièmement, le précipité est orange, alors que le Au/TiO₂ obtenu par précipitation-déposition à la soude est violet. La composition chimique du précipité orange obtenue par analyse élémentaire est AuN_{2,2}O_{1,2}C_{0,9}H_{4,2}Cl_{0,1}. La nature du précipité n'a pas été déterminée mais il faut noter que le rapport N:O:C:H est proche de celui de l'urée 2:1:1:4. Les auteurs proposent que des espèces anioniques chloro-hydroxo-or présentes en solution à pH 3 réagissent avec la surface chargée positivement de l'oxyde de titane et servent de centre de nucléation au précipité orange. Enfin, un phénomène de peptidisation ou de redispersion de l'or supporté expliquerait que la taille des particules d'or diminue avec le temps (**Figure I.4**).

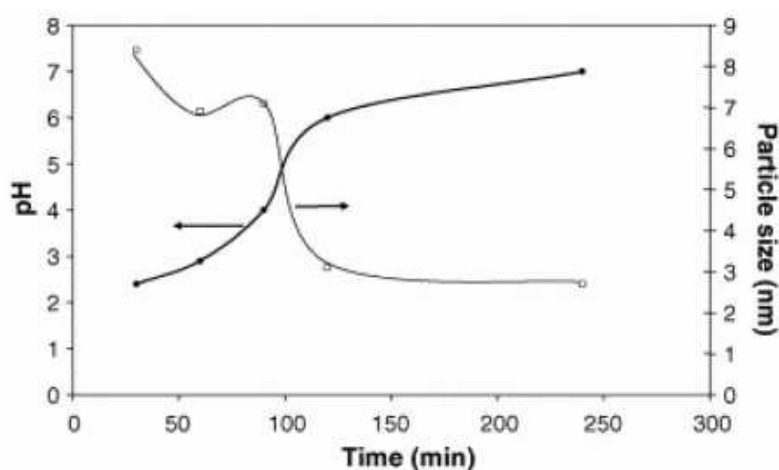


Figure I.4: Evolution de la taille des particules par DPU [28].

➤ *Coprécipitation*

Cette méthode a été initiée par Haruta et coll. [1, 23] elle consiste à faire coprecipiter le mélange des précurseurs d'or-support par l'action d'un agent de précipitation. Le précipité est récupéré, lavé, séché et prétraité thermiquement. Le précurseur d'or le plus utilisé est l'acide tétrachloroaurique (HAuCl₄). Les précurseurs du support sont souvent des nitrates. Le carbonate d'ammonium ((NH₄)₂CO₃) ou le bicarbonate d'ammonium (NH₄HCO₃) sont souvent utilisés comme agents de précipitation. Ces derniers se décomposent facilement en NH₃ et CO₂ lors du prétraitement thermique. Le carbonate de sodium (Na₂CO₃) est aussi

couramment utilisé, bien que les ions Na^+ , tout comme les ions Cl^- lors de l'utilisation de précurseurs chlorés, soient connus comme des poisons pour les catalyseurs [29]. Après calcination, la taille des particules d'or obtenues est souvent inférieure à 10 nm. Cette méthode est simple mais une partie de l'or peut ne pas être directement accessible aux réactifs [30]. De plus, cette méthode n'est efficace que pour un certain nombre de supports oxyde. Les vitesses respectives de précipitation du précurseur d'or et du précurseur d'oxyde métallique ainsi que leur affinité réciproques sont des paramètres clés qui déterminent la taille des particules d'or obtenues [31].

➤ *Adsorption ionique*

• *Adsorption cationique*

Dans ce cas, le support est mis en contact avec la solution du précurseur d'or. Le précurseur d'or, s'il est sous forme d'un complexe chargé positivement, peut interagir avec les groupements chargés négativement à la surface du support et s'adsorber. Le pH de la solution doit pour cela être supérieur au pHPCN du support. C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolites [32], dans laquelle les protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active.

Le complexe l'éthylènediamine d'or ($[\text{Au}(\text{H}_2\text{N}-\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]^{3+}$) est utilisé pour l'échange cationique [33] alors que $[\text{AuCl}_4]^-$ est utilisé pour l'échange anionique [34]. Cette méthode est cependant peu utilisée.

• *Adsorption anionique*

Cette méthode est analogue à l'adsorption cationique. Cette fois ci, le précurseur d'or sous la forme d'un complexe chargé négativement peut interagir avec les groupements chargés positivement à la surface du support. Le pH de la solution doit pour cela être inférieur au pHPCN du support. Au final, le solide est séparé de la solution, lavé et séché avant traitement thermique.

Il existe d'autres méthodes, moins utilisées pour produire des catalyseurs à base d'or. Ces méthodes sont :

➤ *Voie colloïdale*

Cette méthode consiste à déposer sur le support des particules d'or préformées et stabilisées sous forme d'une suspension colloïdale. Généralement, les colloïdes d'or sont

préparés par réduction d'un précurseur d'or en solution en présence d'un stabilisant pour protéger les particules d'or formées. Le stabilisant peut être un polymère comme le polyvinylpyrrolidone (PVP) ou un hydrocarbure aminé à longue chaîne comme le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)... Le réducteur peut être l'hydrogène gazeux, le tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) [35]...

➤ *Echange ionique*

C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolites [32], dans laquelle les protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active. Le complexe éthylène diamine d'or $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ est utilisé pour l'échange cationique [33] alors que $[\text{AuCl}_4]^-$ est utilisé pour l'échange anionique [34]. Cette méthode est cependant peu utilisée.

➤ *Déposition à partir de la phase vapeur (CVD) ou liquide et greffage*

Ces méthodes sont quasiment similaires et elles diffèrent seulement par l'utilisation du solvant. Dans la déposition par la phase vapeur, un flux d'un composé volatil d'or est transporté par un gaz inerte à la surface du support, suivi par une réaction chimique de transformation du précurseur en espèces actives. Les composés volatils utilisés pour les sels précurseurs sont la β -cétone diméthyl d'or [36] et l'acétylacétonate d'or [37-39]. La déposition dans la phase liquide est proposée par Neri et coll. [40]. La solution du précurseur est déposée avec une micropipette sur un film d'alumine puis suivie d'une évaporation sous flux d'ammoniaque et d'hélium. Pour le greffage, le complexe d'or en solution réagit avec la surface du support en donnant les espèces convertibles en espèces actives. Kozlov et coll [41]. ont greffé les composés $\text{Au}(\text{PPh})_3\text{NO}_3$ par échange ionique entre les clusters Au-PPh et les groupes OH du support. D'autres composés sont utilisés tels que $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ [42] ou $\text{Au}_9[(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ [43, 44].

➤ *Dépôt photochimique*

Caballero et coll. ont étudié la photoréduction pour préparer des catalyseurs 4% poids Au/TiO₂. Pour la préparation, 10 mL d'une solution de HAuCl_4 (0,447 M) sont ajoutés à 300 ml d'une solution colloïdale de TiO₂ (0,9 M). Le mélange est purgé à l'argon avant être irradié par une lampe UV. Les caractérisations par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ont démontré que la disparition de la distance correspondant à la liaison Au-Cl, n'est pas simultanée à la formation d'or métallique (liaison Au-Au) qui n'est observée

qu'après 2,5 h d'irradiation. A ce moment, les auteurs ont confirmé la présence de très petites particules colloïdales d'or (10 Å) [45].

➤ ***Relaxation thermique***

Cette méthode a été proposée par Sayo et coll. [46]. Le composé d'or utilisé dans cette technique est synthétisé par déposition en phase vapeur de l'or sur l'oligomère nylon-11. Puis ce composé est dissout dans CH_2Cl_2 afin d'obtenir un colloïde d'or mélangé avec le support. Le catalyseur final est obtenu par traitement thermique sous vide, suivi d'un traitement sous air.

➤ ***Réduction in situ***

La méthode proposée par Mallick et coll. [47] dérive de la déposition précipitation, mais au cours de la précipitation, différents agents réducteurs sont ajoutés afin d'obtenir de l'or métallique avant le traitement thermique. Les agents réducteurs utilisés sont NaBH_4 , l'hydrazine, le formaldéhyde ou l'éthanol [48].

➤ ***Voie Sol – Gel***

Cette méthode a été utilisée par Seker et coll. [49,50].pour la préparation de catalyseurs à base d'or supportés sur alumine. Le précurseur d'aluminium (aluminium tri-sec-butoxide) est mélangé dans une solution eau - éthanol. Le précurseur d'or (acétate d'or) est ajouté après la formation du sol d'alumine. Le gel formé est séché et traité thermiquement afin d'obtenir le catalyseur final.

➤ ***Préparation par spray en solution ou en suspension***

La méthode en solution a été développée par Fan et coll. [51]. La solution aqueuse des deux précurseurs d'or et du support est atomisée dans un système ultrasonique dans un réacteur chauffé sous air. La poudre formée est récupérée par filtration.

➤ ***Combustion d'une solution d'or***

Cette méthode a été proposée par Bera et coll [52]. La solution aqueuse du précurseur d'or et de précurseur du support est mélangée avec de l'essence oxalyldihydrazide puis placée dans un four à 350°C pour la faire bouillir. La solution est enflammée pour donner le produit de combustion, qui constitue le catalyseur.

➤ *Déposition par impulsion laser*

Cette méthode a été proposée par Guzzi et coll [53]. Elle consiste à déposer de l'or sur le support sous vide et sous faisceau laser afin d'évaporer la solution et avoir une déposition uniforme de l'or.

➤ *Co - bombardement*

Le précurseur d'or et le support sont simultanément introduits sous forme de pulses dans une atmosphère oxygénée sur un substrat en formant des couches minces. Les couches sont traitées ensuite thermiquement pour obtenir le catalyseur final [29].

Parmi les différentes méthodologies rapportées pour la synthèse des nanoparticules d'or supportées, celles de la déposition – précipitation, coprécipitation et déposition en phase vapeur produisent des catalyseurs avec une taille de particules < 5 nm par contre l'imprégnation conduit à la formation des particules de taille supérieure à 10 nm.

Tableau.I.2: Techniques de préparations de catalyseurs à nanoparticules d'or [54]

| Catégories | Techniques de préparation | Supports | Références |
|--|--|---|-------------|
| Préparation de précurseurs mixtes | Coprécipitation | Be(OH) ₂ , TiO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , NiO, ZnO, In ₂ O ₃ , SnO ₂ | [1, 55, 56] |
| | Alliage amorphe | ZrO ₂ | [57] |
| d'or et du métal composant le support | Copulvérisation (<i>Cosputtering</i>) en présence de O ₂ | Co ₃ O ₄ | [58] |
| | Précipitation-déposition (HAuCl ₄ en solution aqueuse) | Mg(OH) ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , NiO, ZnO, ZrO ₂ , CeO ₂ , Ti-SiO ₂ | [59] |
| Forte Interaction entre le précurseur d'or et le support | Greffage en phase liquide (complexe organo-aurique en solvant organique) | TiO ₂ , MnO _x , Fe ₂ O ₃ | [59, 60] |
| | Greffage en phase gazeuse (complexe organo-aurique) | Tout type, incluant SiO ₂ , Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , et charbon actif | [61,36] |
| Mélange d'or colloïdal avec le support | | TiO ₂ , charbon actif | [62] |
| Catalyseurs modèles sur supports monocristaux | Déposition sous vide (à basses températures) | MgO, SiO ₂ , TiO ₂ | [63, 64] |

En plus de l'importance du choix de la méthode de préparation, le choix du support semble être très important pour la préparation des nanoparticules d'or supportées.

I.3.2. Nature du support

De nombreux supports ont été testés pour la catalyse par l'or ; il existe deux catégories : Supports réductibles et irréductibles.

De manière générale, les supports réductibles (tels que TiO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4) donnent des catalyseurs plus actifs que les supports irréductibles (tels que SiO_2 , Al_2O_3). De nombreuses études ont mis en évidence que l'activité catalytique des solides à base d'or dépend fortement de l'interaction entre les particules d'or et le support. A rajouter l'influence de l'interaction entre les particules d'or et le support

Les interactions peuvent être classées comme interaction faible (WMSI), moyenne (MMSI) ou forte (SMSI). Les métaux supportés sur les oxydes non réductibles (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO etc.) et sur carbone ou graphite ont des interactions faibles Les métaux supportés sur les zéolites subissent des interactions moyennes. Les métaux supportés sur les oxydes réductibles (surtout TiO_2) montrent des interactions fortes [65].

Radnik et coll. [66] ont fait une étude XPS de l'or supporté sur titane. Ils trouvent un déplacement de l'énergie de liaison vers des valeurs plus basses qu'ils attribuent à un transfert d'électrons du support vers les particules d'or qui se chargent négativement. C'est un phénomène bien connu dû aux interactions métal – support fortes (effet SMSI).

Haruta [67] suggère que la raison de la grande stabilité thermique des catalyseurs à base d'or jusqu'à 300°C supportés sur titane est le contact épitaxial entre les nanoparticules et le support. Le contact se fait entre la face la plus dense de l'or (111) et la face (110) de l' α - Fe_2O_3 , (111) de Co_3O_4 , (112) de l'anatase et (110) du rutile (TiO_2). L'étude MET a révélé que des nanoparticules d'or inférieures à 2 nm ont un angle de contact avec le support inférieur à 90° et une morphologie hémisphérique. Les particules supérieures à 5 nm ont un angle de contact supérieur à 90° et une morphologie proche de la sphère.

Patil et coll. ont réalisé la préparation de catalyseurs Au supportés sur MgO , CaO , SrO_2 , BaO , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CuO , ZnO , Y_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 , U_3O_8 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 et Ti_2O_3 . Le taux de dépôt de l'or varie en fonction du support utilisé. Pour une teneur théorique de 8% Au en poids, le taux de dépôt le plus faible est observé pour le support Al_2O_3 (26,3%) et le taux de dépôt maximum est obtenu pour le support U_3O_8 (100%). Pour ce qui est de la taille des particules d'or, le support TiO_2 permet la formation des particules d'or

les plus petites (taille moyenne 2,8 nm). Sur les autres supports, la taille moyenne des particules d'or est de 3,2 nm sur ZrO_2 ; 4,1 nm sur Al_2O_3 ; 4,7 nm sur CaO ; 5,5 nm sur Co_3O_4 ; 6,1 nm sur MnO_2 ; 6,6 nm sur Ga_2O_3 ; 7,5 nm sur MgO ; 11,5 nm sur U_3O_8 ; 11,7 nm sur CuO ; 15,6 nm sur In_2O_3 ; 23,1 nm sur NiO et 24,4 nm pour Tl_2O_3 . [68-70]. Cette différence dans le taux de dépôt et la tailles des particules d'or a été attribuée au potentiel basique et/ou réducteur des supports.

L'influence des sites basiques présents à la surface des supports a été étudiée par D.Yin et coll. [71]. L'or a été déposé à la surface des supports par la méthode déposition-précipitation, la présence des sites basiques favorise la formation des petites particules d'or bien dispersées.

I.4. Espèces actives

Plusieurs études ont été faites pour trouver la nature des sites actifs.

Weiher et coll. ont effectué une étude sur des catalyseurs supportés sur Al_2O_3 , TiO_2 et SiO_2 dans l'oxydation de CO [72]. Avant le test, les catalyseurs sont réduits sous un mélange 5% H_2/He . Les caractérisations par XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ont montré que, quels que soient le support et les conditions réactionnelles, le seul état d'oxydation détecté est l'or métallique (Au^0). Par IR-TF, Dekkers et coll. ont aussi montré que l'or métallique est l'espèce active dans l'oxydation de CO sur Au/TiO_2 [73]. Des résultats similaires sont obtenus par d'autres techniques telles que l'XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) ou l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) sur $Au/Fe(OH)_3$, Au/TiO_2 et Au/ZrO_2 . [74-76]

L'or métallique est également responsable de l'activité catalytique des catalyseurs or dans d'autres types de réaction. Dans la réaction du gaz à l'eau, Tibiletti et coll. ont utilisé l'EXAFS, le XANES ainsi que des calculs théoriques DFT (Density Functional Theory) pour étudier un catalyseur Au/CeO_2-ZrO_2 . Ils montrent que l'or métallique est l'espèce active [77]. Dans l'hydrogénation sélective en phase liquide du cinnamaldéhyde en cinnamylalcohol sur $Au/\gamma-Al_2O_3$, Bus et coll. ont démontré que les sites actifs sont également constitués d'or métallique (Au^0) [78].

D'autres espèces actives ont également été mises en évidence tel que l'or sous forme cationique (Au^{+1} , Au^{+3}) ou encore sous forme d'agrégats chargés positivement ($Au^{\delta+}$). L'oxydation de CO sur des catalyseurs Au/Fe_2O_3 a été étudiée par Minico et coll [79]. Par IR-TF ils ont mis en évidence que les espèces Au^{1+} , qui sont formées juste après contact avec

le mélange CO/O₂, sont plus actives que les espèces Au⁰. Toutefois, ces espèces Au¹⁺ ne sont pas stables et sont réduites en Au⁰ pendant la réaction. Concepción et coll. ont testé des catalyseurs Au/CeO₂ simplement séchés ou réduits dans l'oxydation de CO [80]. Plus le rapport (Au¹⁺+Au³⁺)/Au⁰ est élevé, plus l'activité catalytique est élevée. Cette relation n'est toutefois pas linéaire. Si le catalyseur est prétraité sous hydrogène à 300°C, l'activité catalytique baisse fortement bien qu'aucun frittage des particules d'or ne soit observé. Cette baisse d'activité est attribuée à la disparition totale des espèces Au³⁺. Costello et coll. [81] ont proposé comme site actif un ensemble d'Au⁺-OH⁻ et Au⁰ (**Figure I.5**).

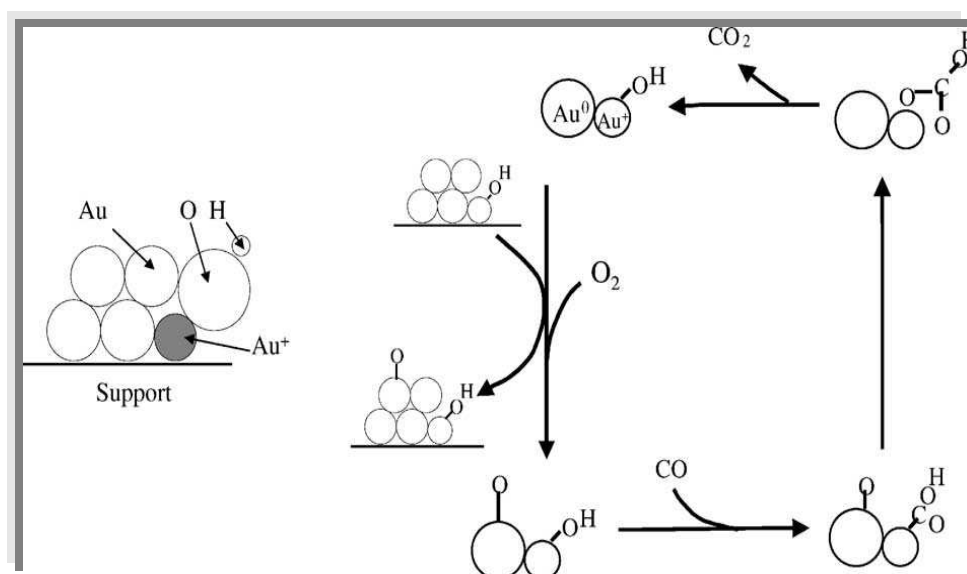


Figure.I.5. sites actifs dans l'oxydation du CO sur Au/TiO₂ proposé par Costello et coll .

Un mélange de Au⁰ et de Au(OH)₃ a été trouvé par Epling et coll. pour les catalyseurs à base d'or supportés sur Fe₂O₃ et Co₃O₄. Finch et coll. [82] ont postulé que l'oxy-hydroxyde de l'or (AuOOH xH₂O) était la phase active. L'existence d'Au⁰, associé à Au^{δ+} situé aux coins et aux arêtes ou de l'oxyde de l'or (Au₂O₃) est aussi fréquemment rapportée [83-85].

Récemment, des travaux sur des catalyseurs Au/zéolithe (mordenite ou Y) ont montré qu'il existe simultanément deux types d'espèces actives dans l'oxydation de CO : des agrégats d'or (<1,5 nm) chargés positivement (Au_n^{δ+}), qui sont responsables de l'activité à basse température (de T ambiante à 300°C) et des nanoparticules d'or (1,5 – 17 nm) responsables de l'activité à température élevée (> 300°C) [86-88].

Pour la réaction du gaz à l'eau, différentes espèces actives sont également proposées. Dans le cas du système Au/Fe₂O₃, Venugopal et Scurrrell suggèrent que l'ensemble particules

métalliques, cations d'or et groupements hydroxyles de la surface est nécessaire pour l'activité du catalyseur [89]. Fu et coll. ont comparé des catalyseurs Au/CeO₂ avant et après traitement par NaCN. Ce traitement permet d'éliminer les particules d'or métallique. Les auteurs ont conclu que les cations d'or en forte interaction avec le support, sous forme Au-O-Ce, sont les sites actifs dans cette réaction [90]. Dans l'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène, réalisée sur Au/ZrO₂, Zhang et coll. ont trouvé que les particules métalliques Au⁰ et les cations Au³⁺ sont actifs [91]. Par contre, les cations Au³⁺ sont beaucoup plus sélectifs pour la formation des butènes notamment le 1-butène ; alors que la coexistence d'espèces Au⁰ et Au³⁺ conduit à une diminution de la sélectivité en butènes au profit d'une hydrogénation plus profonde en butane.

La nature de la phase active a aussi généré un grand intérêt ces dernières années dans le milieu de la chimie quantique. Valden et coll. [92] ont étudié des clusters d'or (1-6 nm) supportés sur titane et leur comportement inhabituel dans l'oxydation du CO. Ils ont déterminé que la sensibilité par rapport à la structure est liée à l'effet de la taille elle-même simulée par des épaisseurs d'îlots d'or différentes. Les îlots contenant deux couches d'atomes d'or ont été trouvés les plus actives en oxydation de CO. Sanchez et coll. [93] ont trouvé que le cluster le plus petit à l'origine de l'activité catalytique de Au/MgO est Au₈. Un transfert électronique de la surface du support vers les clusters d'or a été observé. Une étude de l'activation de l'oxygène sur les clusters d'or a été faite par Salisbury et coll. [94] et Stolcic et coll. [95] Il a été suggéré que l'oxygène agit comme accepteur d'un électron en formant l'ion superoxyde (O₂⁻), quoique les clusters d'or gardent une paire d'électrons. Ces espèces, activées par l'oxygène, peuvent être impliquées dans l'oxydation de CO à basses températures. Le même groupe [96] a étudié l'adsorption de CO et O₂ sur des clusters d'or anioniques et a conclu que la co-adsorption des gaz se fait de façon non compétitive et que le cluster Au₆⁻ est capable d'oxyder CO avec une vitesse 100 fois plus importante que les clusters supportés. La co-adsorption des deux gaz sur les clusters d'or anionique a été étudiée par Hagen et coll. [97] et un complexe intermédiaire Au₂(CO)(O₂)⁻ a été obtenu. Lopez et Norskov [98] en utilisant la méthode de calculs DFT ont donné une explication de l'activité inhabituelle du cluster Au₁₀. Ils ont trouvé que sa structure électronique est très différente de celle des atomes à la surface d'un cristal d'or à cause d'un arrangement structural spécial. Le même type de calcul a été utilisé par Franceschetti et coll [99]. Pour la chimisorption d'oxygène sur des petits clusters d'or négativement chargés. Ils ont trouvé que l'oxygène s'adsorbe sur l'or de façon dissociative en formant les ponts O-Au-O. Kimble et coll. [100]

ont trouvé que l'addition de CO à l'espèce oxydée d'or (AuO^- et AuO_3^-) a un effet promoteur pour l'oxydation de CO.

I.5. Domaines d'applications

L'or a longtemps été considéré comme un composé catalytiquement inerte du fait que les surfaces des cristaux massifs chimisorbent difficilement la plupart des molécules. Cependant, au cours de cette dernière décennie, et principalement grâce aux travaux pionniers de M. Haruta, les nanoparticules d'or (de taille inférieure à 5 nm) ont commencé à intéresser les chercheurs pour leurs propriétés catalytiques uniques. Ainsi, les particules d'or supportées sur oxyde ont démontré leur aptitude à catalyser différents types de réactions telles que l'oxydation du monoxyde de carbone, l'oxydation des composés organiques volatils, la réduction du monoxyde d'azote, la réaction de déplacement du gaz par l'eau (water gas shift) ou encore l'hydrogénation sélective du butadiène.

a. Oxydation de CO

En dépit de l'apparente simplicité de cette réaction, son mécanisme sur les catalyseurs à l'or reste non élucidé. Toutefois, l'existence du couple nanoparticule d'or-support oxyde semble être un pré-requis pour que la réaction puisse avoir lieu. S'il est certain que CO peut s'adsorber sur les sites de basse coordination des particules d'or, en revanche, ni l'expérience, ni les calculs ne permettent d'affirmer que le dioxygène peut s'adsorber ou se dissocier sur ces particules. Trois types de mécanismes sont proposés dans la bibliographie :

Boccuzzi et coll. [75,101] ont proposé un mécanisme en quatre étapes pour les catalyseurs Au/ZnO et Au/TiO₂ en supposant que les sites actifs sont les particules d'or métallique. Le mécanisme inclut l'adsorption de CO sur l'or, suivie par l'adsorption d'oxygène sur le support sur le périmètre des particules d'or, la formation d'espèces carbonées sur le support et leur décomposition en CO₂. Ce mécanisme a été modifié plus tard par Haruta et coll. [102] qui ont supposé que les sites actifs sont Au(0) et Au^{δ+} situés à l'interface Au-TiO₂. Le mécanisme est présenté schématiquement sur la figure I.6.

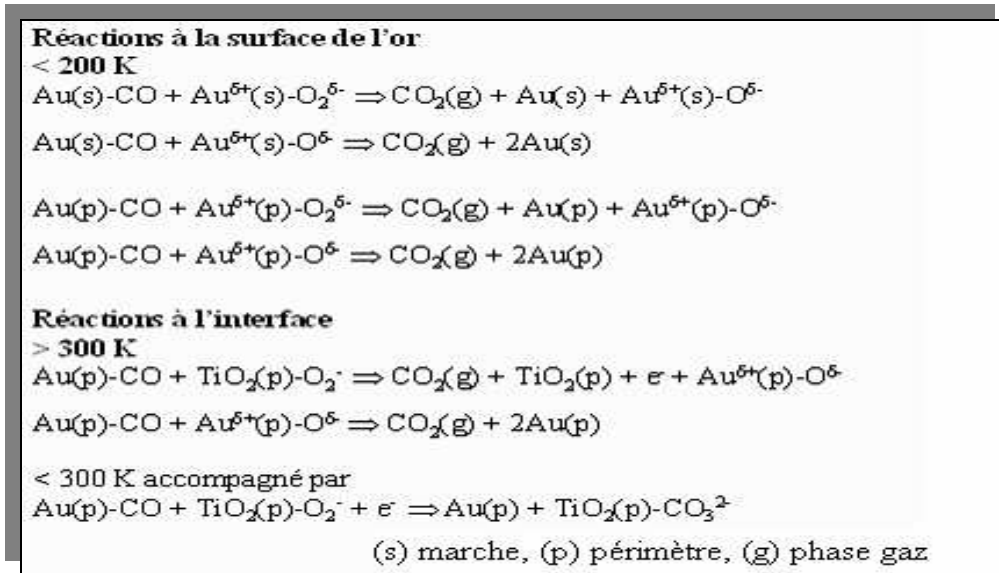


Figure I.6. Mécanisme d'oxydation de CO sur Au/TiO₂ proposé par Haruta

Un mécanisme qui inclut également l'or métallique et Au (III) comme sites actifs a été proposé par Bond et Thompson [103] (**Figure I.7**). Le CO est d'abord adsorbé sur un atome d'or en coordination basse et un groupe OH du support se déplace vers Au(III) en formant un groupe carboxylique et une lacune anionique, celle-ci est remplie par l'oxygène sous la forme d'O₂⁻. Cet ion (O₂⁻) va oxyder le groupe carboxylique en formant CO₂ et un groupe OH₂⁻ à la surface. Ce groupe (OH₂⁻) réagit à nouveau avec CO donnant du CO₂ et deux groupes OH à la surface.

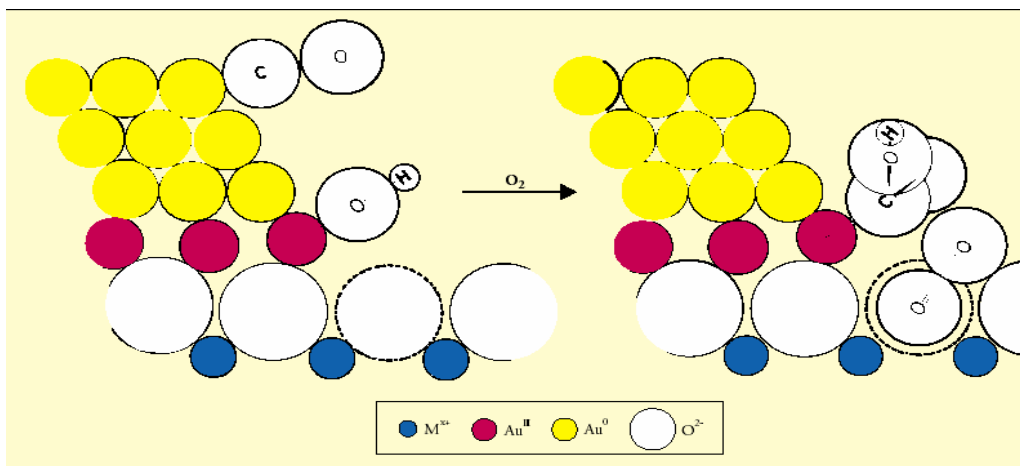


Figure.I.7. Mécanisme d'oxydation du CO proposé par Bond –Thompson

Costello et coll. [81,104] ont proposé un mécanisme d'oxydation de CO sur Au/Al₂O₃ en considérant Au⁺-OH et Au(0) comme les sites actifs (**Figure I.5**). La réaction procède par insertion du CO adsorbé dans la liaison Au⁺-OH en formant un hydroxycarbonyle. La réaction peut passer soit par l'oxydation de ce groupe en bicarbonate, suivie par sa décomposition en CO₂ et Au⁺-OH, soit par décarboxylation de l'hydroxycarbonyle en CO₂ et Au-H, qui est oxydé plus tard par l'oxygène en Au⁺-OH. Le rôle de Au(0) dans ce mécanisme est d'activer l'oxygène, alors que Au(I) est le site de transformation de CO en CO₂ (**Figure I.5**).

Un rappel bibliographique détaillé concernant l'oxydation des composés organique volatils sur des catalyseurs à base d'or est développé au chapitre IV dans la mesure où nous allons nous-mêmes nous y intéresser à ce type de réaction.

b. Autres réactions

Li et coll. [105] ont montré l'activité photocatalytique de Au/TiO₂ pour la dégradation du bleu de méthylène et les changements des propriétés de recombinaison, de séparation, de piégeage et de transfert de charge en présence d'or.

La Synthèse photocatalytique utilisant la lumière visible est un processus chimique souhaitable en raison de sa capacité à utiliser la lumière du soleil. Nanoparticules d'or supportées (Au-NPs) ont été jugés photocatalytiquement efficaces et les effets du support ont été identifiés, notamment CeO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, et la zéolithe Y. En particulier Au/CeO₂ qui a présenté une importante activité catalytique dans la réduction des nitro-aromatiques en composés azoïques, l'hydrogénation des azobenzene en hydroazobenzene, réduction des cétones en alcools, et la désoxygénation des époxydes en alcènes, à température ambiante, sous irradiation de lumière visible (ou lumière du soleil simulée) [106].

Bamwenda et coll. [107] ont comparé la capacité photo catalytique des catalyseurs à base d'or et de platine supportés sur titane pour la production d'hydrogène à partir d'éthanol. Il a été prouvé que l'or est impliqué dans l'attraction et le piégeage des photoélectrons générés, dans la réduction des électrons, la formation et la désorption d'hydrogène.

Lee et Schwank [15] ont été les premiers à mener une étude IR sur la réduction du monoxyde d'azote par l'hydrogène sur les catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde de magnésium et sur la silice. Les résultats montrent une relation entre la nature du support et la sélectivité en azote. Les catalyseurs sont très actifs pour la réduction de NO en présence d'un

excès d'hydrogène à une température proche de 300°C avec formation d'ammoniac et de protoxyde d'azote.

Obuchi et coll. [108] ont comparé les performances catalytiques de Au/Al₂O₃ mélangé avec Mn₂O₃ à celles de Pt/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ag/Al₂O₃, Pt/ZSM-5 et Cu/ZSM-5 dans les conditions proches des échappements de moteur diesel. Le catalyseur à base d'or est le catalyseur le moins performant à basse température (200-250°C) et possède une forte sélectivité par rapport au N₂O.

Dekkers et coll. [109] ont travaillé sur Au/Al₂O₃ et Au/SiO₂ dopé par des oxydes de différents métaux (Co, La, Ce). Au/SiO₂ s'est montré moins actif que Au/Al₂O₃ à cause de la plus grande taille des particules d'or. La présence des oxydes de métaux a un effet bénéfique sur l'activité de réduction de NO par l'hydrogène et sur la sélectivité par rapport à l'azote. Le même groupe de recherche [109] a suivi le comportement du catalyseur Au/MO_x/Al₂O₃ (M = Mn, Mg, Ce, Li, Co, Rb, Ti) dans la réaction de réduction de N₂O par H₂ ou CO. Tous les catalyseurs sont actifs à basse température et ne contiennent que de l'or métallique postulé comme étant la phase active.

L'une des applications les plus prometteuses est l'utilisation de catalyseurs à base d'or pour la purification de l'hydrogène produit par le méthanol pour les piles à combustibles. En effet, les électrodes ayant le plus d'intérêt dans le domaine, à savoir les électrodes de platine/carbone sur une base polymère (PEFC, Proton Exchange membrane Fuel Cell) sont très sensibles à l'empoisonnement par le CO. La concentration de ce dernier ne peut dépasser 10ppm pour que ces électrodes soient utilisables. Prati et coll. [111] ont montré que des solutions d'or colloïdal étaient capables d'oxyder sélectivement le glucose en acide gluconique. Stabilisées sur charbon actif, ces particules présentent une plus grande résistance à la désactivation que les autres métaux nobles et s'avèrent capables d'oxyder sélectivement en milieu liquide un certain nombre de diols ou de polyols en α -hydroxy (composés d'intérêt pour les industries cosmétique et alimentaire, et pour la chimie des polymères).

H. Wang et coll [112] ont étudiée l'oxydation des alcools en aldéhyde ou cétone correspondant en présence du Au/CuO_{co} et l'oxygène moléculaire sous pression atmosphérique. Quand les volumineux cyclooctanol et cyclododécanol sont oxydés, la conversion et la sélectivité vers la cétone est supérieure à 99%. La méthode de préparation la valeur du pH et la vitesse d'agitation au cours de la méthode co-précipitation ont des effets significatifs sur l'activité du catalyseur par suite d'influencer la structure du support et / ou de l'état électronique et la taille des particules d'or. Le catalyseur préparé par la méthode de co-

précipitation a montrée une activité et sélectivité supérieure à celle des catalyseurs préparés par la méthode de HCHO-réduction et la méthode d'imprégnation.

I.6. Désactivation et Régénération des catalyseurs à base d'or

La perte d'activité en fonction du temps sous flux réactionnel [81, 113-115] est un facteur crucial pouvant contrecarrer le développement industriel de catalyseurs à base d'or. Les mécanismes de désactivation et de régénération font également l'objet de débats. Il a été démontré que des espèces de types carbonates (CO_3^{-2} , HCO_3^-) [114, 116, 117] et formate (HCO_2^-) sont formées durant l'adsorption du CO et sa réaction avec O_2 . Certains mécanismes proposés impliquent des hydroxyles de surface, par exemple pour la formation de formate selon :



Ces espèces sont supposées empoisonner graduellement la périphérie des particules contenant les sites d'activation d' O_2 . En accord avec le mécanisme proposé par Bond, Thompson et Kung (Figure I.7) certains auteurs [81,115] proposent que la désactivation catalytique soit induite par la déshydroxylation et/ou la réduction de $\text{Au}^{\delta+}$, laissant des carbonates fixés sur les sites actifs selon l'équation suivante:

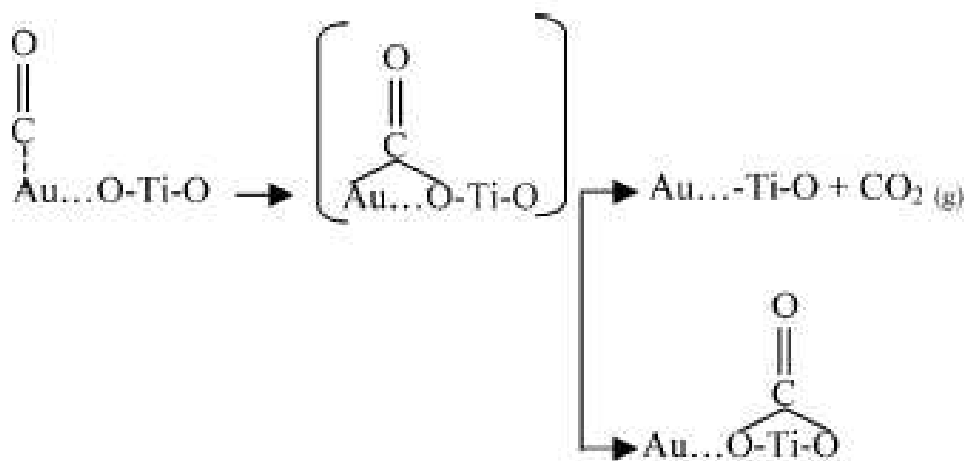


Figure. I.8 : mécanisme proposé par Konova et coll.

L'élimination de ces espèces peut se faire par lavage ou calcination et permet de retrouver l'activité et la sélectivité initiales du catalyseur. En plus de la formation de ces espèces ils existent d'autres raisons de la désactivation des catalyseurs hétérogènes qui sont :

-Le changement de degré d'oxydation du métal actif. Ce type de désactivation est souvent rencontré en milieu oxydant, conduisant à une oxydation superficielle des particules qui sont alors moins actives et/ou sélectives qu'à l'état métallique. Le catalyseur peut retrouver son état d'oxydation initial après une re-réduction.

- L'agglomération des particules (frittage) et une perte de surface active. Cette désactivation est dans la très grande majorité des cas irréversible.

- La lixiviation du métal actif et/ou support. En phase liquide, le catalyseur peut être lixivié sous l'effet d'une attaque acide (pH acide) ou par complexation du métal actif par les réactifs et/ou produits ... Cette désactivation est totalement irréversible.

- Le dépôt de métaux et/ou d'espèces minérales non actifs. Si le milieu réactionnel contient des métaux solubles et/ou des minéraux (sels), le catalyseur peut être désactivé par dépôt de métaux qui peuvent provenir de la corrosion du réacteur pendant la réaction. Ce type de désactivation est rarement décrit dans la bibliographie.

I.7. Catalyseurs bimétalliques

Les catalyseurs bimétalliques ou l'or est l'un des deux métaux ont été largement étudiés. L'ajout d'un deuxième métal apporte généralement une nette amélioration dans l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs à base d'or.

L'oxydation sélective en phase liquide des monoalcools primaires: cinnamyl alcool ($C_6H_5CH=CH-CH_2OH$) ; benzyl alcool ($C_6H_5CH_2OH$) ; 1-octanol ($CH_3(CH_2)_6CH_2OH$) [118] et du D-sorbitol [119] a été réalisée sur catalyseurs monométalliques Au, Pt ou Pd et sur des catalyseurs bimétalliques Au-Pt et Au-Pd supportés sur charbon actif. Dans l'oxydation des alcools primaires, un effet de synergie est observé dans le cas du catalyseur Au-Pd. La présence d'or permet d'améliorer la résistance des catalyseurs Pd/C et Pt/C à la désactivation par l'oxygène.

Toutefois, la stabilité de ces catalyseurs bimétalliques est influencée par certains produits de réaction. Dans l'oxydation de l'octanol, la formation d'acides carboxyliques entraîne une

forte désactivation du catalyseur. Cette désactivation n'est pas due à la lixiviation. L'ajout de NaOH dans ce cas-là permet de prévenir la désactivation. Dans l'oxydation du D-sorbitol, les catalyseurs bimétalliques sont plus actifs et sélectifs que les catalyseurs monométalliques. Les catalyseurs bimétalliques notamment montrent une très bonne stabilité, avec seulement 5% de perte par recyclage pendant plusieurs recyclages.

Des catalyseurs Pt-Au préparés par co-imprégnation sont d'autant plus actifs et sélectifs dans la déshydrogénation du méthyl cyclohexane que la concentration en or augmente. Une méthode d'auto-réduction des complexes de l'or avec l'éthylène diamine, $\text{Au}[(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{3+}$, a été utilisée pour obtenir des particules bimétalliques Au- Pt, Au-Pd et Au-Fe dans les zéolithes HY.

Les catalyseurs bimétallique Au-Ag déposés à la surface d'une silice fonctionnalisée par APTES (3-aminopropyltriéthoxysilane) ont été étudiés dans l'hydrogénation d'acétylène. L'ajout de l'argent à l'or améliore non seulement l'activité et la sélectivité des catalyseurs, mais aussi leurs résistances au frittage durant le prétraitement et la réaction à haute température [120].

Pederson et coll. [121] ont démontré que des films de palladium ou de platine sur l'or ont montré des performances plus intéressantes vis à vis de l'adsorption du monoxyde de carbone, que les surfaces massives de ces mêmes métaux. Des expériences sur le système Au/Pd ont montré un accroissement de l'activité de l'or au contact du palladium [122]. Une étude sur la conversion de l'acétylène en benzène a comparé la sélectivité de films de Pd/Ru et de (Pd+Au)/Ru. Il ressort que pour une concentration atomique en or de 60%, la production de benzène est environ de 40% supérieure à celle observée pour le palladium pur alors que l'or pur est totalement inerte pour cette réaction [123]. D'après Pawelec et coll. [124], l'or permet de diminuer la contamination par le soufre de nanoparticules contenant du palladium et supportées sur l'alumine, lors de l'hydrogénation des molécules aromatiques. Dans le même ordre, des nanoparticules Au-Pd supportées sur SiO_2 présentent un empoisonnement réduit de la surface par le carbone lors de l'hydrogénation de l'acétylène [125]. Des nanoparticules Au-Pd sur TiO_2 montrent aussi une activité plus élevée que Au et Pd seuls pour l'oxydation du monoxyde de carbone [126]. Dans les exemples précédents l'or est utilisé dans des combinaisons bimétalliques pour modifier les propriétés catalytiques du premier métal par des effets électroniques ou géométriques. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de l'ordre de dépôt du métal sur l'activité des catalyseurs. Idakiev et coll. [127] ont observé que pour les

catalyseurs bimétalliques, l'activité catalytique pour l'oxydation du benzène est augmentée quand l'or a été déposé en premier. Les études catalytiques ont montré que l'interaction entre le support et les métaux déposés peut avoir un effet significatif sur l'activité du catalyseur dans les réactions catalytiques [128-130]. Il est donc possible que Pd ajouté sur Au/Ti entraîne une activité élevée causée par une interaction plus forte entre les métaux et le support.

I.8. Conclusion

Cette étude bibliographique révèle l'importance du choix de la méthode de préparation pour obtenir de petites particules d'or. La méthode dépôt-précipitation semble être la méthode la plus appropriée pour préparer des particules d'or de quelques nanomètres en taille et avec un taux de dépôt élevé. Le choix du support est également primordial puisqu'il peut permettre de stabiliser les nanoparticules d'or. Les catalyseurs à base d'or ont été rapportés comme étant très puissants pour les réactions d'oxydation sélective ou complète. Malgré le grand nombre de travaux publiés sur les catalyseurs à base d'or des contradictions subsistent encore quant au mécanisme de réaction, à la stabilité des catalyseurs, à la nature du site actif et ce même dans le cas de la réaction la plus étudiée, à savoir l'oxydation de CO.

L'ajout d'un deuxième métal peut nettement améliorer l'activité des catalyseurs à base d'or en provoquant un effet de synergie entre l'or, le deuxième métal et le support.

I. References

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115 (1989) 301
- [2] A. Ueda, M. Haruta, *Gold Bull.* 32 (1999) 3
- [3] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, *Appl. Catal. A* 134 (1996) 275
- [4] G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. Buchanan, P.B, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 13 (1973) 444
- [5] World Gold Council (2008), www.utilisegold.com/uses_applications/propertise_of_gold/
- [6] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catalysis by Gold, Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 319
- [7] Ph. Buffat and J-P. Borel, *Physical review A.* 13 (1976) 2287
- [8] J. Ross and R. P. Andres, *Surface Science.* 106 (1981) 11
- [9] P. A. Sermon, G. C. Bond and P. B. Wells, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1,* 75 (1979) 385
- [10] N. J. Ossipoff and N. W. Cant, *Topics in Catalysis.* 8 (1999) 161
- [11] S. D. Lin, M. Bollinger and M. A. Vannice, *Cata. Let.* 17 (1993) 245
- [12] H.-S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung and M. C. Kung, *J. Cata.* 210 (2002) 375
- [13] S. Galvagno and G. Parravano, *J. Cat.* 55 (1978)178
- [14] W. N. Delgass, M. Boudart and G. Parravano, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 3563
- [15] J. Y. Lee and J. Schwank, *J. Cat.* 102 (1986) 207
- [16] M. A. Bollinger, M. A. Vannice, *App. Cat. B* (1996) 417
- [17] M. Che, L. Bonneviot, in T. Inui (Editor), *Successful Design of Catalysts.* (1988) 147
- [18] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, in *Prepar of cata V,* Poncelet et al. (Editors) (1991) 695.
- [19] G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, *Catalytic science series: Catalysis by Gold* 6 (2006) 80.
- [20] G. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Catal. Let.* 44 (1983) 1.

- [21] Y.J Chen, C.T. Yeh, *J. Catal.* 200 (2001) 59.
- [22] A. Wolf, F. Schüth, *Appl. Catal. A* 226 (2002) 1–13
- [23] R. J. H. Grisel, P. J. Kooyman, and B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 191(2000) 430
- [24] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 227
- [25] F. Moreau, G.C. Bond and A. O. Taylor, *J. Catal.* 231 (2005) 105.
- [26] G. C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalytic science series : Catalysis by Gold.* 6 (2006) 83.
- [27] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, and C. Louis, *J. Phys. Chem. B.* 106(2002) 7634.
- [28] R. Zanella, L. Delannoy, and C. Louis, *Appl. Catal. A.* 291(2005) 62.
- [29] M. Haruta, *Catal. Today.* 36 (1997) 153.
- [30] A.M. Venezia, G. Pantaleo, A Longo, G.D. Carlo, M.P. Casaletto, F.L. Liotta and G. Deganello, *J. Phy. Chem. B.* 109 (2005) 2821.
- [31] G.C. Bond, C;Louis, D; T. Thompson, *Catalytic science series : Cata. by Gold.* 6(2006) 79
- [32] V. Ponec, G. C. Bond, in *Catalysis by Metals and Alloys.* (1996)
- [33] G. Riahi, D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin, A. A. Khodadadi, J. Fraissard, *Catal.Today.* 72(2002) 115
- [34] Y.-M. Kang, B.-Z. Wan, *Appl. Catal: A.* 128(1995) 53
- [35] F. Porta , L. Prati , M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, *Cata. Today.* 61 (2000) 165.
- [36] M. Okumura, K. Tanaka, A. Ueda, M. Haruta, *Solid State Ionics.* 95(1997)143.
- [37] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, *Cata. Lett.* 51(1998) 53.
- [38] M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *J. of Mole. Cata. A: Chem.*199 (2003) 73.
- [39] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, *Cata. Today.* 74 (2002) 265.
- [40] G. Neri, A. Bonavita, S. Galvagno, P. Siciliano, S. Capone, *Sensors and Actuators B.* 82 (2002) 40.
- [41] A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, H. Liu, Y. Iwasawa, *Appl. Cata. A: General.* 182 (1999) 9.

- [42] T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. K. Datye, J. P. Fackler Jr., D. W. Goodman, *J. of Cata.* 207 (2002) 247.
- [43] A. P. Kozlova, A. I. Kozlov, S. Sugiyama, Y. Matsui, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 181 (1999) 37.
- [44] Y. Yuan, K. Asakura, A. P. Kozlova, H. Wan, K. Tsai, Y. Iwasawa, *Cata. Today.* 44 (1998) 333.
- [45] A. Caballero, A. R. González-Elipe and A. Fernández, J-M. Herrmann, H. Dexpert and F. Villain, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 78 (1994) 169
- [46] K. Sayo, S. Deki, S. Hayashi, *J. of Collo. Inter. Scie.* 212 (1999) 597.
- [47] K. Mallick, M. S. Scurrall, *App. Cata. A.* 253 (2003) 527.
- [48] A. Venugopal, M. S. Scurrall, *App. Cata. A.* 258 (2004) 241.
- [49] E. Seker, E. Gulari, *App. Cata. A.* 232 (2002).
- [50] E. Seker, E. Gulari, R. H. Hammerle, C. Lambert, J. Leerat, S. Osuwan, *App. Cata. A.* 226 (2002) 183.
- [51] T. Uematsu, L. Fan, T. Maruyama, N. Ichikuni, S. Shimazu, *J. of Mole. Cata. A: Chemical.* 209 (2002) 182.
- [52] P. Bera, M. S. Hedge, *Cata. Let.* 79 (2002) 75.
- [53] L. Guzzi, D. Horvath, Z. Paszti, G. Peto, *Cata. Today.* 72 (2002) 101.
- [54] M. Haruta, *Gold Bulletin.* 37(2004) 27.
- [55] R. M. Torres Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, and M. Haruta, *J. Cata.* 168 (1997) 125.
- [56] H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi, and M. Haruta, *Physica B: Condensed Matter.* 158 (1989) 183.
- [57] M. Shibata, N. Kuwata, T. Matsumoto, and H. Kimura, *Chem. Let.* 11 (1985) 1605.
- [58] W. Vogel, D. A. H. Cunningham, K. Tanaka, and M. Haruta, *Cata. Let.* 40 (1996) 175.
- [59] Y. Yuan, A. P. Kozlova, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai, and Y. Iwasawa, *J. Cata.* 170 (1997) 191.
- [60] M. Okumura and M. Haruta, *Chem. Let.* 29 (2000) 396.
- [61] M. Okumura, S. Tsubota, M. Iwamoto, and M. Haruta, *Chem. Let.* 27 (1997) 315.

- [62] J.-D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wogerbauer, and A. Baiker, *J. Cata.* 181 (1999) 223.
- [63] W. T. Wallace and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 10964.
- [64] K. Kishi, M. Date, and M. Haruta, *Surface Science.* 486 (2001)475.
- [65] G. C. Bond, B. Imelik et al. (Editors). (1982) 1.
- [66] J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 172.
- [67] M. Haruta, *CATTECH.* 6 (2002) 102.
- [68] N.S. Patil, B.S. Uphade, P. Jana, S.K. Bhargava and V.R. Choudhary, *J. Cat.* 223 (2004) 236.
- [69] N.S. Patil, B.S. Uphade, D.G. McCulloh, S.K. Bhargava, V.R. Choudhary, *Cata. Commu.* 5 (2004) 681.
- [70] N.S. Patil, R. Jha, B.S. Uphade, S.K. Bhargava, V.R. Choudhary, *Appl. Cata. A.* 275 (2004) 87.
- [71] Donghong Yin, Liangsheng Qin, Jianfu Liu, Chengyong Li, Yong Jin; *J. of Mole. Cata. A: Chem.* 240 (2005) 40.
- [72] N. Weiher, E. Bus, L. Delannoy, C. Louis, D. E. Ramaker, J. T. Miller, J. A. van Bokhoven, *J. Cata.* 240 (2006) 100.
- [73] M. A. P. Dekkers, M. J. Lippits and B. E. Nieuwenhuys, *Cata. Let.* 56 (1998) 195.
- [74] J-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O. S. Becker, P. Fabrizioli and A. Baiker, *J. of Cata.* 186 (1999) 458.
- [75] F. Boccuzzi , A. Chiorino , S. Tsubota , M. Haruta, *Sensors and Actuators B.* 540 (1995) 24.
- [76] U. Pal, J. Garcia-Serrano, G. Casarrubias-Segura, N. Koshizaki, T. Sasaki, S. Terahuchi, *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 81 (2004) 339.
- [77] D. Tibiletti, A. Amieiro-Fonseca, R. Burch, Y. Chen, J. M. Fisher, A. Goguet, C. Hardacre, P. Hu and D. Thompsett, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 22553.
- [78] E. Bus, R. Prins, J. A. van Bokhoven, *Cata. Commu.* 8 (2007) 1397.
- [79] S. Minico, S. Scirè, C. Crisafulli, A. M. Visco and S. Galvagno, *Cata. Let.* 47 (1997) 273.

- [80] P. Concepción, S. Carretin, A. Corma, *App. Cata. A.* 307 (2006) 42.
- [81] C. K. Costello, M. C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang, H. H. Kung, *App. Cata. A.* 232 (2002) 159.
- [82] R. M. Finch, N. A. Hodge, G. J. Hutchings, A. Meagher, Q. A. Pankhurst, M. R. H. Siddiqui, F. E. Wagner, R. Whyman, *Phy. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 485.
- [83] Z. Hao, L. An, H. Wang, T. Hu, *Reaction Kinetics Cata. Let.* 70 (2000) 153.
- [84] T. Bar, T. Visart de Bocarme, B. E. Nieuwenhuys, N. Kruse, *Catal. Let.* 74 (2001) 127.
- [85] L. Fan, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu, *App. Catal. A.* 246 (2003) 87.
- [86] A. Simakov, I. Tuzovskaya, A. Pestryakov, N. Bogdanchikova, V. Gurin, M. Avalos, M. H. Farías, *App. Catal. A.* 331 (2007) 121.
- [87] I. V. Tuzovskaya, A. V. Simakov, A. N. Pestryakov, N. E. Bogdanchikova, V. V. Gurin, M. H. Farías, H. J. Tiznado, M. Avalos, *Cata. Commu.* 8 (2007) 977.
- [88] A. Simakov, I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, M. Avalos, M. H. Farías, E. Smolentseva, *Cata. Commu.* 9 (2008) 1277.
- [89] A. Venugopal, M. S. Scurrrell, *App. Catal. A.* 258 (2004) 241.
- [90] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *App. Cata.* 56 (2005) 57.
- [91] X. Zhang, H. Shi, B-Q. Xu, *Cata. Today.* 122 (2007) 330.
- [92] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science.* 281 (1998) 1647.
- [93] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Hakkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. of Phy. Chem. A.* 103 (1999) 9573.
- [94] B. E. Salisbury, W. T. Wallace, R. L. Whetten, *Chem. Phys.* 262 (2000) 131.
- [95] D. Stolcic, M. Fischer, G. Gantefor, Y. D. Kim, Q. Sun, P. Jena, *J. of the Am. Chem. Society.* 125 (2003) 2848.
- [96] W. T. Wallace, R. L. Whetten, *J. of the Am. Chem. Society.* 124 (2002) 7499.
- [97] J. Hagen, L. D. Socaciu, M. Eljazyfer, U. Heiz, T. M. Bernhardt, L. Woste, *Phy. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1707.
- [98] N. Lopez, J. K. Norskov, *J. of the Am. Chem. Society.* 124 (2002) 112.
- [99] A. Franceschetti, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides, *Chem. Phys. Let.* 374 (2003) 471.

- [100] M. L. Kimble, A.W.Castelman Jr., R. Mitric, C. Burgel, V. Bonacic-Koutecky, J. of the Am.Chem. Soc. 126 (2004) 2526
- [101] F. Boccuzzi, A. Chiorino , S. Tsubota , M. Haruta, Cata. Let. 29 (1994) 225.
- [102] M. Haruta, M. Date, App. Cata. A. 222 (2001) 427.
- [103] G. C. Bond, D. T. Thompson, Gold Bulletin. 33(2000) 41.
- [104] C. K. Costello , J. H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J.-N. Lin ; L.D. Marks , M.C. Kung , H. H. Kung, App. Cata. A. 243 (2003) 15.
- [105] F. B. Li, X. Z. Li, App. Cata. A. 228 (2002) 15
- [106] X. Ke, X. Zhang, J. Zhao, S. Sarina, J. Barry, H. Zhu : Green Chem. 15(2013) 236
- [107] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 89 (1995) 177.
- [108] A. Obuchi, I. Kaneko, J. Oi, A. Ohi, A. Ogata, G. R. Bamwenda, S. Kushiya, App. Cata. B. 15 (1998) 37.
- [109] M. A. P. Dekkers, M. J. Lippits, B. E. Nieuwenhuys, Cata. Today. 54 (1999) 381.
- [110] A. C. Gluhoi, M. A. P. Dekkers, B. E. Nieuwenhuys, J. of Cat. 219 (2003) 197.
- [111] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, J. Cata. 206 (2002) 242.
- [112] H. Wang, W. Fan, Y. He, J. Wang, J. N. Kondo, T. Tatsum, J. Cata. 299 (2013) 10.
- [113] B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, and R. J. Behm, Cata. Let. 89 (2003) 109.
- [114] P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, and T. Tabakova, J. of Mol. Cata. A. 213(2004) 235.
- [115] S. T. Daniells, M. Makkee, and J. A. Moulijn, Cata. Let. 100 (2005) 39.
- [116] M. Manzoli, A. Chiorino, and F. Boccuzzi, App. Cata. B. 52 (2004) 259.
- [117] B. Schumacher, Y. Denkwitz, V. Plzak, M. Kinne, and R. J. Behm, J. of Cata. 224 (2004) 449.
- [118] N. Dimitratos, A. Villa, D. Wang, F. Porta, D. Su, L. Prati, J. Cata. 244 (2006) 113.
- [119] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati and A. Villa, Cata. Let. 99 (2005) 181.

- [120] X. Liu, Y. Li, J. W. Lee, C.Y. Hong, C.Y. Mou, B. W.L. Jang, *App. Cata. A.* 439 (2012) 8.
- [121] M.O. Pederson, S. Helveg, A. Ruban, I. Tensgaard, E. Laegsgaard, J. K. Norskov, F. Besenbacher, *Surf. Sci.* 426 (1999) 395
- [122] B. Gleich, M. Ruff, R. J. Behm, *Surf. Sci.* 386 (1997) 48
- [123] J. Storm, R. M. Lambert, N. Memmel, J. Onsgaard, E. Taglauer, *Surf. Sci.* 436 (1999) 259
- [124] B. Pawelec, A. M. Venezia, V. L. Parola, E. Cano-Serrano, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *App. Surf. Sci.* 242 (2005) 380
- [125] A. Sarkany, A. Horvath, A. Beck, *App. Cata. A.* 229 (2002) 117
- [126] L. Guzzi, A. Beck, A. Horvath, K. Koppany, K. Frey, I. Sajo, O. Geszti, D. Bazin, J. Lynch, *J. Mol. Cata.* 204 (2003) 545.
- [127] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J.-L. Blin, L. Gigot, B.-L. Su, *Appl. Cata. A.* 243 (2003) 25
- [128] J. Rasko, T. Kecskes, J. Kiss, *J. Cata.* 224 (2004) 261
- [129] J. Panpranot, K. Kontapakdee, P. Prasertdam, *App. Cata. A.* 314 (2006) 128
- [130] Y. Li, B. Xu, Y. Fan, N. Feng, A. Qiu, J. Miao, J. He, H. Yang, Y. Chen, *J. Mol. Cata. A.* 216 (2004) 107.

Chapitre 11

*Synthèse et Caractérisation des Oxydes
Mésoporeux*

II.1 Introduction

La synthèse des matériaux méso-structurés à porosité ajustable est un domaine de recherche en pleine expansion en science des matériaux. Ces matériaux donnent lieu à de très nombreuses applications, allant de la catalyse aux bio-matériaux, et leur développement répond ainsi à de nombreux enjeux industriels.

Les matériaux mésoporeux sont obtenus à partir de l'auto-assemblage de micelles de molécules de tensioactif en solution dans l'eau, autour desquelles se condense une phase inorganique, généralement de la silice (SiO_2). La taille des pores et l'épaisseur des parois sont les paramètres les plus importants qui influencent les applications de ces matériaux.

II.2. Matériaux mésoporeux

Le développement de matériaux poreux à grande surface spécifique est un domaine de recherche très actif en regard des applications potentielles de ceux-ci. En 1992, la firme Mobil Oil Company a publié l'invention d'une nouvelle classe de silices périodiques mésostructurées dénommée M41S [1-4]. Ces matériaux surpassent les tamis moléculaires zéolitiques, qui sont retraits à une taille de pores maximum de 1,5 nm environ. A l'instar de ces derniers, la classe de matériaux M41S possède de grandes surfaces spécifiques, un système poreux ordonné et une distribution de taille de pores bien définie. Contrairement aux zéolites cristallines, les M41S possèdent des tailles de pores comprises entre 2 et 10 nm et des murs poreux amorphes.

Ces composés résultent de l'interaction d'espèces inorganiques (silicates, aluminosilicates) et d'une structure micellaire produite par un agent tensioactif organique. Un mécanisme de structuration faisant intervenir une « phase cristal liquide » [Liquid Crystal Templating (LCT)] est proposé. Suivant les conditions de préparation et notamment, de la concentration en tensioactifs utilisées, il est possible d'obtenir des matériaux décrits par des structures hexagonales (MCM-41), cubiques (MCM-48), ou bien encore lamellaires (MCM-50) (**Figure I.1**). Compte tenu des difficultés d'obtention et /ou de stabilité thermique des mésophases cubiques et lamellaires la majorité des travaux s'est orientée vers les matériaux de structure hexagonale.

En 1998 [3], un groupe des chercheurs de l'université de Santa-Barbara en Californie a réussi à développer une nouvelle famille de matériaux mésoporeux, désignée par le générique SBA-15, en utilisant des copolymères amphiphiliques neutres (connus par la marque commerciale : Pluronic BASF, USA) en milieu fortement acide.

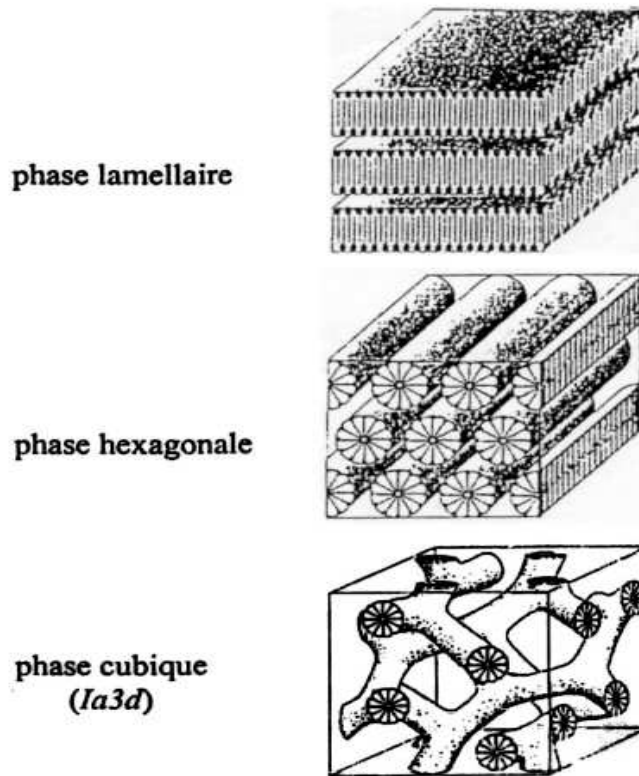


Figure II.1: Différentes phases possibles pour les matériaux mésoporeux.

II.2.1. Matériaux mésoporeux de type SBA-15

II.2.1.a. Procédé général de synthèse

Dans une préparation typique, le copolymère tribloc est additionné à une solution d'acide chlorhydrique à $\text{pH} < 1$ (au-dessous du point isoélectrique de la silice ($\text{pH} = 2$)). Ce mélange est mis sous agitation à température donnée. Une fois la température fixée est atteinte, on ajoute le tétraéthylorthosilicate (TEOS); le mélange est laissé sous agitation pendant un temps donné, le solide est ensuite filtré, séché sous air à température ambiante.

L'échantillon subit ensuite une calcination à 500°C sous un flux continu d'air. En milieu fortement acide, l'hydrolyse du précurseur TEOS engendre des espèces siliciques cationiques (I^+) telles que Si^-OH_2^+ ; le matériau SBA-15 est synthétisé selon un mécanisme de structuration du type (S^0H^+) (XI^+) (S^0 : surfactant neutre, X^- : Cl^- ou Br^-).

Le matériau SBA-15 a une structure analogue au matériau MCM-41 mais avec une épaisseur de mur plus importante comprise entre 31 et 64 Å contre 8 à 10 Å pour le matériau MCM-41.

II.2.1.b. Comportement des triblocs copolymères en solution aqueuse

L'utilisation des copolymères des poly-(oxyde d'alkylènes) dans la synthèse du matériau mésoporeux SBA-15 est due à leur caractère amphiphile. Les blocs copolymères de type (EO)_x-(PO)_y-(EO)_x, se composent d'un bloc hydrophobe d'oxyde de polypropylène entouré par deux blocs hydrophiles d'oxyde de polyéthylène.

En présence d'un solvant, le tribloc s'organise sous différentes formes géométriques afin d'éviter le contact direct entre le solvant et les blocs insolubles [4]; des micelles avec diverses formes et tailles peuvent se former avec souvent des propriétés physiques très différentes. La température, la pression, la concentration en tribloc copolymère et le rapport entre la longueur de la chaîne hydrophile et hydrophobe du tribloc copolymère peuvent être ajustés afin d'obtenir des structures avec les propriétés physiques désirés. La formation des entités « micelles » est un résultat direct d'interactions anisotropiques entre les molécules d'eau et les blocs copolymères. Tandis que les blocs de poly (oxyde d'éthylène) (PEO) sont solubles dans un vaste domaine de températures (0-100°C), les blocs de poly (oxyde de propylène) peuvent être dissous seulement à des températures au-dessous de 15°C [5] et par conséquent, dans une solution aqueuse diluée le copolymère est hydraté dans un domaine très étroit de températures et les chaînes dissoutes du copolymère apparaissent sous forme d'unimères [6]. Avec l'augmentation soit de la température et /ou de la concentration en copolymère, le tribloc forme des micelles sphériques, constituées d'un noyau hydrophobique entouré par des chaînes hydrophiles, à une concentration micellaire critique (cmc) ou à une température micellaire critique (tmc).

II.2.1.c. Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15

a. Influence de la longueur des chaînes du tribloc copolymère (pluronic) :

K.Flodstrom et coll. [7] ont étudié l'évolution structurale des matériaux mésoporeux obtenus en faisant varier la longueur des chaînes (OP) y : (poly-oxyde de propylène) et (EO) x : (poly-oxyde d'éthylène). Les données concernant les pluronics sont regroupées dans le tableau II.1 [8], les

résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau II.2 [8]. Le tableau II.2 montre que l'emploi des pluronics de la série I conduit à des structures lamellaires, hexagonales et cubiques [8].

Tableau II.1: Données sur les triblocs copolymères [7] :

| Séries | Pluronic | Masse moléculaire (g/mol) | (OP) _y ^(a) | (OE) _x ^(b) |
|-----------|-------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| I | L101 | 3800 | 59 | 4 |
| | P103 | 4950 | 59 | 17 |
| | P104 | 5900 | 61 | 27 |
| | P105 | 6500 | 56 | 37 |
| | F108 | 14600 | 50 | 132 |
| II | P65 | 3400 | 29 | 19 |
| | P84 | 4200 | 43 | 19 |
| | P103 | 4950 | 59 | 17 |
| | P123 | 5750 | 70 | 20 |

(a) : bloc de poly-oxyde de propylène.

(b) : bloc de poly-oxyde d'éthylène.

Série I : la longueur des blocks OP est constante alors que la longueur des blocs OE est variable.

Série II : la longueur des blocs OE est constante alors que la longueur des blocks PO est variable.

Zhao et coll. [9] ont reporté seulement deux types de mésophases, la mésophase hexagonale correspondant au matériau mésoporeux SBA-15 et une mésophase cubique correspondant au matériau mésoporeux SBA-16.

K. Flodstrom et coll. [7] par l'emploi des pluronics de la série II, ont obtenu seulement la mésophase hexagonale avec une surface spécifique entre 840 et 990 m²/g et des diamètres des pores dans le domaine de 35 à 55 Å (**tableau I .2**).

Dans la série I, les pluronics L101, P103, P104, P105 et F108 (**tableau I.1**) avec des longueurs approximativement égales des blocs OP (50-61 unités) mais de différents longueurs des blocs OE ont été utilisés comme agents structurants. Il a été montré que c'est la longueur des blocs de polyoxyde d'éthylène OE qui détermine la structure mésoporeuse du matériau résultant [8]. En effet l'utilisation du pluronic de type L101 (avec 4 unités de OE) conduit à la formation d'une structure lamellaire, tandis qu'une mésostructure hexagonale (SBA-15) résulte de l'utilisation des pluronics P103, P104, P105 avec des longueurs moyennes des chaînes OE (17-37 unités). L'utilisation de longues chaînes OE du Pluronic F108 (132 unités) conduit à une structure cubique SBA-16. Dans la série II, avec les quatre types de pluronics ayant différentes longueurs des blocs OP (29-70 unités) et des longueurs approximativement constantes des blocs OE (17-20 unités), on obtient une structure hexagonale (SBA-15) [7]. Il a été également montré que lorsque la longueur des polymères augmente, l'habilité à conduire à des structures ordonnées est exaltée [7].

Tableau II.2: températures de synthèse et résultats [7].

| Pluronic | Température de la synthèse (°C) | Structure | Surface spécifique BET (m ² /g) | Diamètre des pores (Å) | Epaisseur des murs (Å) |
|-------------|---------------------------------|-------------------|--|------------------------|------------------------|
| L101 | 2 | Lamellaire | - | - | - |
| P103 | 45 | Hexagonale | 990 | 52 | 51 |
| P104 | 75 | Hexagonale | 710 | 48 | 58 |
| P105 | 85 | Hexagonale | 760 | 53 | 62 |
| F108 | 22 | Cubique | - | - | - |
| P65 | 75 | Hexagonale | 920 | 35 | 44 |
| P84 | 75 | Hexagonale | 840 | 41 | 50 |
| P103 | 45 | Hexagonale | 990 | 52 | 51 |
| P123 | 35 | Hexagonale | 940 | 55 | 56 |

Le tableau I.1 [7] montre que le diamètre des pores varie légèrement avec l'utilisation des pluronics plus faible valeur obtenue avec le pluronic P65 à la valeur la plus élevée obtenue avec le

pluronic P123. Les auteurs de l'étude précédente [7] concluent que la longueur du bloc hydrophile OE détermine la mésostructure et influence l'épaisseur des murs du matériau mésoporeux SBA-15. La longueur des blocs hydrophobes affecte particulièrement le diamètre des pores. La longueur totale du copolymère détermine le paramètre de maille.

b. Influence de la concentration du tribloc copolymère:

La concentration du tribloc copolymère dans le mélange réactionnel influe sur les propriétés physico-chimiques des matériaux résultants en effet :

- Une concentration en tribloc copolymère supérieur à 6% entraîne la formation d'un gel silicique ou ne conduit pas à la précipitation de la silice.
- L'équipe de Choi [10] a montré l'influence du rapport SiO_2 /tribloc copolymère sur les propriétés texturales du matériau SBA-15 ; la taille des pores, le volume poreux ainsi que la surface spécifique diminuent quand ce rapport augmente.

c. Influence de la source de la silice :

Plusieurs sources de silice ont été utilisées pour la synthèse du matériau mésoporeux SBA-15, parmi ces sources, nous citons le tétraméthoxysilane (TMOS), le tétraéthoxysilane (TEOS), le tétrapropoxysilane (TPOS), Stucky et coll. [9] ont montré que dans les conditions de synthèse où l'hydrolyse est très rapide, l'emploi du TMOS conduit à une structure mieux ordonnée que lorsque le TEOS est utilisé.

d. Influence du pH du milieu réactionnel :

La synthèse du matériau mésoporeux SBA-15 s'effectue en milieu fortement acide ($\text{pH} < 1$) au-dessous du point isoélectrique de la silice [11]. Plusieurs sources d'acides peuvent être utilisées [3] : HBr, HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 . Pour des valeurs de pH comprise entre 2 et 7 ($2 < \text{pH} < 7$), il y'a soit formation d'un gel silicique, soit absence de précipitation. A pH supérieur à 7, il y'a formation d'une silice amorphe ou d'une structure désordonnée [9].

En général, en milieu fortement acide, la vitesse d'hydrolyse est plus rapide que celle de la condensation ce qui conduit à une mésophase hexagonale bien ordonnée. En milieu neutre ou basique, la vitesse de condensation est plus rapide que celle de l'hydrolyse conduisant à la formation d'un gel sans mésopores.

D. Choi et coll. [10] ont synthétisé le matériau SBA-15 par voie sol-gel en deux étapes en opérant d'abord dans la première étape à une valeur de pH très faible suivie d'une deuxième étape à pH élevé; le but des auteurs est de voir l'influence du changement brutal du pH sur la mésosstructure ; le protocole utilisé par ces auteurs est le même que celui décrit précédemment pour la synthèse du matériau SBA-15, à l'exception qu'après une heure de réaction entre le tribloc copolymère et la source de silice , l'hydroxyde d'ammonium est ajouté au mélange pour accroître le pH du milieu. Les résultats de cette étude ont montré que pour un accroissement du pH jusqu'à la valeur de pH = 4.54, la mésophase est conservée et un accroissement de la surface spécifique ainsi que celui de la taille des pores sont observés. Lorsque le pH augmente, la mésophase est moins bien ordonnée. Les auteurs de cette étude ont expliqué la taille très importante des pores ($d = 200\text{\AA}$) et la structure désordonnée obtenues lorsque le pH de la deuxième étape est égal à 9.02 comme suit :

A pH supérieur à 7, la condensation des silicates est plus rapide que leur hydrolyse ce qui fait que les silicates contiennent encore des groupes éthyle conséquence d'une hydrolyse incomplète. Les groupes éthyle résiduels conduisent à des interactions plus faibles entre les silicates et les blocs hydrophiles du copolymère conduisant ainsi à des structures désordonnées. Ces structures étant moins denses que les structures ordonnées, les précurseurs silicates qui n'ont pas réagi peuvent pénétrer dans le cœur hydrophobe entraînant un accroissement de la taille des pores.

e. Influence de l'addition d'un co-solvant organique :

L'introduction des auxiliaires organiques tels que : TMB (trialkyl benzène), xylène, butanol, alcanes, durant la synthèse des matériaux mésoporeux est un moyen pour augmenter le volume hydrophobe et par conséquent augmenter la taille des pores (**Figure II.2**). La taille des pores peut être ajustée en modifiant la variation relative de l'agent gonflant et du tensio-actif. Sur la (**figure II.3**) sont reportées les évolutions des tailles des pores des matériaux SBA-15 et MCM-41 en fonction du rapport des masses: Trimethyl benzène / surfactant [3], cette figure montre que l'accroissement de la taille des pores est plus important dans le cas du matériau SBA-15; en effet, en présence du TMB la taille des pores peut être exaltée jusqu'à 300\AA pour le matériau SBA-15.

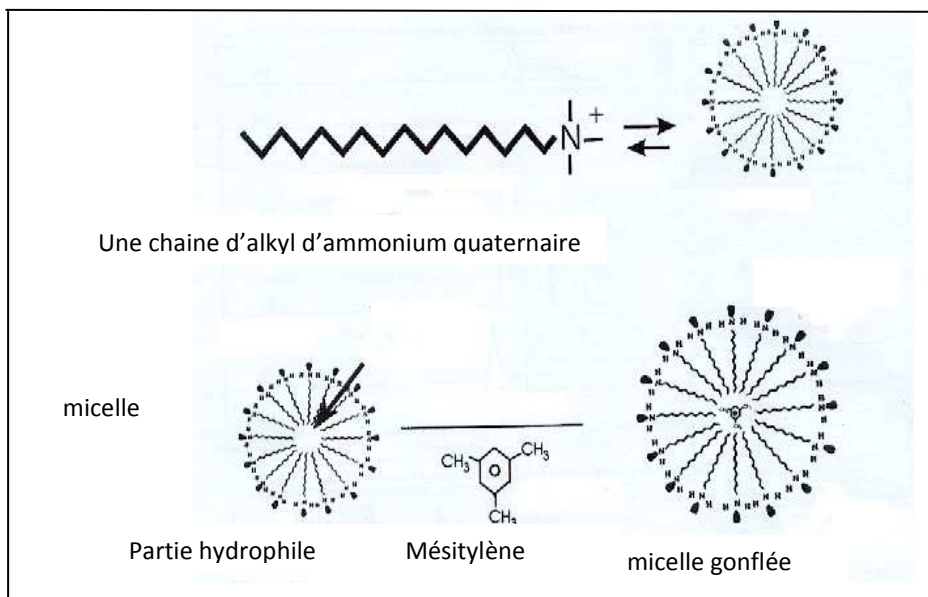


Figure II.2 : Formation et gonflement de la micelle, en présence du mésitylène durant la synthèse du matériau mésoporeux MCM-41 [12].

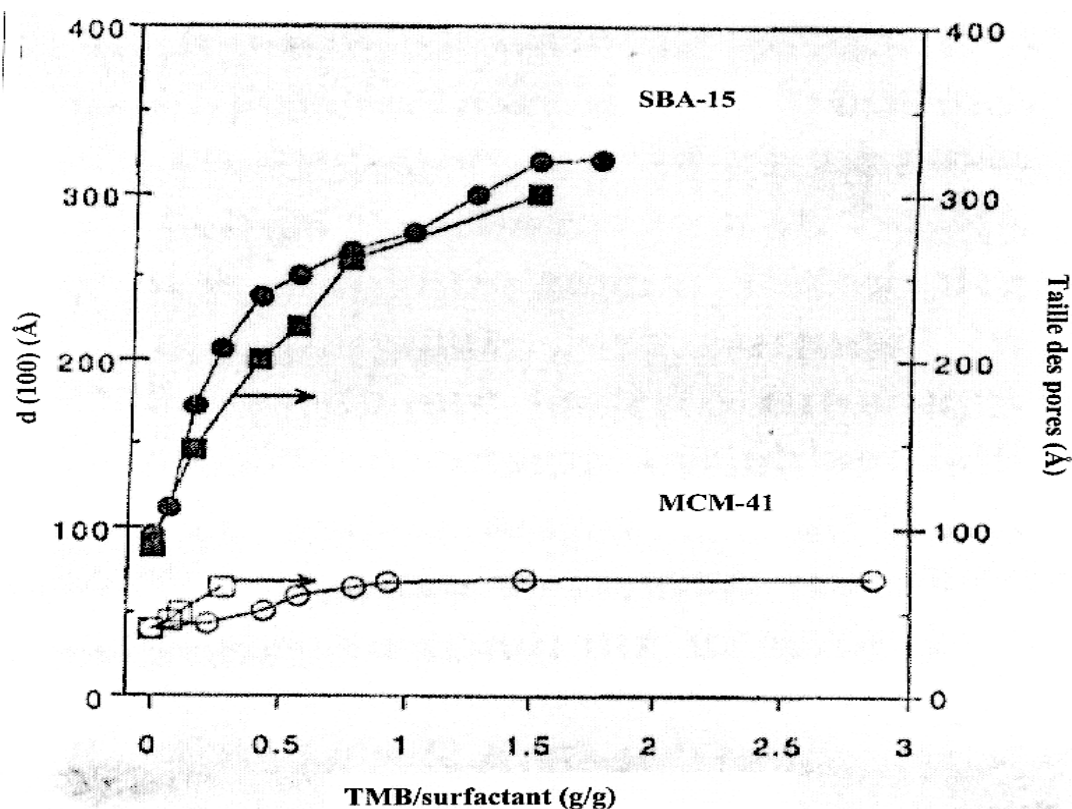


Figure II.3 : Variation de $d(100)$ (présentée par le cercle) et la taille des pores (présentée par des carrés) des matériaux mésoporeux SBA-15 et MCM-41 en fonction du rapport TMB/surfactant (g/g) [3].

II.2.1.d. Méthodes d'élimination de l'agent structurant

La séparation entre les espèces organiques (surfactant) et les espèces inorganiques est une étape nécessaire pour réaliser des structures poreuses. La calcination (773K sous débit d'air, de N₂, ou d'O₂) est la méthode conventionnelle pour éliminer l'agent structurant et libérer la porosité. En utilisant l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermogravimétrique dérivée, Zhao et coll. [3] ont montré que la décomposition du tribloc se fait à 145°C ; la température à laquelle le tribloc copolymère est décomposé est plus faible que celle de décomposition du tribloc copolymère pur et qui est de 250°C. L'origine de la faible température de décomposition du tribloc copolymère dans le matériau SBA-15 provient du fait que le matériau SBA-15 catalyse cette décomposition [13]. Les espèces carbonées résiduelles sont éliminées de la charpente à des températures élevées allant de 300°C à 550°C [13]. La calcination du matériau mésoporeux SBA-15 entraîne la contraction de la maille hexagonale conséquence de la condensation des groupes silanols [13]. La diminution des groupes silanols entraîne une diminution de la capacité d'échange d'ions.

L'élimination du tribloc est également possible par des simples méthodes d'extraction en utilisant l'éthanol comme solvant [14]. L'extraction par solvant n'est cependant pas totale [14]. Afin de libérer complètement la porosité du matériau, une calcination subséquente est donc nécessaire. Bien qu'elles ne conduisent pas au retrait total de l'agent structurant, les méthodes d'extraction sont très attrayantes :

- une partie de l'agent structurant n'est pas détruite et peut être recyclé.
- le traitement est moins nocif pour l'environnement.
- une grande capacité d'échange d'ions [14].

L'agent structurant peut également être éliminé sous micro-onde [5]. Cette méthode présente beaucoup d'avantages :

- la rapidité de l'opération.
- la concentration en groupes silanols élevée.
- la contraction de la maille est minimale.
- la surface spécifique et le volume poreux sont importants.

II.2.1.e. Stabilité hydrothermique

Le matériau SBA-15 calciné est stable après 24 h de chauffage dans l'eau bouillante (Figure II.4.A). À l'inverse, le matériau MCM-41 calciné (**Figure II.4.A**) est complètement détruit après 6h dans les mêmes conditions (**Figure II.4.B**) [3]. Les matériaux du type SBA-15 possèdent des

épaisseurs de mur comprises entre 31 et 64 Å ; celles des matériaux du type MCM-41 sont comprises entre 8 et 10 Å. L'épaisseur de mur plus importante du matériau SBA-15 lui confère une meilleure stabilité hydrothermique comparativement à celle du matériau MCM-41.

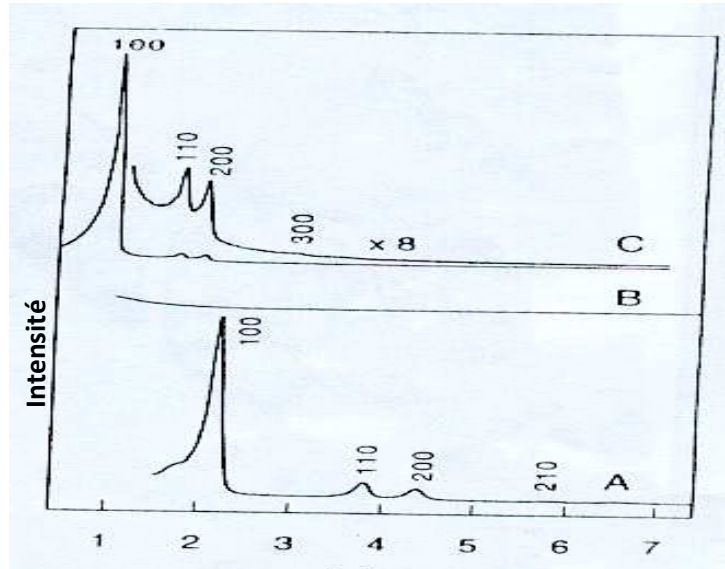


Figure II.4 : Spectres de diffraction des rayons X des matériaux [15] :

A : MCM-41 calciné ; **B** : MCM-41 calciné après 6h de chauffage dans l'eau bouillante ; **C** : SBA-15 calciné après 24 h de chauffage dans l'eau bouillante

II.2.2. Matériaux mésoporeux non silicieux

La découverte de la possibilité d'utiliser les tensioactifs micellaires pour structurer d'autres oxydes que la silice ouvre la voie à nombre d'applications potentiellement très intéressantes. Ceux-ci peuvent servir de catalyseurs ou bien de supports catalytiques ou d'hôtes pour des nanocomposites.

Stucky et son équipe [16, 17] ont considérablement étendu les possibilités de synthèses de matériaux mésoporeux puisque à côté du mécanisme S^+I^- de la structuration du matériau mésoporeux MCM-41 [1], ils ont défini trois autres types de mécanismes, à savoir le mécanisme S^-I^+ , S^+XI^+ , $S^-M^+I^-$ (avec S: surfactant, I: espèce inorganiques, $X^- = Cl^-, Br^-$ et $M^+ : Na^+ \text{ ou } K^+$ contre ions). L'ensemble de ces quatre mécanismes a permis à ces auteurs [13, 16, 18] de générer de nombreuses mésophases d'oxydes métalliques; d'après ces auteurs, la formation d'une mésophase d'oxyde métallique n'est possible que si trois conditions sont satisfaites [18] :

i : le précurseur inorganique doit avoir la possibilité de former des polyanions ou polycations permettant l'établissement de liaison multidentates avec le surfactant.

ii : Ces polyions doivent pouvoir se condenser afin de former des murs stables.

iii : l'équilibre de la densité de charge entre le surfactant et l'espèce inorganique est nécessaire afin de contrôler la formation d'une phase particulière.

Les mésophases obtenues sont presque toutes décrites par une géométrie lamellaire, il était donc prévisible que celle-ci ne soient pas stables, et s'effondrent lors des étapes des traitements thermiques ; il en est de même pour les phases hexagonales d'oxyde de tungstène, de plomb et d'antimoine ainsi que de la phase cubique d'oxyde d'antimoine [16]. Afin d'éviter la dégradation de la structure des mésophases, d'autres méthodes d'extraction de l'agent structurant ont été réalisées telle que l'extraction par solvants mais sans succès [19].

Il est connu que la présence d'acétylacétonates: ligand chélatant permet le contrôle des réactions d'hydrolyse des alcoolates métalliques employés habituellement en chimie Sol-Gel en diminuant la réactivité de ces derniers [20]. En se basant sur ces considérations, Antonelli et Ying. [21] ont pu réaliser en 1995 la synthèse d'un oxyde de titane mésoporeux, à partir d'isopropoxyde du titane comme sel précurseur et d'acétylacétonates et de tétradécylphosphates pour ce qui est de l'agent structurant, les matériaux résultants ont une surface spécifique de 200 m²/g et sont stables même après calcination à 500°C.

La zircone ZrO₂ est un semi-conducteur. Elle est connue comme étant un oxyde pouvant fournir des espèces O²⁻ véhiculées par des lacunes [22]. Les bonnes propriétés mécaniques et la haute stabilité thermique de la zircone font de cet oxyde un support de choix dans les catalyseurs destinés à l'oxydation des COV [22–27].

En 1995 Knowles et Hudson [27-29] ont préparé une Zircone mésoporeuse de surface spécifique variant de 238 à 329 m²/g en milieu basique (pH entre 11,4 et 11,7) en utilisant comme agent structurant des alkyltriméthylammonium.

La modification de l'oxyde de zirconium par le cérium améliore sa stabilité thermique et sa capacité de bien disperser des métaux nobles, en effet l'oxyde mixte CeO₂-ZrO₂, présente une bonne stabilité thermique et une capacité de stockage de l'oxygène (Oxygen Storage Capacity OSC) supérieures même à celle de la cérine. Cette propriété est liée à la capacité du système à libérer ou stocker de l'oxygène, c'est-à-dire à la mobilité de l'oxygène [30]. Ainsi, en milieu oxydant, la structure peut stocker de l'oxygène et en milieu réducteur elle peut en rejeter. Ces catalyseurs sont largement utilisés dans la production d'hydrogène dans les piles à combustibles [31,32], dans les systèmes des catalyseurs à trois voies [33-35], les propriétés d'OSC de l'oxyde mixte conférant au catalyseur la possibilité d'opérer dans des conditions oxydo-réductrices variables et aussi dans l'oxydation catalytique et la diminution des polluants [36].

Les valeurs des surfaces spécifiques de l'oxyde mixte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ préparé par les méthodes conventionnelles sol-gel ou co-précipitation sont de l'ordre de 60 -90 m^2/g après calcination sous air à 700-800 K [37, 38].

D.Terribile et coll [39] ont montré que la synthèse de l'oxyde mixte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ en milieu basique favorise l'incorporation du tensioactif cationique l'alkyl-triméthyl-ammonium dans l'hydroxyde de Cerium et Zirconium. La présence du Cerium inhibe l'action de l'alkyl-triméthyl-ammonium comme agent structurant ce qui conduit à la formation d'une structure poreuse non ordonnée. L'élimination de l'agent structurant par calcination à 723K conduit à la formation d'une solution solide de structure fluorite de grande surface spécifique dépassant $230\text{m}^2/\text{g}$.

En utilisant l'agent structurant P123 (copolymère tribloc), une large variété d'oxydes mésoporeux thermodynamiquement stables a été réalisée; le diamètre poreux des oxydes synthétisés est compris entre 35-60 Å, bien plus petit que celui de l'oxyde d'aluminium et de la silice qui ont un diamètre poreux de 130Å. La surface spécifique des oxydes mésoporeux synthétisés est de l'ordre de $900\text{m}^2/\text{cm}^3$ [40].

Min Hye Youn et coll. [41] ont synthétisé l'oxyde mésoporeux Ce-ZrO_2 avec différents rapports ($\text{Ce/Zr}=0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,7$ et $0,9$) en utilisant le copolymère tribloc comme agent structurant. Une solution solide est obtenue pour les rapports ($\text{Ce/Zr}=0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,7$) par contre pour le rapport $\text{Ce/Zr}=0,9$ il y a ségrégation de phase, la phase tétragonale de la zircone est celle de la fluorite de la cérite sont obtenues; il est à noter que la surface spécifique est le volume poreux de la zircone mésoporeuse $\text{Ce/Zr}=0$ sont inférieurs à ceux des autres rapports ($\text{Ce/Zr}=0,1 ; 0,3 ; 0,7$ et $0,9$).

Parmi les oxydes de métaux, l'oxyde de cobalt sous forme Co_3O_4 est l'un des plus actifs dans l'oxydation totale des composés organiques volatils; dans le cas du propane il semble être le plus actif [42-44]. Il a été reporté que l'oxyde de cobalt de surface spécifique élevée exalte non seulement l'activité catalytique mais aussi l'activité intrinsèque. Comparativement à Co_3O_4 conventionnel cette exaltation de l'activité est reliée à l'amélioration de la réductibilité [45], à la concentration élevée de O-espèce électrophile [46] et à une quantité élevée de lacunes d'oxygène [47]. L'oxyde de cobalt présentant une surface spécifique élevée peut être obtenu via la méthode hard- template, la surface peut dépasser dans ce cas $170\text{m}^2/\text{g}$ [48]. Cette méthode permet la synthèse de l'oxyde de cobalt ordonné dont la structure est déterminée par la structure poreuse de la silice mésoporeuse utilisée comme hard-template. Récemment Co_3O_4 mésoporeux a été synthétisé par réplique de différentes silices mésoporeuses. Par exemple, Gao et coll. ont synthétisé Co_3O_4 mésoporeux avec une surface de $61\text{-}108\text{m}^2/\text{g}$ en utilisant la KIT-6 comme agent structurant ; le catalyseur s'est révélé actif dans l'oxydation de CO [49].

Au cours de ce rappel bibliographique, nous avons vu que les oxydes mésoporeux non siliciques de type SBA-15 présentent d'importantes surfaces spécifiques, de plus il est important de noter que l'intérêt pratique de ce type de matériau réside dans le fait que la charpente mésoporeuse en fait un catalyseur autosupporté et donc nul besoin d'un support additionnel et par conséquent les propriétés catalytiques ne seront pas réduites ; les supports peuvent, d'une part être à l'origine de réactions secondaires lors de l'application catalytique et d'autre part rendre inaccessible une partie des sites actifs aux réactifs. La synthèse d'oxydes mésoporeux Co_3O_4 , ZrO_2 , et l'oxyde mixte Ce-ZrO₂ permettra d'allier les propriétés structurales et texturales des mésoporeux et les propriétés physico-chimiques spécifiques à chacun des oxydes. Dans ce chapitre nous avons synthétisés et caractérisés Co_3O_4 et Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0; 0,1; 0,4; 0,9) mésoporeux respectivement via les stratégies de synthèse hard et Soft template.

II.3. Synthèse des oxydes mésoporeux

II.3.1 Synthèse de l'oxyde de cobalt

L'oxyde de cobalt a été synthétisé par la méthode Hard template en utilisant la SBA-15 comme agent structurant et le nitrate de cobalt comme précurseur.

II.3.1 a Synthèse de la SBA-15

Le matériau mésoporeux SBA-15 est préparé comme suit : Une quantité du tribloc copolymère (Pluronic 123) est additionnée à une solution d'acide chlorhydrique à pH = 0,83. Ce mélange est mis sous agitation à une température de 40°C. Une fois la température est atteinte, on ajoute le tétraéthylorthosilicate (TEOS). Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h. La solution est ensuite mise dans des autoclaves en Téflon pendant 48h à 100°C. Le solide est ensuite filtré et séché sous air à température ambiante. Pour éliminer le copolymère afin de libérer la porosité, le matériau SBA-15 est calciné sous air à 500°C pendant 4 heures.

II.3.1.b Synthèse de l'oxyde mésoporeux réductible Co_3O_4

La synthèse de l'oxyde mésoporeux réductible Co_3O_4 par la méthode Hard template se fait selon le protocole suivant [50]:

Une millimole de nitrate de cobalt est ajoutée à 0,15g de SBA15 calcinée ; Après Calcination sous air à 500C° et lavage avec HF (5M) on récupère l'oxyde de cobalt.

II.3.2 Synthèse de l'oxyde Ce-ZrO₂

La Synthèse de l'oxyde mésoporeux Ce-ZrO₂ par la méthode Soft template avec différents rapports Ce/Zr (Ce/Zr=0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,9) se fait selon le protocole suivant [41] :

4g du tribloc copolymère sont ajoutés au mélange contenant 23ml d'eau bidistillée, 100ml de 2-butanol et 1 ml de HCl (35% HCl) ; le mélange est mis sous agitation à 80°C (solution A). La solution (B) est composée de 12ml de butoxide de zirconium ((Zr(OBU)₄), 8 ml de diéthylène glycol et 100 ml de 2-Butanol (solution B). On ajoute lentement la Solution B à la solution A. On laisse sous Agitation pendant 3h, Une quantité connue de nitrate de cérium est ajoutée à ce mélange. Le mélange final est ensuite transféré dans des autoclaves à 100C° pendant 24h. Après lavage avec l'éthanol, filtration et séchage à 80°C pendant une nuit et calcination sous air à 500°C on récupère Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,9).

II.4. Résultats

II.4.1. Analyse structurale par diffraction de rayons X

II.4.1.a : Principe

Un solide présentant la même composition chimique, peut exister sous différentes phases cristallographiques, chaque phase pouvant posséder des caractéristiques et des propriétés catalytiques distinctes. La diffraction de rayons X (DRX) est la méthode la plus efficace et la plus simple pour caractériser un composé cristallisé. Elle permet de déterminer la nature et la structure cristallographique d'un solide. Elle se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X (production des rayons X à l'aide d'une source constituée d'un filament de tungstène et d'une anticathode de Cu ou Mo excitée à la tension optimale d'émission du rayonnement caractéristique, un filtre ou un monochromateur sélectionne la raie Ka) sur l'échantillon disposé sur un support en pyrex légèrement creusé. Lorsque le faisceau atteint l'échantillon (avec un angle θ), il est diffracté d'un angle θ , puis détecté par un compteur à scintillation.

Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} = distance interréticulaire de la famille du plan hkl) et du rayonnement incident (longueur d'onde λ) par la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

d_{hkl} : distance interréticulaire entre deux plans d'indice de Miller hkl (en nm)

2θ : angle formé par les faisceaux incident et diffracté (angle de Bragg) ($^{\circ}$ A)

λ : longueur d'onde du rayonnement $K\alpha$ ($^{\circ}$ A)

n : ordre de série de diffraction de Bragg (nombre entier)

L'appareil utilisé est un diffractomètre à poudre BRUKER D8 Advance (**figure II.5**), fonctionnant en mode $\theta/2\theta$ (**figure II.6**) et équipé d'une anticathode en cuivre utilisant la raie $K\alpha$ d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5406\text{\AA}$, d'un monochromateur secondaire (permettant de s'affranchir du rayonnement de fluorescence), d'un goniomètre $\theta - \theta$ et d'un porte échantillon tournant (pour éviter les orientations préférentielles).

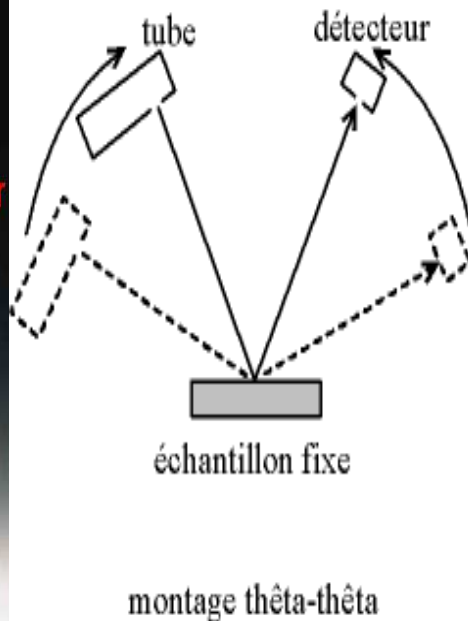
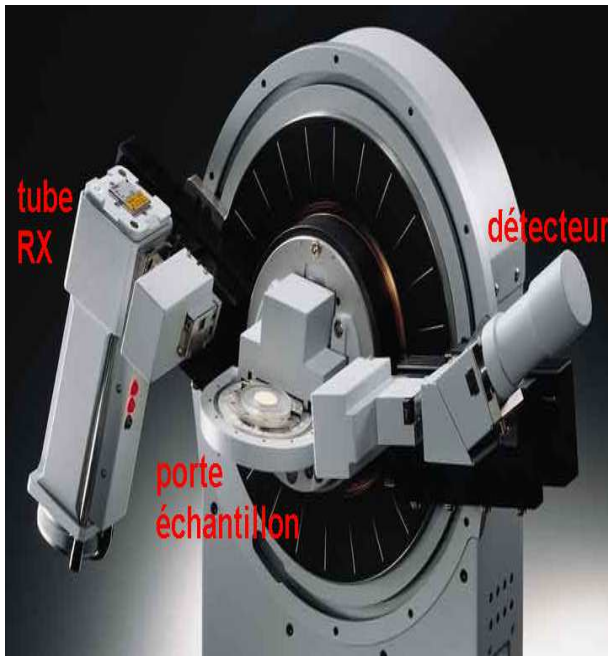


Figure. II.5 – Goniomètre (BRUKER D8 Advance)

Figure II.6 – Principe du montage $\theta-\theta$

Les analyses ont été réalisées à température ambiante. L'échantillon à analyser est placé sous forme de poudre sur un support plat. Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire en 2θ allant de $0,5$ à 7° pour les petits angles et du 15 à 70° pour les grands angles. Les diffractogrammes obtenus ont été traités avec le logiciel EVA, commercialisé par la société SIEMENS.

II.4.1.b : Étude structurale des oxydes mésoporeux

Les diffractogrammes aux petits et aux grands angles des oxydes sont reportés sur la figure II-7. Aux petits angles, le diffractogramme du matériau mésoporeux SBA-15 calciné à 500°C (**Figure II.7.b**) montre trois pics indexés avec les indices de Miller (100), (110) et (200) sur la base d'une maille hexagonale. Par contre, les diffractogrammes de Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,9) calcinés à 500°C (**Figure II.7.b**) ne montrent que la réflexion (100) traduisant la répétition régulière de la distance séparant deux centres de canaux. Les réflexions secondaires (110) et (200) indiquant un agencement régulier des canaux dans l'espace sont absentes ; la présence d'une seule réflexion suggère une répétition régulière de la taille des pores dans une structure désordonnée. Toutefois, Pinnavaia et coll. [51] ont montré que la présence d'un seul pic peut être reliée soit à de petites tailles de particules soit à un défaut d'ordre cristallographique. Le diffractogramme de Co₃O₄ montre la présence de la raie (100), les raies secondaires (110) et (200) se présentent sous forme d'épaulement. Il est à noter que les oxydes synthétisés sont moins bien ordonnés que la SBA-15 et ceci quelle que soit la stratégie de synthèse utilisée

Les structures des oxydes préparés ont été déterminées en comparant les raies obtenues sur les diffractogrammes RX aux grandes angles des oxydes avec celles des composés de référence présents dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Le diffractogramme de l'oxyde de cobalt présente une structure cristalline avec des raies de diffraction caractéristiques de la phase cubique de l'oxyde de cobalt [FD3m(227)] correspondant aux plans (220) (311) (400) (422) (511) (440) [52].

Le diffractogramme de l'oxyde de zirconium calciné à 500°C présente les raies caractéristiques de la phase monoclinique (-111) et (111) respectivement à $2\theta = 28,45^\circ$ et $31,42^\circ$ et la raie principale caractéristique de la phase tétragonale (111) à $2\theta = 30,42^\circ$ [53]. Il est à noter que la structure de ZrO₂ est préservée après incorporation du cérium et ceci même pour le rapport Ce/Zr le plus élevé (0,9). Il est intéressant de noter un déplacement des pics vers des valeurs plus faibles de 2θ et donc vers les distances interréticulaires plus élevées ; ceci est dû à l'expansion du réseau de la zircone provoquée par l'incorporation du Ce⁴⁺ (rayons de Zr⁴⁺ et Ce⁴⁺ sont respectivement 0.84Å et 0.97Å) ; ceci implique la formation d'une solution solide. Pour les rapports Ce/Zr= 0,4 et 0,9 on observe clairement la formation de deux phases : la solution solide Ce-ZrO₂ et celle de la fluorite pour la cériine.

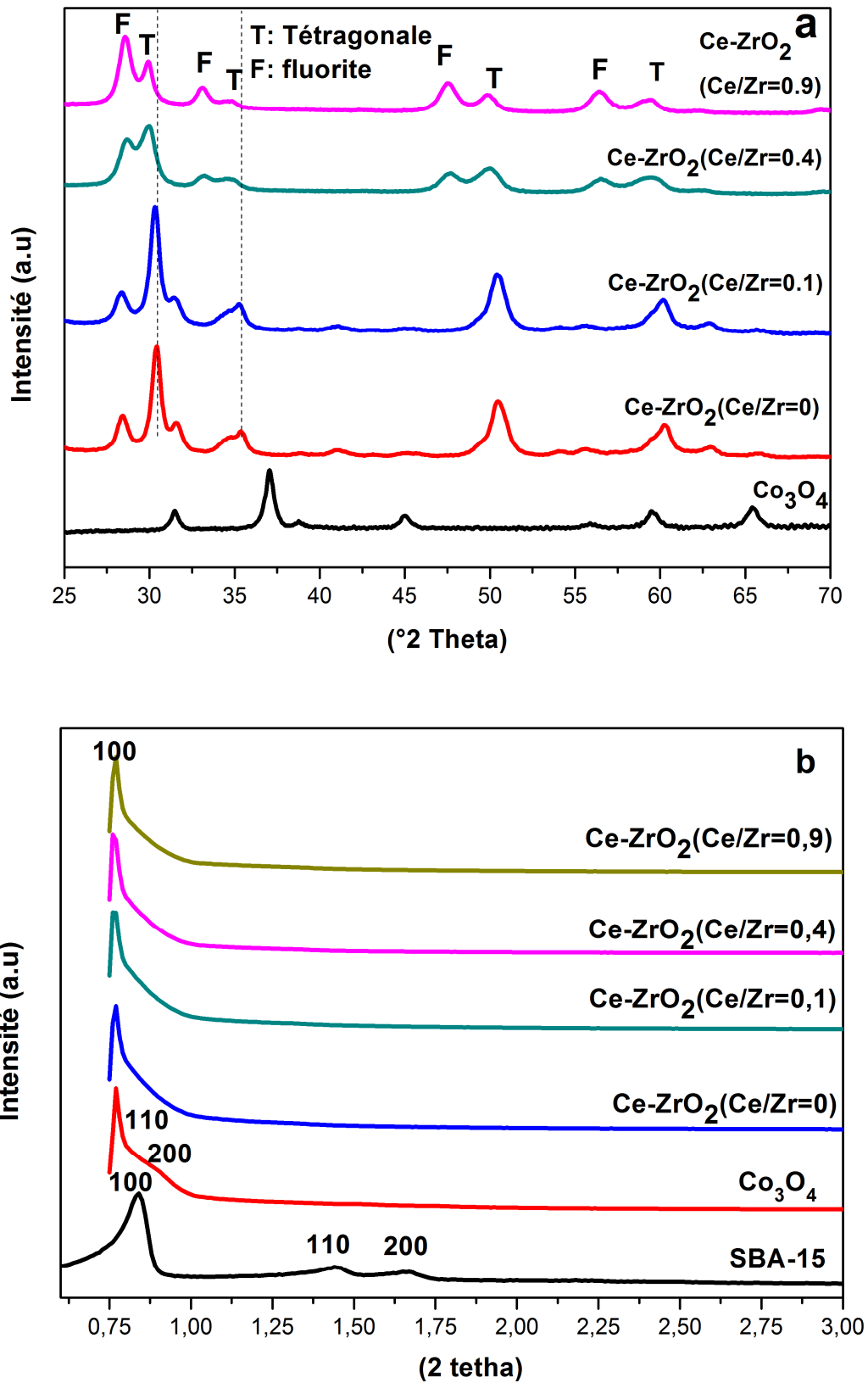


Figure. II.7. Diffractogrammes des oxydes mésoporeux

II.4.2. Caractérisations par adsorption-désorption d'azote.

II.4.2.a. Principe

Les solides présentent sur leur surface des défauts, voire des pores de tailles variables, qui augmentent la surface de contact du solide avec l'extérieur (surface active). La valeur de l'aire spécifique étant directement liée au nombre de pores à la surface du solide, ce paramètre est très important en catalyse hétérogène où une grande aire spécifique est généralement recherchée. L'une des méthodes les plus utilisées pour la détermination de l'aire spécifique est celle proposée par Brunauer, Emmet et Teller, connue sous le nom de méthode BET. Elle repose sur l'évaluation de la quantité de gaz inerte physisorbée sur le solide étudié.

La manométrie d'adsorption d'azote sert à déterminer les caractéristiques texturales de solides (surfaces, volumes et distribution en tailles de pores). La quantité d'azote physisorbé à température constante (77K) à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression. On obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante. Ces isothermes ont été classées en 6 catégories (**Figure II-8**). [54].

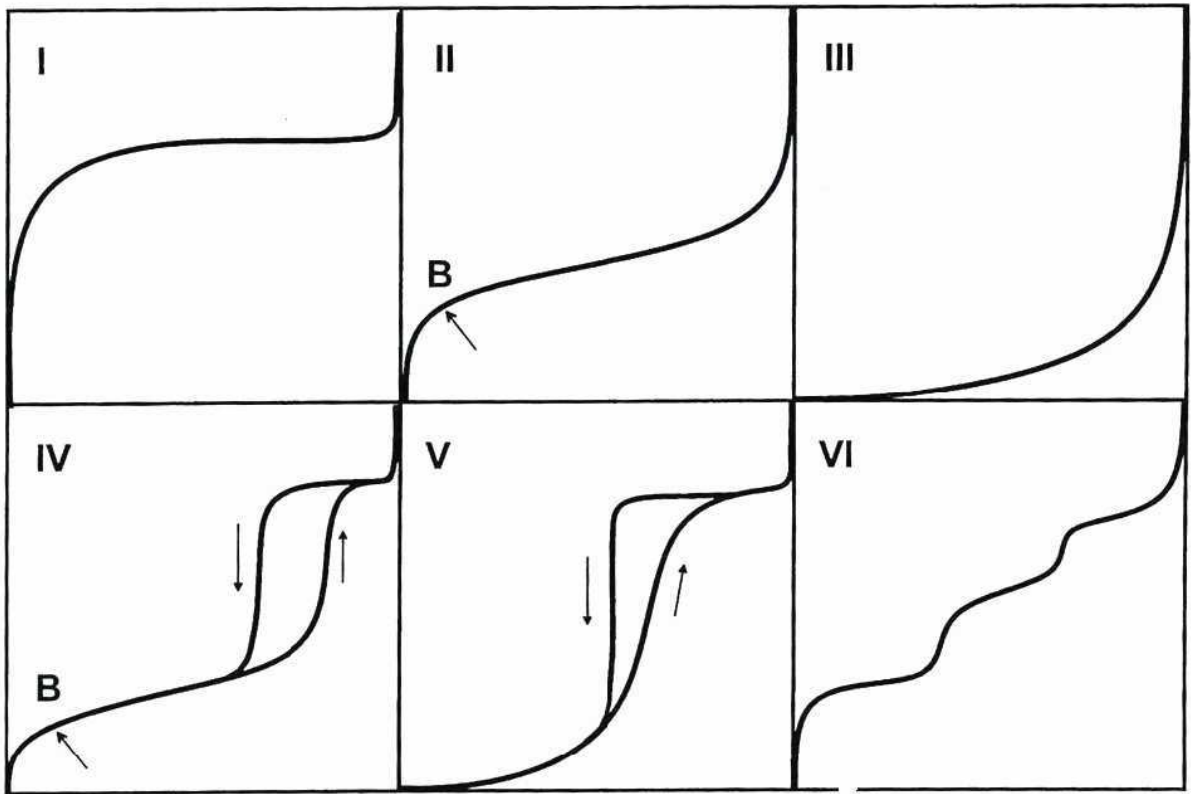


Figure II.8: Différents types d'isothermes d'adsorption-désorption, selon la classification de l'IUPAC. [54]

- Le type I est obtenu sur des solides microporeux (\emptyset poreux < 2 nm).
- Les types II et III sont obtenus sur des solides non poreux ou macroporeux, pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Le type III est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle. Avant le point B (isotherme de type II, faibles valeurs de pressions relatives p/p°), une monocouche de molécule d'azote se constitue sur le solide. Au-delà de ce point, à des pressions plus élevées, on observe une adsorption multicouche. La section quasi-linéaire du graphe correspond à l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée qui continue jusqu'à ce que la pression de condensation soit atteinte. L'adsorption sur ce substrat est totalement réversible.
- Les types IV et V sont obtenus en présence de solides mésoporeux ($2 < \emptyset$ poreux < 50 nm). Le saut apparaissant aux hautes valeurs de pressions relatives est lié au phénomène de condensation capillaire (remplissage de la mésoporosité). Une fois les pores remplis, l'adsorption continue à la surface du solide. Le phénomène inverse a lieu à une pression différente lors de la désorption

généralisant le cycle d'hystérésis. Le type V est très rare et est associé à des solides dont la chaleur d'adsorption est quasiment nulle.

Les isothermes à marche du type VI sont rares également. Elles sont obtenues avec des surfaces assez bien définies comme des noirs de carbone graphites [55]. Pareillement, quatre boucles d'hystérésis typiques ont été retenues (figure II.9). Différentes formes de pores leur sont associées. La boucle H1 est souvent obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme. Quand la distribution des pores est moins bien définie, la porosité intergranulaire est caractérisée par l'hystérésis de type H2. Les types H3 et H4 sont obtenus avec des pores en fentes ou dans le cas de particules sous forme de feuillets.

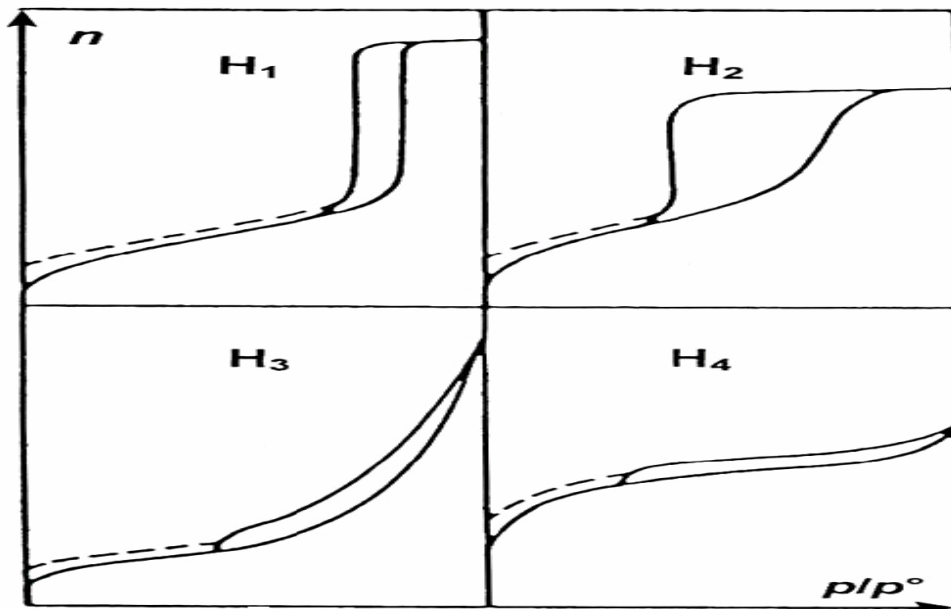


Figure. II.9 : Les quatre boucles d'hystérésis selon la classification de L'I.U.P.A.C. [54].

II.4.2.b. Mesure des surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques sont déterminées par l'emploi de la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (BET) [56] Cette méthode est fondée sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis, chacun d'eux n'admettant qu'une seule molécule adsorbée. Tous les sites possédant la même énergie, la surface est homogène ;
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide;
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables;

- A partir de la deuxième couche adsorbée, la chaleur d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction. Ceci revient à dire que l'interaction avec le solide devient négligeable au-delà de la monocouche ; il y a réversibilité du phénomène à tout instant ce qui indique un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et se désorbent. Seules les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux pourront être déterminées par ce modèle. Dans le cas des solides microporeux, le phénomène d'adsorption ne peut pas être décrit par les hypothèses précédentes. Cependant, faute d'un modèle universellement admis, il est d'usage de calculer la surface spécifique d'un solide microporeux à l'aide de l'équation BET. On utilise en pratique l'expression linéarisée dans le domaine de formation de la monocouche ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) ;

$$P / [V(P_0 - P)] = [1 / (v_m C)] + [(C - 1) / (v_m C)] P / P_0 \quad \text{II.2}$$

P : Pression d'équilibre

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P

v_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat

C : Constante caractéristique du système gaz / solide étudié.

Le trace de $P / [V(P_0 - P)]$ en fonction de P/P_0 permet d'accéder à $V_m = 1/(\alpha + \beta)$ Avec α : pente et β : ordonnée à l'origine de la droite. La surface BET est alors calculée à l'aide de la formule :

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M \quad \text{(II.3)}$$

m : masse du solide analysée

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å pour N₂)

N : nombre d'Avogadro

V_M : volume molaire 22414 cm³/mol.

Dans le cas de l'azote, l'équation II.3 devient :

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = 4,35 \cdot V_m \quad \text{(II.4)}$$

II.4.2.c. Détermination de la répartition poreuse ou distribution de la taille des pores

L'étude des solides mésoporeux est étroitement liée au phénomène de condensation capillaire et à son expression quantitative donnée par l'équation de Kelvin qui relie la pression relative et r_K le rayon du ménisque formé à l'intérieur du pore :

$$\ln P/P_0 = - f \cdot \gamma \cdot V \cdot \cos \theta / R T r_K \quad \text{(II.5)}$$

γ : tension superficielle de l'adsorbat à la température T

$r_K = r_p - t$; r_p : rayon du pore, t : épaisseur de la couche adsorbée et r_K : rayon de Kelvin

R : constante des gaz parfaits

θ : angle de contact (pris égal à zéro)

V : volume molaire du liquide (condensat)

f : facteur de forme (dépend de la forme du ménisque).

Différentes méthodes ont été proposées dans la littérature pour tenir compte de facteurs tels que la forme des pores, leur longueur ou encore la courbure du ménisque. Les valeurs de l'épaisseur t sont calculées à partir des données d'adsorption obtenues pour un solide non poreux de même nature que l'échantillon. Dans la pratique on utilise les expressions mathématiques « standards » établies expérimentalement. Parmi les plus utilisées, on trouve dans le cas de l'azote l'expression de Halsey:

$$t = 3,5 \cdot (5 / \log P/P_0)^{1/3} \quad \text{(II.6)}$$

Ou encore celle utilisée par Harkins et Jura :

$$t = [13,99 / (0,034 - \log P/P_0)] \quad \text{(II.7)}$$

Les incréments de volume et de surface correspondant à chaque famille de pores sont obtenus à l'aide d'un modèle géométrique de forme de pore. La répartition poreuse s'obtient en traçant la courbe dV/dr_p en fonction de r_p . Différentes méthodes de calcul ont été proposées dans la littérature, la méthode BJH [57] du nom de ses auteurs (Barrett, Joyner et Halenda) étant la plus simple et de loin la plus fréquemment employée. Le principe de la méthode BJH est simple [58]. Il consiste à diviser la branche de désorption de l'isotherme en intervalle de pression relative. Le calcul s'effectue en partant des pressions relatives les plus élevées. A chaque décrétement de pression, le volume désorbé dV provient à la fois :

- de la vidange capillaire des pores dont le rayon correspond aux pressions relatives données par la loi de Kelvin.
- de la diminution de l'épaisseur du film adsorbé sur les parois des pores déjà vides de leur condensat capillaire.

II.4.2.d : Etude par adsorption d'azote des oxydes

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des oxydes Co_3O_4 et Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr}=0; 0,1; 0,4; 0,9$) sont représentées sur la figure II.10. En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [54], les isothermes sont de type IV; ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux ce qui confirme la mésoporosité des oxydes synthétisés. D'autre part la figure II.10.

montre des distributions poreuses étroites pour Co_3O_4 et Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr}=0, 0,1$ et $0,4$) ; pour Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr}=0,9$) la distribution poreuse est plus large ce qui est dû probablement à un effondrement partiel de la porosité hexagonale de la structure causée par un taux de substitution plus important des ions cérium dans le réseau de la zirconne. Ces distributions poreuses sont centrées à 8,74 nm; 9,75 nm ; 13,2 nm et 19 nm respectivement pour Co_3O_4 et Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr}=0; 0,4$ et $0,9$).

Les surfaces spécifiques des oxydes Co_3O_4 et Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr}=0, 0,1, 0,4$ et $0,9$) sont reportées dans le tableau II.3. La surface spécifique de Co_3O_4 est plus élevée que celle d'un oxyde de cobalt conventionnel qui est de l'ordre de $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Pour Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr}= 0,1, 0,4$) les surfaces spécifiques sont supérieures à celle de la zirconne pur ce qui peut s'expliquer par l'expansion du réseau de la zirconne suite à l'insertion de Ce dans son réseau ce qui est en accord avec les résultats DRX. Pour Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr}= 0,9$) la surface spécifique est plus faible que celle de la zirconne ce qui peut s'expliquer par une condensation plus faible de la zirconne quand la teneur en cérium augmente.

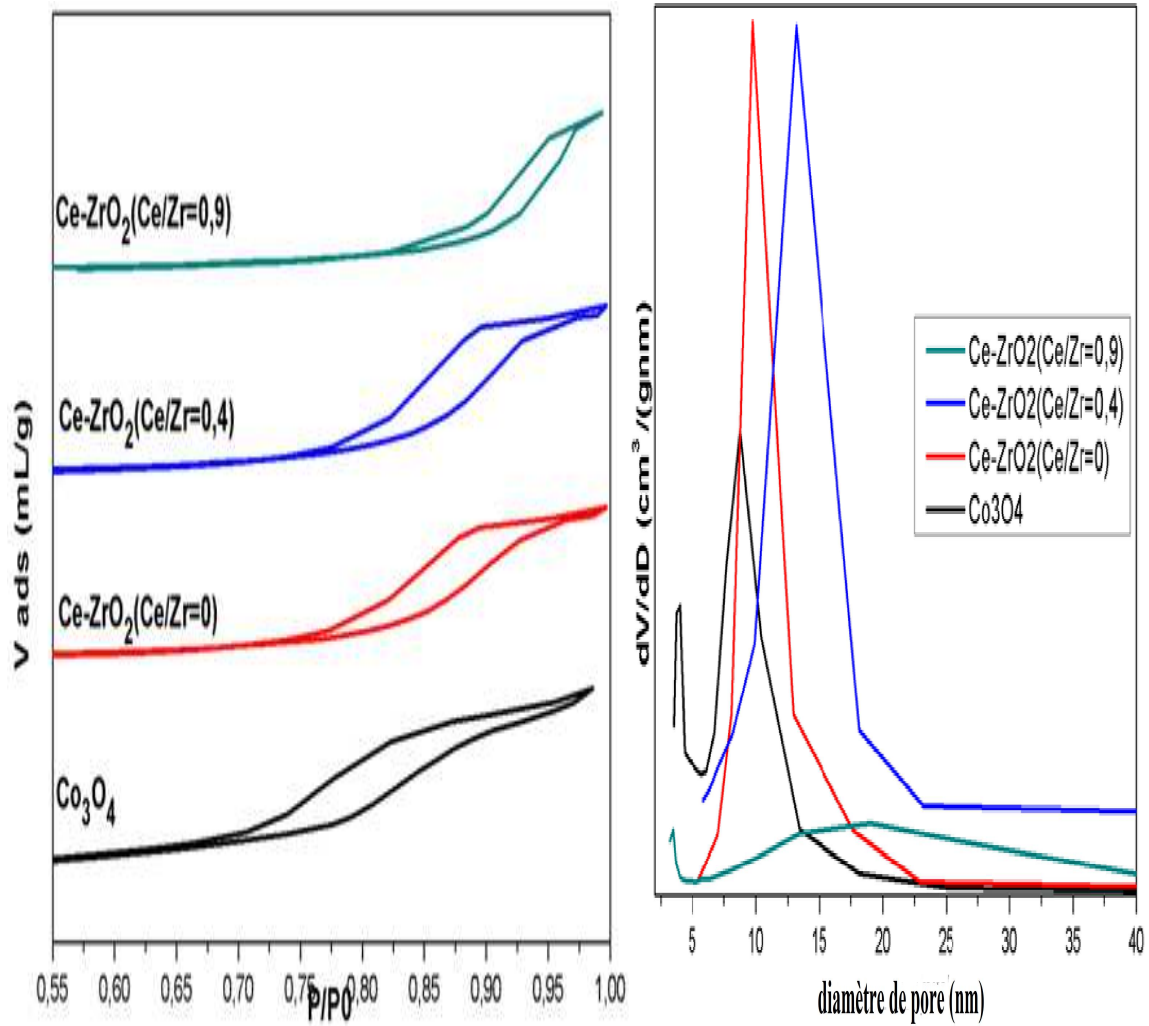


Figure II.10 : isothermes d'adsorption-désorption et courbes de distribution poreuse des oxydes

II.3: Tableau Surfaces spécifiques des oxydes

| | S_{BET} (m ² /g) |
|---------------------------------------|-------------------------------|
| Co₃O₄ | 164 |
| Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0) | 56 |
| Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,1) | 64 |
| Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,4) | 64 |
| Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,9) | 50 |

II.4.3. Étude par Réduction en Température Programmée RTP

II.4.3.a. Principe

En présence d'un agent réducteur, un oxyde peut se réduire en formant principalement de l'eau et un sous oxyde. Si les conditions opératoires le permettent, la réaction peut être totale :



Dans le cas où le degré d'oxydation du métal est supérieur à un, la réduction totale peut se dérouler en plusieurs étapes (une étape par degré d'oxydation).

La RTP permet de suivre le comportement d'un échantillon solide sous atmosphère réductrice. Le principe de cette analyse consiste à balayer l'échantillon par un flux d'hydrogène dilué dans l'argon. Le suivi de la quantité d'hydrogène consommée en fonction de la température permet le tracé d'un profil RTP et l'évaluation du taux de réduction de l'échantillon analysé.

II.4.3.b. Conditions expérimentales

Les analyses RTP ont été réalisées sur un AMI-200 de marque ZETON ALTAMIRA. L'acquisition des courbes RTP des solides s'est faite entre 25 et 900°C avec une rampe de température de 50°C min⁻¹. Le gaz de réduction est un mélange à 5% d'hydrogène dans de l'argon. Le dispositif est composé d'un détecteur à conductivité thermique (qui permet de détecter et de quantifier la quantité d'hydrogène), d'un système d'injection de gaz constitué de débitmètres massiques et de plusieurs vannes trois voies et six voies (permettant de contrôler avec précision le débit et la circulation du flux gazeux), d'un four, d'un saturateur muni d'un manteau chauffant, d'un piège à eau (pour protéger le détecteur de l'eau formée au cours de la réduction) et d'une station nulle (pour calibrer la consommation d'hydrogène). L'échantillon à analyser est placé dans un tube en quartz en forme U. La masse prélevée est fonction de la quantité d'espèces réductibles présente dans le solide.

Prétraitement : Avant chaque analyse, un prétraitement des échantillons a été réalisé de manière systématique dans le but d'éliminer l'eau physisorbée (activation du solide). L'échantillon est placé sous un flux d'argon (30 mL min⁻¹), puis chauffé à 150 °C avec une rampe de 5°C min⁻¹. Après un palier d'une heure, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante. Réduction en **température programmée** : Cette étape correspond à l'analyse proprement dite de la réductibilité de notre solide. Le mélange gazeux (5% H₂/Ar) balaie l'échantillon avec un débit de 30 mL min⁻¹.

La quantité d'hydrogène consommée est mesurée à l'aide du catharomètre (**figure II.11**). Un catharomètre est constitué de deux thermistances parcourues par un courant électrique continu de tension fixe.

Calibrage : Cette dernière étape permettant la calibration du détecteur à chaque analyse a été effectuée. Pour cela, cinq quantités connues d'hydrogène (pulses de calibration) sont envoyées directement sur le catharomètre. La moyenne des intensités des cinq signaux associés à la quantité d'hydrogène permet de calibrer le détecteur et de pouvoir déterminer la quantité d'hydrogène détectée à un instant t .

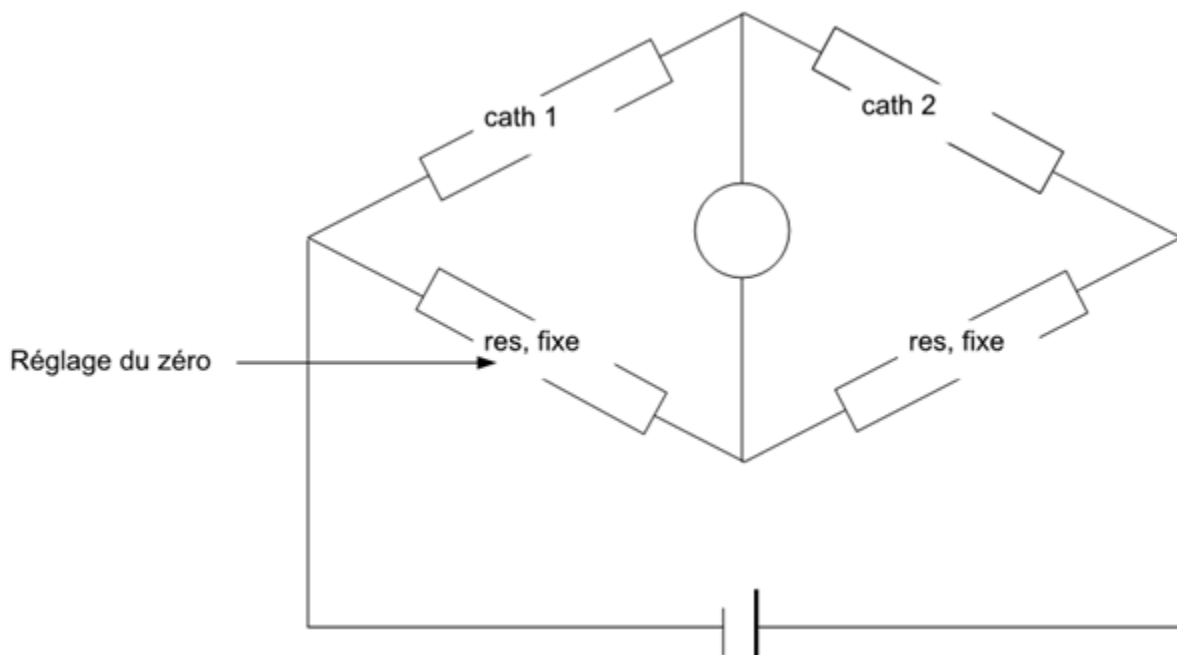


Figure II.11: Schéma d'un catharomètre

À la suite des analyses, le signal est traité afin de déterminer la quantité d'hydrogène consommé. Pour cela, dans un premier temps, nous mesurons par intégration les aires des signaux associés à chaque pulse de calibration. Le rapport entre la valeur moyenne de ces aires et la quantité d'hydrogène contenue dans chaque pulse permet de déterminer la quantité d'hydrogène correspondant à l'ensemble ou à une partie du signal détecté lors de la réduction du solide (valeur obtenue après intégration du profil RTP obtenu). Ces intégrations permettent de réaliser une étude quantitative de la réductibilité des solides. Il est donc possible de déduire la quantité de l'hydrogène consommé expérimentalement et ramenée à 1g de catalyseur.

II.4.3.c. Étude de la réductibilité des oxydes

Les profils RTP des matériaux Co_3O_4 et Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr} = 0 ; 0,1$ et $0,9$) sont représentés dans la figure II.12.

Le profil RTP de Co_3O_4 montre un signal large commençant à une température d'environ 250°C avec un maximum à environ 339°C . Selon la littérature [59] ce signal peut être attribué à la réduction de Co_3O_4 en CoO et à la réduction ultérieure de CoO en Co selon les réactions ci-dessous [60]:



La consommation de H_2 pour les oxydes Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr} = 0 ; 0,1 ; 0,9$) est attribuée à la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} car Zr^{4+} est un cation non réductible. Le profil RTP de Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr} = 0,1$) montre un large pic centré à 544°C ; Il a été rapporté que la solution solide Ce-ZrO_2 présente un seul pic de réduction [61–63], ce résultat est en accord avec les résultats DRX qui ont montré la présence d'une solution solide pour le rapport ($\text{Ce/Zr} = 0,1$).

Le profil RTP de l'échantillon Ce-ZrO_2 de rapport ($\text{Ce/Zr} = 0,9$) est similaire à ceux rapportés dans la littérature pour CeO_2 [64]. Ce résultat est en accord avec les résultats DRX qui ont montré la présence de deux phases ZrO_2 et CeO_2 pour le rapport ($\text{Ce/Zr} = 0,9$) ZrO_2 étant non réductible. Le pic à basse température à 603°C est attribué à la réduction de l'oxygène de la surface et le pic à haute température à 689°C correspond à la réduction de l'oxygène de volume et à la formation de l'état d'oxydation plus bas du cérium (Ce^{3+}).

Le tableau III.4 montre que les valeurs expérimentales d'hydrogène consommé pour la réduction de Co_3O_4 et Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr} = 0,1 ; 0,4$ et $0,9$) sont inférieures aux valeurs théoriques ce qui implique que la réduction n'est pas totale ce qui peut être attribué à une grande stabilisation de ces oxydes mésoporeux comme cela a été observé sur des catalyseurs à base de fer supporté sur silice mésoporeuse ; cette stabilisation a été attribuée à une dispersion élevée de l'oxyde de fer [65].

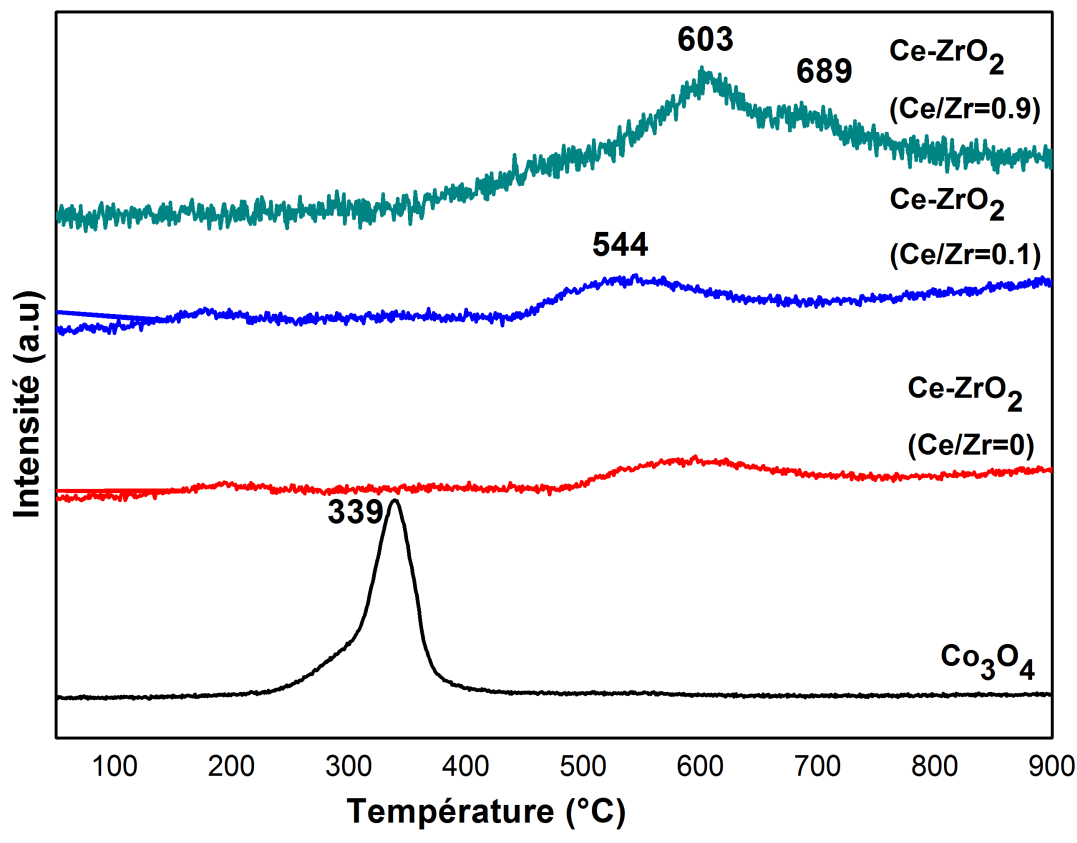


Figure II-12: Courbes RTP des oxydes mésoporeux

Tableau III.4 : Valeurs théoriques et expérimentales d'hydrogène consommé au cours des analyses RTP.

| Supports | Co ₃ O ₄ | Ce-ZrO ₂ (Ce/Zr=0,1) | Ce-ZrO ₂ (Ce/Zr=0,9) |
|---|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Consommation théorique de H ₂ (μmol.g ⁻¹) | 16611 | 356 | 1618 |
| Consommation expérimentale de H ₂ (μmol.g ⁻¹) | 11461 | 128 | 483 |

II.4.4. Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrie (ATD-ATG)

II.4.4.a. Principe

L'analyse thermique différentielle est une méthode utilisée pour déterminer les températures auxquelles se produisent des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température sous atmosphère contrôlée. Sous l'effet de la température, un solide est susceptible de subir un changement d'état physicochimique. Ces réactions s'accompagnent le plus souvent d'un dégagement (cas des réactions exothermiques) ou d'une absorption (réactions endothermiques) de chaleur et souvent d'une perte ou d'un gain de masse.

L'appareil qui a été utilisé dans ce travail combine deux techniques d'analyses thermiques :

- Analyse Thermogravimétrie (ATG ou TG) : elle permet de mesurer la variation d'une masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette variation peut être une perte de masse telle que l'émission de vapeurs ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz (exemple : consommation d'oxygène gazeux lors de l'oxydation d'un métal). L'analyse TG est utilisée pour étudier la stabilité thermique de matériaux, et identifier les évolutions qu'il peut subir suite à des phénomènes de déshydratation, oxydation ou encore décomposition . . .
- Analyse thermique différentielle (ATD) : elle sert à la mesure de la différence de température due aux changements d'enthalpie de l'échantillon chauffé uniformément en fonction de la température et du temps, elle est donc aussi utilisée pour suivre la décomposition ou la formation de certaines espèces et mettre en évidence les phénomènes de cristallisation au cours d'une calcination.

II.4.4.b. Conditions expérimentales

Ces deux mesures ont été effectuées simultanément sur un appareil NETZSCH STA 409 (**figure II.13**) de la température ambiante jusqu'à 1000°C (montée en température de 5°C min⁻¹) sous un flux d'air de 75mL min⁻¹. Deux creusets en alumine ($V = 0,085\text{mL}$) sont placés symétriquement sur le support d'une balance placée dans un four. L'un des creusets contient l'échantillon à analyser (la masse prélevée est fonction de la masse volumique apparente de notre solide et de l'éventuelle exothermicité de la réaction). Dans le cadre de nos expériences, les masses considérées sont de l'ordre de 10 à 30mg. Un système de thermocouples permet de contrôler et de mesurer la

température de l'échantillon. Le logiciel "NETZSCH PROTEUS ANALYSIS" permet de traiter les résultats obtenus.

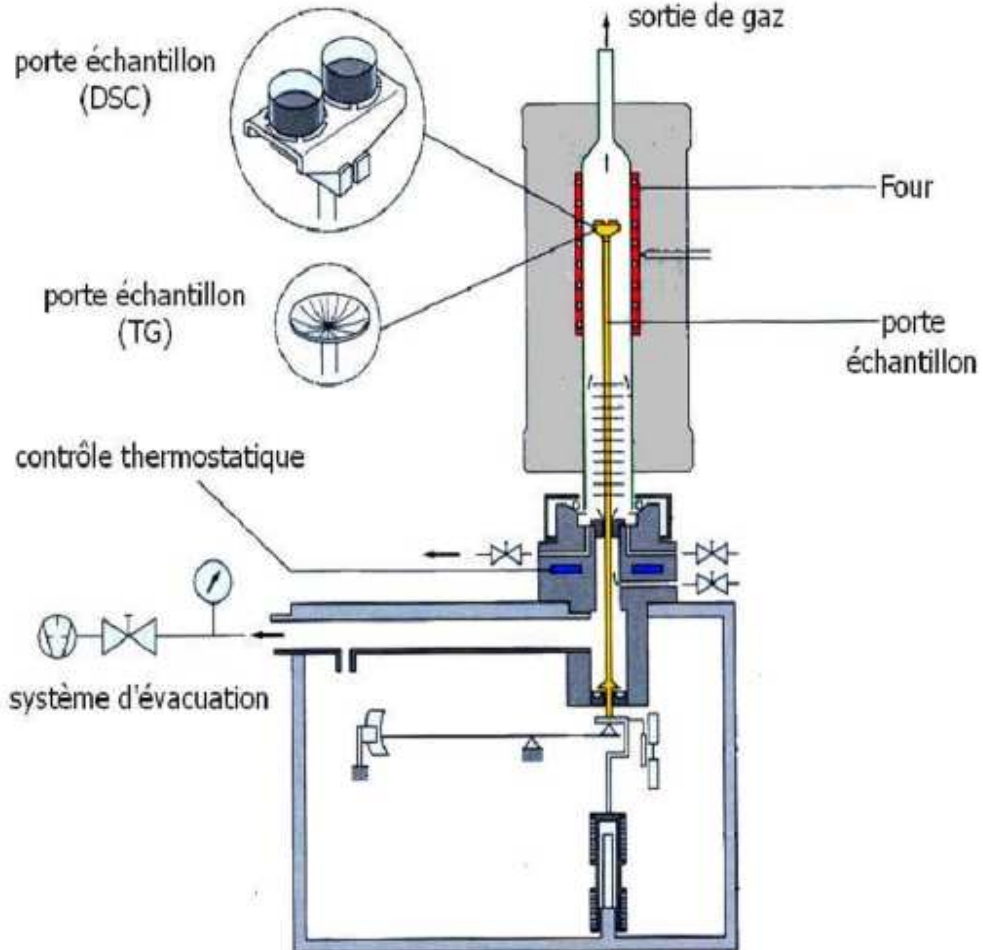


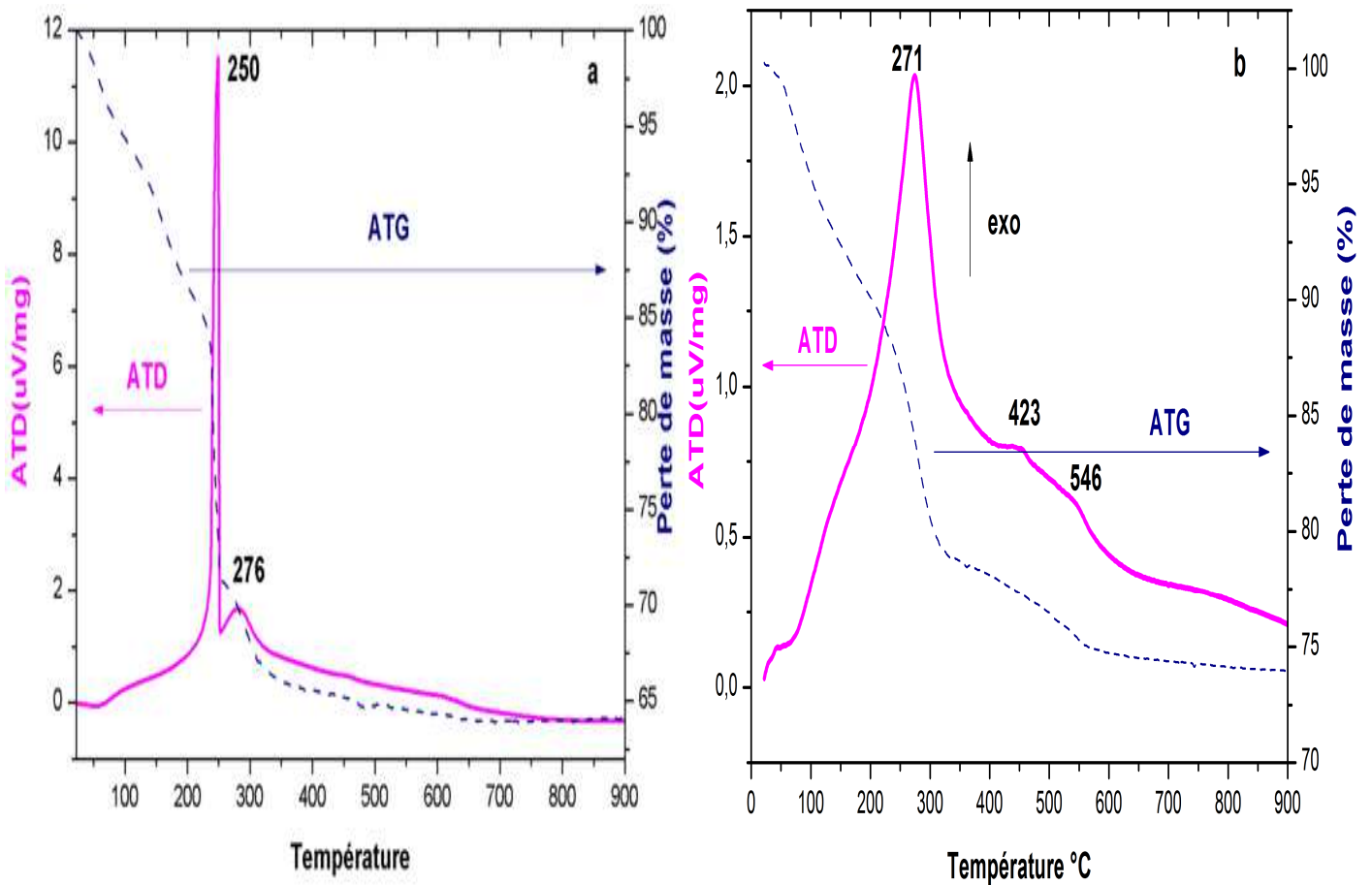
Figure II.13 – Principe de fonctionnement du système ATD/ATG

II.3.4.c. Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD-ATG) des oxydes

Les courbes ATG (Figure II.14) des oxydes mixtes Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,4 et 0,9) montrent une perte de masse importante, de la température ambiante jusqu'à environ 300 °C ; au-delà de cette température la perte de masse est atténuée. La perte de masse globale atteint 35,7% et 26,28% respectivement pour Ce / Zr=0,4 et Ce / Zr=0,9. En parallèle, les courbes ATD présentent un pic endothermique au dessous de 100°C attribué à la désorption de l'eau physisorbée et des pics exothermiques dans le domaine 200°C-300°C attribués à la désorption et à la décomposition du

copolymère tribloc [18, 66]. Les deux épaulements observés à 423°C et 546 °C pour Ce-ZrO_2 ($\text{Ce} / \text{Zr}=0,9$) correspondent à la transition de la forme amorphe à la forme cristalline de la fluorite et de la zirconite [67]. Les DRX de Ce-ZrO_2 ($\text{Ce} / \text{Zr}=0,9$) calciné ont montré la présence de ces 2 Oxydes.

Sur le thermogramme de l'oxyde de cobalt, le pic endothermique observé à 69°C est attribué à la désorption de l'eau physisorbée. En comparant avec les résultats RTP, les deux pics exothermiques à 276°C et 923°C peuvent être assignés respectivement à la transformation de Co_3O_4 en CoO et de CoO en Co . La perte de masse globale est de 11,83%.



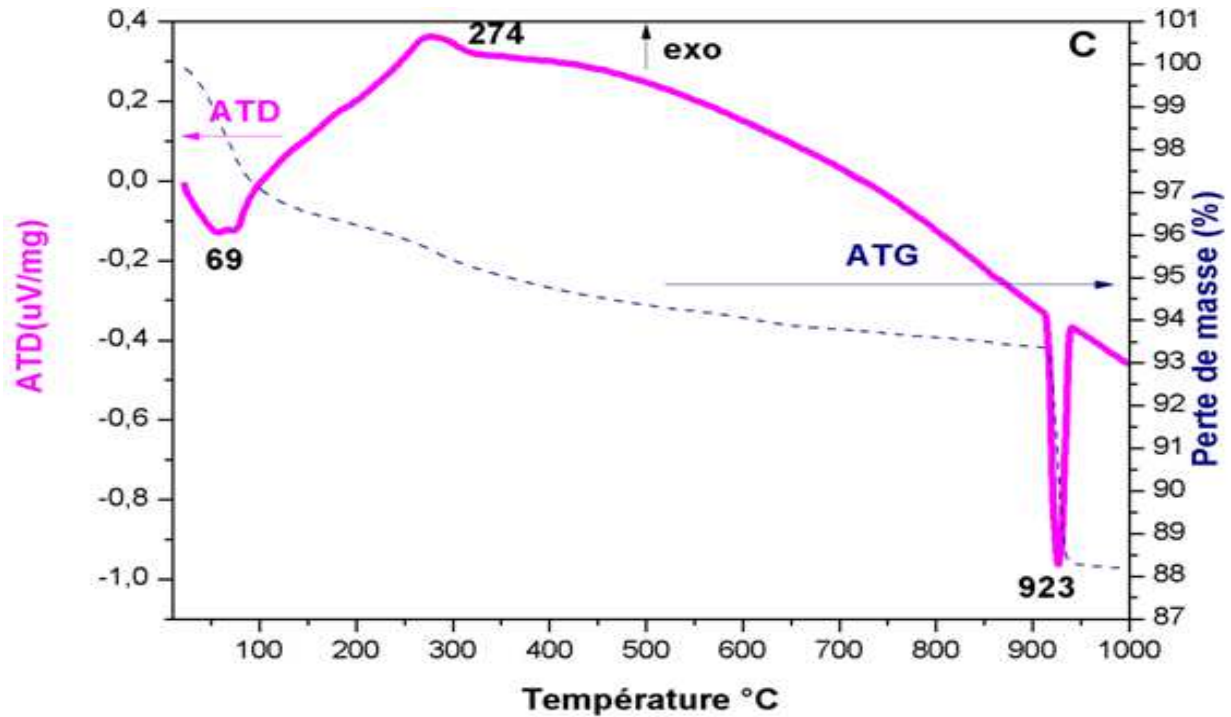


Figure. II.14: Courbes ATD et ATG obtenues lors du traitement thermique des oxydes
(a) : Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,4) ; (b) : Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,9) ; (c) : Co₃O₄.

II.4.5. Caractérisation par IRTF.

II.4.5.a. Principe

Le principe de la spectroscopie infra-rouge consiste à irradier un échantillon par un rayonnement infra-rouge dont l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. Cette dernière est suffisante pour provoquer des transitions entre niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules. Les vibrations moléculaires, stretching, (élongation) et bending (déformation) absorbent une énergie variable selon la nature des atomes et la force des liaisons mises en jeu. De ce fait, toutes les bandes d'absorption seront les signatures caractéristiques de fonctions chimiques.

II.4.5.b. Conditions expérimentales

Les analyses IRTF ont été réalisées à température ambiante sur un spectromètre BRUKER Equinox 55 FTIR équipé d'un détecteur DTGS. Les spectres sont enregistrés dans la gamme 4000 à 400cm⁻¹ avec une accumulation de 32 scans et une résolution de 4cm⁻¹. Pour la caractérisation des solides calcinés, les analyses ont été réalisées en mode transmission et les échantillons ont été préalablement pastillés. Ainsi, 200mg de KBr et 1mg de solide sont mélangés puis pressés à

10 cm^{-2} . La pastille obtenue est fixée sur le porte échantillon et placée dans l'appareil sous atmosphère ambiante. Tous les spectres sont présentés en absorption après avoir soustrait le signal de la référence (KBr).

II.4.5.c. Caractérisation par IRTF des oxydes

Les spectres IR des supports calcinés sont représentés dans la figure II.15. Les spectres révèlent une large bande dont le maximum est à environ 3400 cm^{-1} (Elongation O-H) et une autre à 1600 cm^{-1} (Déformation O-H) ; ces bandes témoignent de la présence d'eau au sein de la charpente.

Pour l'oxyde de cobalt les bandes à 1080 cm^{-1} , 800 cm^{-1} et 460 cm^{-1} sont attribuées respectivement à la bande d'élongation asymétrique Si-O-Si, à la bande d'élongation symétrique Si-O-Si et à la bande de déformation Si-O-Si ; la bande à 960 cm^{-1} est attribuée à la bande d'élongation Si-OH. La présence de ces bandes révèle que la matrice silicatée SBA-15 n'a pas été complètement éliminée par HF. Outre ces bandes, le spectre de l'oxyde de cobalt montre deux autres bandes à 560 cm^{-1} et 660 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement à la vibration Co^{2+} -O en coordination tétraédrique et à la vibration Co^{3+} -O en coordination octaédrique [49, 68]. Il est important de noter l'absence des bandes caractéristiques du sel précurseur le nitrate de cobalt ce qui montre que ce dernier a été complètement transformé en Co_3O_4 .

Pour les oxydes non siliciques la série des bandes enregistrées entre 400 et 800 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison métal-oxygène [68]. Pour les oxydes mixtes Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0; 0,1; 0,4; 0,9) on observe en plus des bandes caractéristiques de la liaison métal-oxygène (400 cm^{-1} – 800 cm^{-1}), la présence d'une bande à 1070 cm^{-1} , T. Tsoncheva et coll. [68] ont attribué cette dernière à la présence d'un composé carboné stable thermiquement ; ce composé est probablement formé lors de la calcination pour éliminer le copolymère tribloc utilisé comme agent structurant.

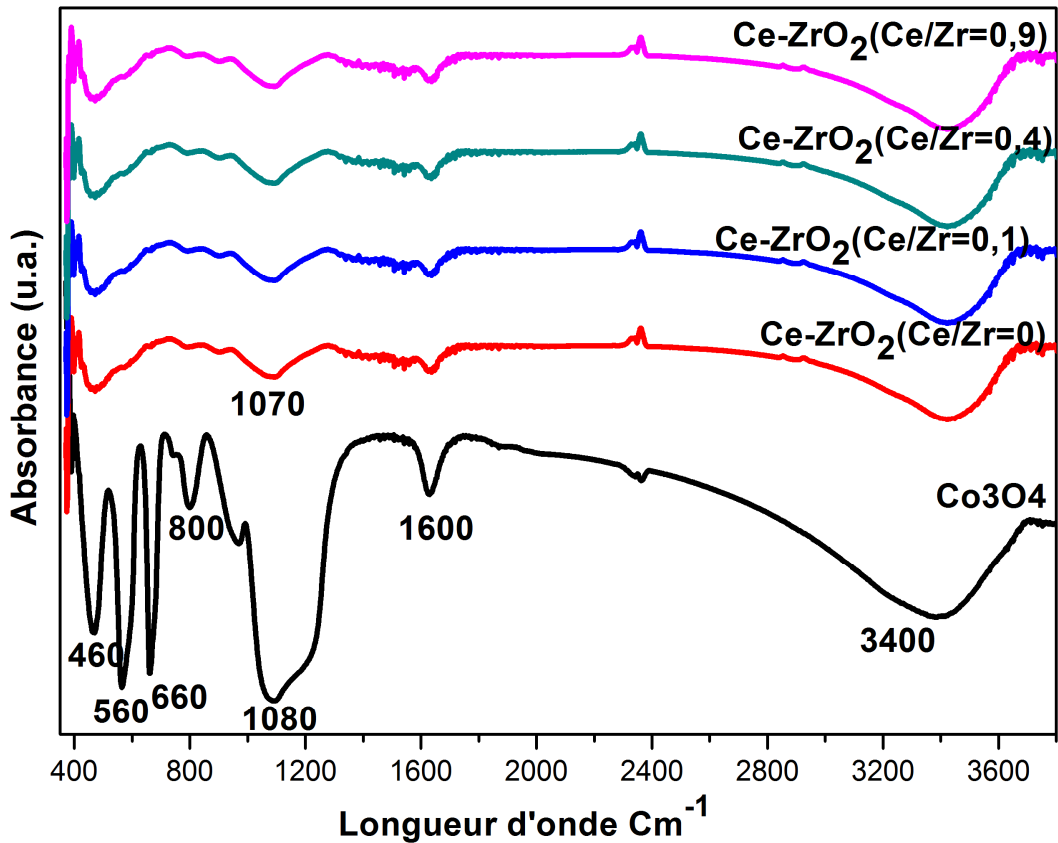


Figure II.15 – Caractérisation par FTIR des oxydes

II.4.6. Caractérisation par UV- visible

II.4.6.a. Principe

L'absorption des molécules dans les régions UV (190-400 nm) ou visible (400-800 nm) permet d'obtenir des informations sur leur structure électronique. La spectroscopie électronique correspond à des transitions des électrons de valence d'un niveau électronique à un autre. La technique de réflexion diffuse a été appliquée aux échantillons puisque les grains diffusent le rayonnement incident dans tout l'espace.

II.4.6.b. Appareillage et mode opératoire

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 io pour toutes les fréquences (double faisceau).

II.4.6.c. Caractérisation par UV- visible des oxydes

Sur la figure II.16 sont présentés les spectres UV-visible en réflexion diffuse des supports calcinés. Le spectre de l'oxyde de cobalt est caractérisé par la présence de deux larges bandes centrées aux environs de 425 nm et 725 nm et un épaulement à 640 nm. Les 2 premières bandes sont assignées à la présence de Co^{3+} en coordination octaédrique des espèces Co_3O_4 bien ordonnées [69-71], l'épaulement à 640nm est quant à lui attribué aux ions Co^{2+} en coordination tétraédrique [72, 73], la bande à 538nm également assignée aux ions Co^{2+} en coordination tétraédrique est enveloppée par la large bande centrée à 425 nm.

Le spectre de la Zirconie pure est caractérisé par la présence d'une bande aux environs de 370 nm attribuée au transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ [74]. Les spectres des oxydes mixtes Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,4 ; 0,9) sont caractérisés par la présence d'une large bande qui s'étale de 300nm à 400nm. H. Kaneko et coll⁺ [75] ont attribué la bande aux environs de 350 nm au transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$. Les bandes attribuées au transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ et au transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ sont enveloppées par la large bande observée sur les spectres des oxydes mixtes Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,4 ; 0,9).

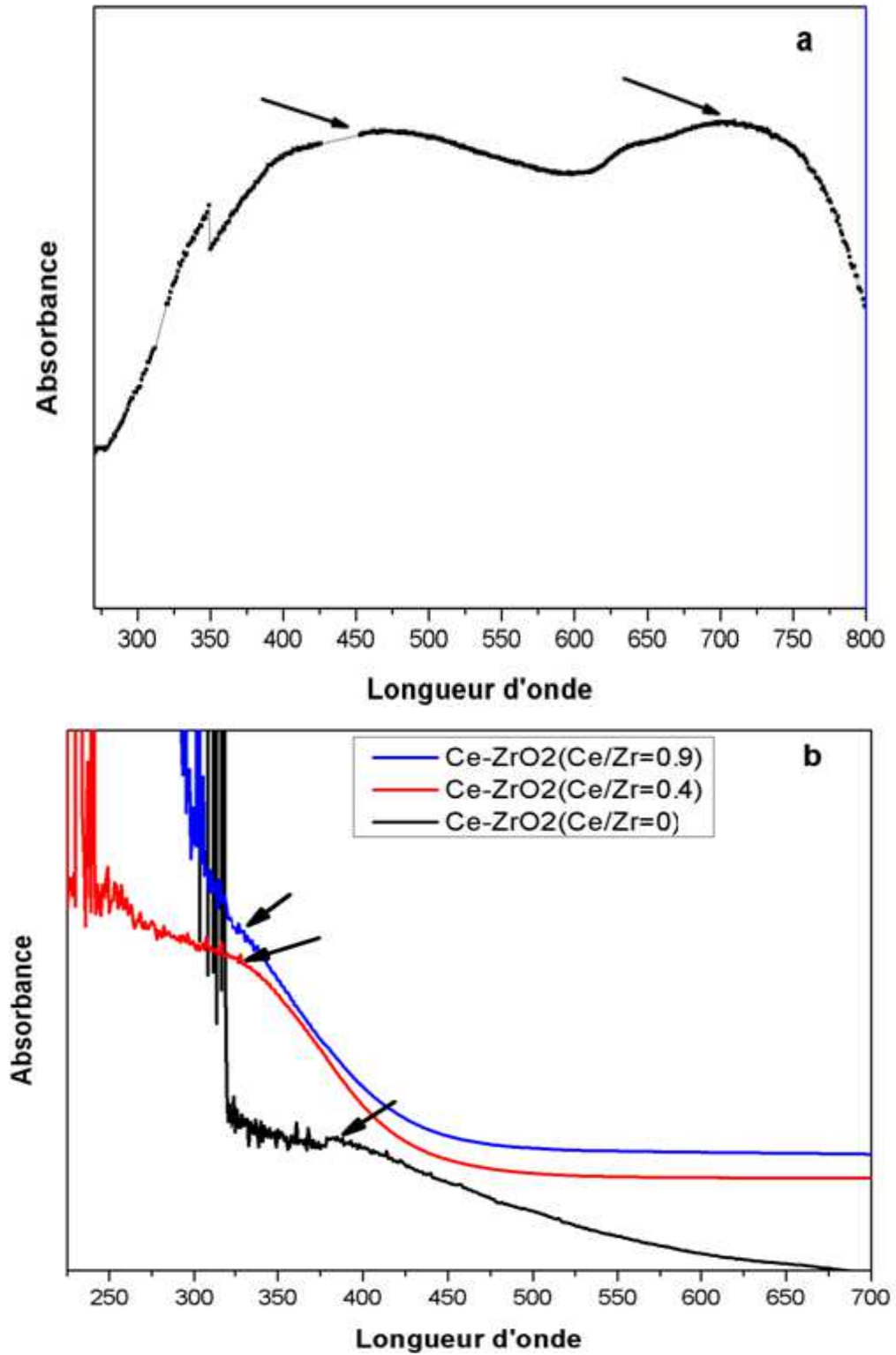


Figure.II.16 : Spectres d'UV-Visible en réflexion diffuse:
(a): Co_3O_4 ; (b): Ce-ZrO_2 (Ce/Zr=0; 0,4; 0,9)

II.5. Conclusion

Ce chapitre a concerné la synthèse de Co_3O_4 et Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr}=0 ; 0,1 ; 0,4$ et $0,9$) mésoporeux via deux stratégies de synthèse hard et Soft template en utilisant respectivement la SBA-15 et le tribloc copolymère (Pluronic 123) comme agents structurants. Les oxydes synthétisés ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques (DRX, Adsorption d'azote, RTP, ATG-ATD, IRTF, UV-VIS); nous avons montré que:

- les oxydes synthétisés sont mésoporeux et de structure hexagonale mais sont moins bien ordonnés que la SBA-15 et ceci quelle que soit la stratégie de synthèse utilisée;
- pour Ce-ZrO_2 il y'a formation d'une solution solide Ce-ZrO_2 pour $\text{Ce/Zr}= 0,1$ et formation de deux phases : la solution solide Ce-ZrO_2 et celle de la fluorite pour la cérine pour $\text{Ce/Zr}= 0,4$ et $0,9$;
- ✓ Pour Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr}= 0,1; 0,4$) les surfaces spécifiques sont supérieures à celle de la zirconne pure ce qui es dû à l'expansion du réseau de la zirconne suite à l'insertion de Ce dans son réseau Pour Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr}= 0,9$) la surface spécifique est plus faible que celle de la zirconne suite à une condensation plus faible de la zirconne quand la teneur en cérium augmente. Les distributions poreuses sont étroites pour Co_3O_4 et Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr}=0, 0,1$ et $0,4$); pour Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr}=0,9$) la distribution poreuse est plus large ce qui est dû probablement à un effondrement partiel de la porosité hexagonale de la structure causée par un taux de substitution plus important des ions cérium dans le réseau de la zirconne;
- ✓ pour les oxydes mésoporeux synthétisés la réduction n'est pas totale ce qui peut être attribué à une grande stabilisation de ces oxydes mésoporeux;
- ✓ le cobalt est présent sous forme de Co^{3+} en coordination octaédrique et Co^{2+} en coordination tétraédrique;

Références

- [1] C. T. Kresge , M. E. Leonowickz ,W. J. Roth , J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*. 359 (1992) 710.
- [2] J. S. Beck , J.C. Vartuli , W. J. Roth , M .E.Leonowickz , C.T.Kresge , K. D. Schmitt, C. T. W. Chu , D. H. Olson , E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. Lshlenker, *J. Am. Chem .Soc.* 114 (1992) 10834.
- [3] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka. G. D. Stucky, *Science*. 279 (1998) 548.
- [4] R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* 8 (1996) 981.
- [5] I.Hamley; *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press: Oxford. (1998).
- [6] J.Yang, G.Wegner, *Macromolecules*. 25 (1992) 1786.
- [7] K. Flodstrom, V. Alfredsson, *Micro. Meso. Mater.* 59 (2003) 167.
- [8] P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson, K. Flodstrom, *Langmuir*. 17 (2001) 5398
- [9] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [10] D. G. Choi, S. M. Yang, *J. Colloid. Interface. Science*. 261 (2003) 127
- [11] S. Namba and A. Mochizuki, *Res. Chem. Int.* 24 (1998) 561.
- [12] J. C. Vartuli, W. J. Roth, J. S. Beck, S. B. McCullen, C. T. Kresge, Springer-Verlag: Berlin. 1 (1998) 97.
- [13] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schuth, *Micro. Meso. Mater.* 95 (2001) 44.
- [14] F. Kleitz,W. Schmidt, F. Schuth, *Micro. Meso. Mater.* 65 (2003) 1.
- [15] M. J. Lawrence, *Chem. Soc. Rev.* 23 (1994) 417.
- [16] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A.Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1176.
- [17] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Pettroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schuth, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* (1994) 1387.
- [18] C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, *Micro. Mater.* 2 (1993) 27.
- [19] A. Sayari, P. liu, *Micro. mater.* 12 (1997) 149.
- [20] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego. (1990).
- [21] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* 34 (1995) 2014
- [22] B. Grzybowska-Świerkosz, *Appl. Catal. A* . 157(1997)263.

- [23] M. Labaki, S. Siffert, J. F. Lamonier, E. A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, *Appl. Catal. B.* 43(2003)261.
- [24] M. Labaki, J. F. Lamonier, S. Siffert, A. Aboukaïs, *Thermochimica Acta.* 427(2005)193.
- [25] M. Labaki, J. F. Lamonier, S. Siffert, F. Wyrwalski, A. Aboukaïs, *Thermochimica Acta,* 443(2006)141.
- [26] H. Laversin, D. Courcot, E.A. Zhilinskaya, R. Cousin, A. Aboukaïs, *J. Catal.* 241(2006)456.
- [27] D. Hleis, M. Labaki, H. Laversin, D. Courcot, A. Aboukaïs, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects.* 330(2008)193.
- [28] J.A. Knowles, M.J. Hudson, *J. Chem. Soc.. Chem. Commun.* (1995) 2083.
- [29] J.A. Knowles, M.J. Hudson, *J. Mater. Cheln.* 6 (1996) 89.
- [30] B. Zhou, B. Delmon, *Proceedings of the second international conference on spillover.* 1989.
- [31] S. Ahmed, M. Krumpelt, *International, J. of Hydr. Ene.* 26 (2001) 291.
- [32] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *J. of Power Sources.* 158 (2006) 1348.
- [33] J. Kaspar, P. Formasiero, N. Hickey, *Catal. Today.* 77 (2003) 419
- [34] J. Kaspar, P. Formasiero, N. Hickey, *J. of Solid State Chemistry.* 171 (2003) 19.
- [35] H. Shinjoh, *Journal of Alloys and compounds.* 408 (2006) 1061.
- [36] Y. Moro-Oka, W. Ueda, K. H. Lee, *J. Molec. Catal. A/ Chemical.* 199 (2003) 139.
- [37] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergio, G. Gubitosa, A. Ferrero, M. Graziani, *J. Catal.* 164 (1996) 173.
- [38] C. de Leitenburg, A. Trovarelli, G. Bini, F. Cavani, J. Llorca, *Appl. Catal. A.* 139 (1996) 161.
- [39] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Cata. Tod.* 43 (1998) 79.
- [40] P. D. Tang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature.* 396 (1998) 152.
- [41] M. H. Youn, J. G. Seo, K. M. Cho, S. Park, D. R. Park, J. C. Jung, I. K. Song, *inter. J. hydr. energy.* 33 (2008) 5052.
- [42] B. E. Solsona, T. García, C. D. Jones, S. H. Taylor, A.F. Carley, G. J. Hutchings, *Appl. Catal. A.* 312 (2006) 67.
- [43] J. Lojewska, A. Kolodziej, P. Dynarowicz-Latka, A. Weselucha-Birczynska, *Catal. Today* 101 (2005) 81.
- [44] J. Haber, W. Turvk, *J. Catal.* 190 (2000) 320.
- [45] B. Solsona, T. E. Davies, T. García, I. Vázquez, A. Dejoz, S.H. Taylor, *catalysts, Appl. Catal. B.* 84 (2008) 176.
- [46] Q. Liu, L.-C. Wan, M. Chen, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *J. Catal.* 263 (2009) 104.

- [47] T. Garcia, S. Agouram, J. F. Sánchez-Royo, R. Murillo, A.M. Mastral, A. Aranda, I. Vázquez, A. Dejoz, B. Solsona, *Appl. Catal. A.* 386 (2010) 16.
- [48] A.-H. Lu, D. Zhao, Y. Wan (Eds.), RSC Publishing, RSC Nanoscience and Nanotechnology. 2010
- [49] S. Sun, Q. Gao, H. Wang, J. Zhu, H. Guo, *Appl. Catal. B.* 97 (2010) 284.
- [50] W. Yue, W. Zhou, *Chem. Mater.* 19 (2007)2359.
- [51] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science.* 269 (1995) 1242.
- [52] B. Solsona, T. Garcíá, G. J. Hutchings, S. H. Taylor, M. Makke, *Appl. Catal. A.* 365 (2009) 222.
- [53] C. F. Oliveira, F. A. C. Garcia, D. R. Araújo, J. L. Macedo, S. C.L. Dias, J. A. Dias, *Appl. Catal. A.*413 (2012) 292.
- [54] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [55] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 62, (1940) 1723.
- [56] S. Brunauer , P. H Emmet , E. Teller, *J. Amer. Soc.* 60 (1938) 309.
- [57] E. P. Barrett , L. G. Joyner , P. H. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [58] A. J. Lecloux, *Catalysis Science and technologie*, springh-verlag Eds. 2 (1981)171.
- [59] C. W. Tang, W. Y. Yu, C. J. Lin, C. B. Wang, S. H. Chien, *Cat. Lett.* 116 (2007) 161
- [60] F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, S. Siffert, A. Aboukais, *Appl. Catal. B.* 70 (2007) 393.
- [61] F. Luo, G-L. Lu, X-M. Zheng, Y-J. Zhong, T-H. Wu, *J Mater Sci Lett.* 17(1998) 553.
- [62] G. Balducci, J. Kapar, P. Fornasiero, M. Graziani, *J Phys Chem B.*102(1998)557.
- [63] M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J-C. Lavalley, F. Fally, V. Perrichon, *J Phys Chem B.* 104(2000)9186.
- [64] G. L. Markaryan, L. N. Ikryannikova, G. P. Muravieva, A. O. Turakulova, B.G. Kostyuk, E.V. Lunina, V. V. Lunin, E. Zhilinskaya, A. Aboukais, *Colloids Surf. A* 151(1999) 435.
- [65] A.Charmot, Thèse: Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans la mésostructure organisées, caractérisation et activité catalytique.
- [66] Q. Huo, D. Margolese, I. Ciesla, U. Demuth ., D. G. Feng, P. Gier, T. E. Sieger, P. Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schu"th, F. Stucky, G. D, *Chem. Mater.* 6(1994)1176.
- [67] C. A. Daniel, S. Sugunan, *J. Appl. Chem.* 5(2013)23.
- [68] T. Tsoncheva, L. Ivanova, C. Minchev, M. Fröb, *Journal of Colloid and Interface Science.* 333 (2009) 277.

- [69] Y. Okamoto, K. Nagata, T. Adachi, T. Imanaka, K. Inamura, T. Takyu, J. Phys. Chem. 95 (1995) 310.
- [70] T. Ataloglou, C. Fountzoula, K. Bourikas, J. Vakros, A. Lycourghiotis, Ch. Kordulis, Appl. Catal. A. 288 (2005) 1.
- [71] S. Todorova, V. Paîrvulescu, G. Kadinov, K. Tenchev, S. Somacescu, B.-L. Su, Micro. Meso. Mater. 113 (2008) 22.
- [72] A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko, J. Catal. 206 (2002) 230.
- [73] J. Y. Yan, M. C. Kung, W. M. H. Sachtler, H. H. Kung, J. Catal. 172 (1997) 178.
- [74] E. Rodri´guez-Castellon, A. Jime´ nez-Lo´ pez, P. Maireles-Torres, D.J. Jones, J. Roziere, M. Trombetta, G. Busca, M. Lenarda, dan, L. Storaro, Journal of Solid State Chemistry. 175 (2003) 159.
- [75] H. Kaneko, S. Taku, Y. Tamaura, Solar Energy. 85 (2011) 2321.

*Chapitre 111. Synthèse et Caractérisation
des Catalyseurs à base d'Or et/ou de
Palladium Supportés sur Oxydes
Mésoporeux*

III.1 : Introduction

Les particules d'or dispersées sur des oxydes métalliques, de taille moyenne inférieure à 5 nm, sont réputées pour présenter une haute activité catalytique pour différentes réactions. Cette activité est contrôlée par différents paramètres tels que:

- la taille des particules d'or (qui peut être affectée par différents facteurs au cours de la préparation tels que le pH [1] et la surface spécifique du support) [2],
- leur état d'oxydation, [3]
- leur morphologie, [4]
- leur contact avec le support, [2]
- la nature du support [3]

La structure du support est un facteur très important pour la stabilisation des particules d'or et permet d'avoir une très bonne dispersion du métal. Il assure une bonne interaction métal – support et fournit des sites actifs particuliers [6,7]. Hosseini [8] et Baïliche [9] ont trouvé que les catalyseurs à base d'or supportés sur oxydes mésoporeux sont plus performants dans l'oxydation totale de composés organiques volatils modèles que ceux supportés sur oxydes conventionnels. Il a également été reporté que l'ajout du palladium à l'or modifie son activité catalytique ; cette modification dépend fortement de l'ordre d'introduction des deux métaux [8]. Ainsi, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation des catalyseurs à base d'or et /ou de palladium supportés sur oxydes mésoporeux Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,9) et Co₃O₄.

III.2. Préparation et caractérisation des catalyseurs à base d'or et /ou de palladium supportés sur oxyde mésoporeux

III.2.1. Préparation des catalyseurs Au/oxyde mésoporeux

Les catalyseurs 1% Au/oxyde mésoporeux (1% correspond au pourcentage massique en or visé) ont été préparés par la méthode de déposition-précipitation qui consiste à faire précipiter l'hydroxyde d'or sur la surface d'un support. Nous avons utilisé comme agent précipitant l'urée en large excès. Un gramme du support mésoporeux choisi (Ce-ZrO₂(Ce/Zr=0; 0,1; 0,4; 0,9), Co₃O₄) est ajouté à 139mL d'une solution aqueuse d'acide tétrachloroaurique (HAuCl₄) (3,65 x10⁻⁴ M). Une solution aqueuse d'urée (3,65 x10⁻³ M) en excès a été ajoutée successivement et la solution a

été chauffée sous agitation à 80°C pour la décomposer. La température est maintenue jusqu'à obtention du pH à 6-7. Le mélange a été filtré et lavé avec de l'eau déminéralisée à 60°C à plusieurs reprises afin d'éliminer les ions Cl^- et NH_4^+ . Le catalyseur est séché pendant 24 h à 80°C puis calciné sous air à 400°C pendant 4 h.

III.2.2. Préparation des catalyseurs Pd / oxyde mésoporeux

1% en masse de palladium a été déposé sur l'oxyde mésoporeux calciné à 500°C par imprégnation en phase aqueuse. Les calculs ont été effectués afin d'imprégner 1% en masse de palladium sur le support. La solution de sel de palladium $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, a été ajoutée goutte à goutte à un mélange de support et d'eau déminéralisée. Après agitation à 60°C pendant 1h, le solide obtenu est séché à l'évaporateur rotatif puis à l'étuve à 100°C durant la nuit. Les catalyseurs ont été ensuite calcinés à 400°C sous air pendant 4 heures avec une rampe de $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

III.2.3 Préparation des catalyseurs bimétalliques Palladium et Or /oxyde mésoporeux

Les catalyseurs à 1% en masse de palladium et 1% en masse d'or ont été préparés par les méthodes décrites ci-dessous mais en utilisant NaOH comme agent précipitant pour le dépôt de l'or. Les catalyseurs bimétalliques palladium et or / oxyde mésoporeux préparés sont nommés selon l'ordre de dépôt des métaux nobles.

- Pd-Au/ oxyde mésoporeux pour le catalyseur Au/ oxyde mésoporeux imprégné par 1% de palladium ;
- Au-Pd / oxyde mésoporeux pour le catalyseur Pd / oxyde mésoporeux imprégné par 1% d'or.

III.2.4 Caractérisation des catalyseurs

III.2.4 .1 catalyseurs Au / Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0; 0,1;0,4; 0,9).

a. Analyse élémentaire

• Principe

La spectrométrie d'émission optique à plasma par couplage inductif (ICP-OES) est une méthode qui consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ou parfois d'hélium, c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme extrêmement chaude : jusqu'à 8 000 K, mais en général autour de 6 000 K pour les applications géochimiques. Certains appareils sont cependant dotés d'une option dite « à plasma froid », qui

chauffent à plusieurs centaines de degrés, permettant l'analyse de molécules organiques qui seraient autrement détruites.

L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide), et doit donc subir les changements d'états suivants : fusion (pour les solides), vaporisation, ionisation. L'introduction a lieu au centre du plasma, parallèlement au flux de gaz plasmagène. L'échantillon doit être introduit dans le plasma sous une forme finement divisée, car les puissances utilisées (généralement inférieures à 2 000 watts de puissance incidente) ne permettent pas de traiter des particules de taille supérieure au micromètre durant leur temps de résidence au sein du plasma ; si l'on veut analyser un solide, il faut donc d'abord le transformer en une suspension de fines particules, portées par un courant de gaz plasmagène. Les torches à plasma HF (haute fréquence) qui servent à créer et confiner la décharge à l'intérieur de l'inducteur (tout en isolant électriquement le plasma de l'inducteur) doivent assurer le transport et la pénétration de l'échantillon dans le plasma.

- **Préparation des échantillons par dissolution (aussi appelée minéralisation par voie humide).**

La voie la plus employée est celle de la dissolution, en général dans un acide, afin d'analyser la solution. Celle-ci est injectée dans le plasma sous la forme d'un fin aérosol, généré par un dispositif pneumatique (nébuliseur), ultrasonique ou physico-chimique (*electrospray*). Les particules les plus fines sont ensuite sélectionnées par des méthodes de ségrégation physique (centrifugation, impact sur un obstacle, sédimentation) dans une chambre de nébulisation. Récemment, certains nébuliseurs dits « à injection directe » ont été développés, permettant la formation de l'aérosol directement au sein du plasma, avec l'avantage d'économiser la partie de l'échantillon autrement perdue dans la chambre de nébulisation et augmentant ainsi le rendement de l'aérosol généré allant au plasma. Les mesures ont été réalisées sur un appareil OPTIMA 2000 DV au sein du service de Mesure Physiques de l'UMR 6503 de l'Université de Poitiers.

- **Résultats de l'analyse élémentaire**

Les analyses élémentaires ont été réalisées sur les catalyseurs solides après calcination à 400 °C afin de déterminer la teneur réelle en or. Ces résultats sont reportés dans le tableau III-1; ce tableau montre pour l'ensemble des solides préparés que les teneurs réelles en or sont bien inférieures à celles visées. Il est à noter que lors du dépôt de l'or sur Ce-ZrO₂ le pH final de la solution est approximativement égal à 8; à ce pH les espèces d'or sont [AuCl(OH)₃]⁻ et [Au(OH)₄]⁻ [10,11],

Les points isoélectriques (PIE) de CeO_2 et de ZrO_2 sont respectivement 7.27 et 4.87 et le PIE pour Ce-ZrO_2 prend une valeur intermédiaire à ces deux valeurs et décroît quand Ce/Zr diminue [12]. Le pH de la solution est plus élevé que le PIE des supports, la charge de surface est donc négative ce qui entraîne une répulsion des anions $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ ce qui explique le faible taux de dépôt de l'or; ce taux devrait diminuer quand Ce/Zr diminue étant donné que le PIE décroît quand Ce/Zr diminue ce qui implique que la charge négative devient plus importante ce qui a pour conséquence une répulsion plus importante des anions d'or. Le tableau III.1 montre une évolution du taux de dépôt de l'or opposée à celle attendue. Le taux de dépôt de l'or le plus élevé est obtenu pour $\text{Ce/Zr}=0,1$; rappelons que pour ce rapport seule la phase solution solide est obtenue tandis que pour les rapports $\text{Ce/Zr}= 0,4$ et $0,9$ deux phases sont observées: la solution solide Ce-ZrO_2 et celle de la fluorite pour la cérine; Notons que pour ces deux rapports les taux de dépôt de l'or sont très proches. L'évolution du taux de dépôt de l'or en fonction du rapport Ce/Zr pourrait être corrélée à la nature des phases cristallines présentes.

Il faut noter que pour une même teneur en or visée 1% les taux de dépôt de l'or obtenus sur Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr}=0; 0,1; 0,4$ et $0,9$) sont plus faibles que sur CeO_2 ; en effet Bailliche [13] a trouvé que le taux de dépôt de l'or sur CeO_2 est de 100%. La présence de grandes quantités de lacunes octaédriques dans la structure de la cérine est bien connue [14]; la participation de ces lacunes d'oxygène dans le mode de greffage semble évidente.

Tableau III.1 Analyse élémentaire des catalyseurs Au/Ce-ZrO₂

| | Teneur en or théorique (%) | Teneur en or mesurée (%) | Taux de dépôt(%) |
|------------------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------|
| Au/Ce-ZrO ₂ (Ce/Zr=0) | 1 | 0,36 | 36 |
| Au/Ce-ZrO ₂ (Ce/Zr=0,1) | 1 | 0,40 | 40 |
| Au/Ce-ZrO ₂ (Ce/Zr=0,4) | 1 | 0,28 | 28 |
| Au/Ce-ZrO ₂ (Ce/Zr=0,9) | 1 | 0,23 | 23 |

b. Etude par Diffraction des Rayons X

La comparaison des diffractogrammes des catalyseurs 1% Au/Ce-ZrO₂ avec différents rapports Ce/Zr (**figure III.1**) montre que l'évolution de la structure de Ce-ZrO_2 après introduction de l'or dépend du rapport Ce/Zr ; en effet la structure de Ce-ZrO_2 est maintenue pour $\text{Ce/Zr} =0,4$ et $0,9$, pour $\text{Ce/Zr} =0,1$; Ce-ZrO_2 est mieux cristallisé tandis que la zircone pure est moins bien cristallisée

après introduction de l'or. Il est à noter que pour les catalyseurs Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0; 0,1 et 0,4), les diffractogrammes présentent la diffraction attribuée à l'or à ~ 38° (JCPDS # 4-0784). A l'inverse pour le rapport (Ce/Zr=0,9) le diffractogramme ne présente pas les diffractions attribuées à l'or ceci en raison de la petite taille des cristallites et/ou l'or est en trop faible quantité pour être détecté; l'analyse élémentaire ayant montré que le taux de dépôt de l'or est le plus faible pour (Ce/Zr=0,9).

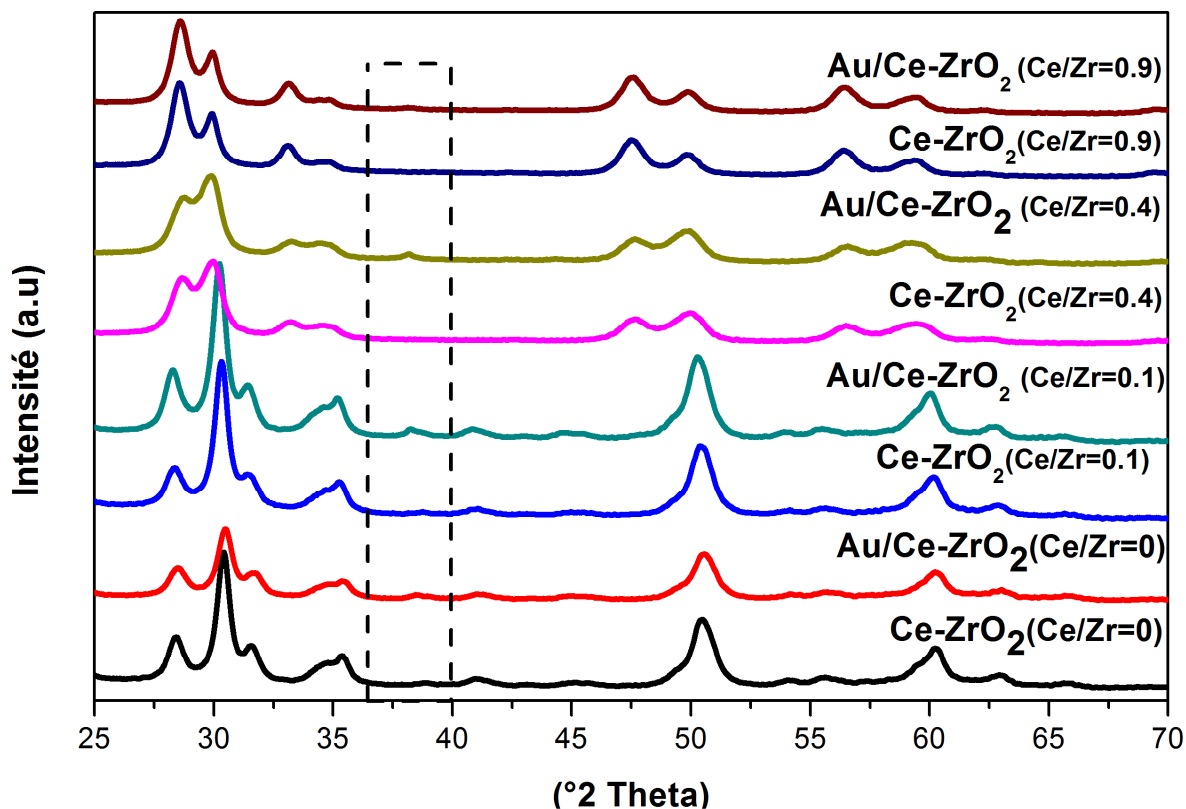


Figure III-1: Analyse par diffraction des rayons X des oxydes avant et après dépôt de l'or

c. Caractérisations par adsorption-désorption d'azote.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs Au/Ce-ZrO₂ avec différents rapports Ce/Zr sont de type IV (figure III.2 A), caractéristiques de la structure mésoporeuse; ceci indique que la structure mésoporeuse des oxydes est maintenue après ajout de l'or. La figure III.2 B montre une distribution poreuse bien plus large pour le catalyseur Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,9). La distribution de la taille des pores est centrée à 5,10 nm et 5,00 nm respectivement pour Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0) et Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,4). Les surfaces spécifiques des catalyseurs Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,1 et 0,4) sont légèrement plus faibles que celle du support seul (Tableau III.2), la

diminution est plus importante pour Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,9); cette diminution de la surface spécifique peut s'expliquer par l'obstruction partielle des mésopores par les particules d'or. A l'inverse la surface spécifique de Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0) est légèrement plus élevée que celle du support seul ; ceci laisse penser que l'or participe à la surface spécifique obtenue dans le cas du catalyseur à base d'or supporté sur zircone pur.

Tableau III.2 Caractéristiques texturales des catalyseurs 1%Au/Ce-ZrO₂ en fonction du rapport Ce/Zr

| | S_{BET} (m ² /g) | V_P (Cm ⁻³ /g) | Dp (nm) |
|--|-------------------------------|-----------------------------|--------------|
| Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0) | 56 | 0,23 | 9,75 |
| Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0) | 60 | 0,24 | 5,10 |
| Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,1) | 64 | / | / |
| Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,1) | 58 | / | / |
| Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,4) | 64 | 0,23 | 13,20 |
| Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,4) | 55 | 0,24 | 5,00 |
| Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,9) | 50 | 0,24 | 19,00 |
| Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,9) | 35 | 0,23 | 18,00 |

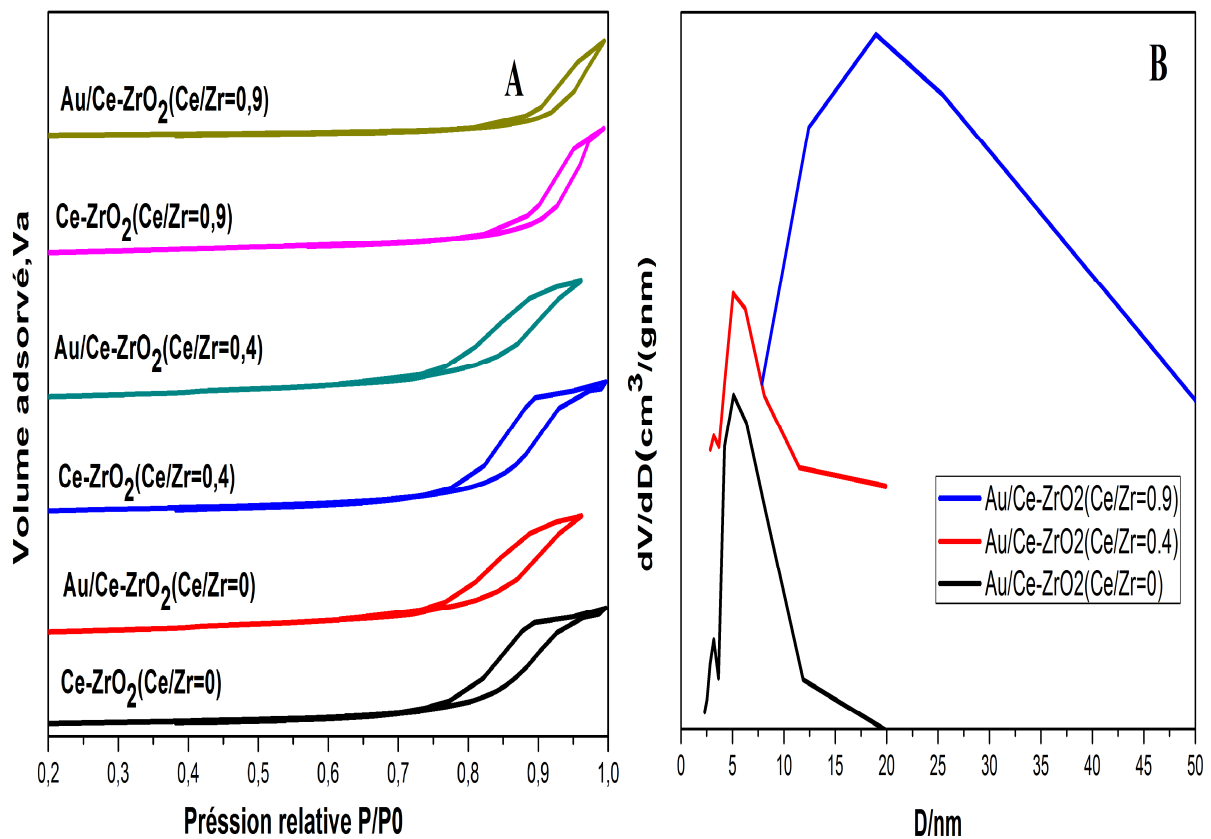


Figure III.2: A : isothermes d'adsorption-désorption

B : courbes de distribution poreuse

d. Microscopies électroniques à Transmission (MET).

• Principe

La microscopie électronique à transmission est une technique particulièrement puissante pour la caractérisation des matériaux. Elle permet une observation directe de la morphologie de l'échantillon à l'échelle nanométrique. Des informations structurales peuvent également être obtenues en mode diffraction. L'identification et le dosage des éléments présents dans l'échantillon sont possibles grâce à une sonde EDX.

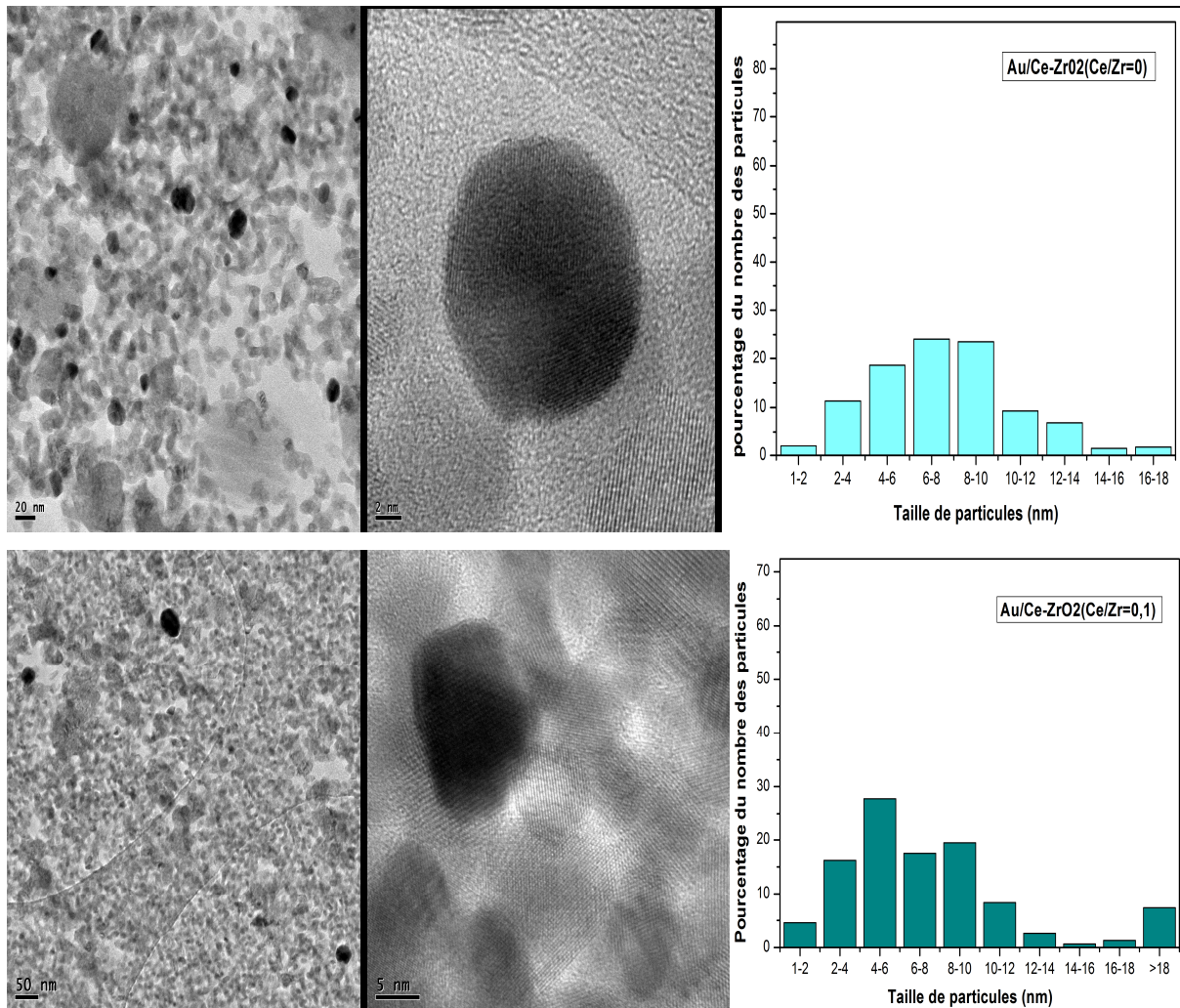
Avant observation, les échantillons doivent être conditionnés. La poudre est broyée et mise en suspension dans l'éthanol sous ultrasons afin de bien disperser le solide. Une goutte de la suspension est déposée sur la grille porte-objet en cuivre préalablement recouverte d'un film de carbone. La grille est ensuite placée sous une lampe infrarouge pour évaporer l'éthanol. Le diamètre

moyen en nombre est calculé à l'aide d'un comptage de quelques centaines de particules selon la formule :

$$D_p = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

Où n_i désigne le nombre de particules de diamètre d_i .

- **Résultats**



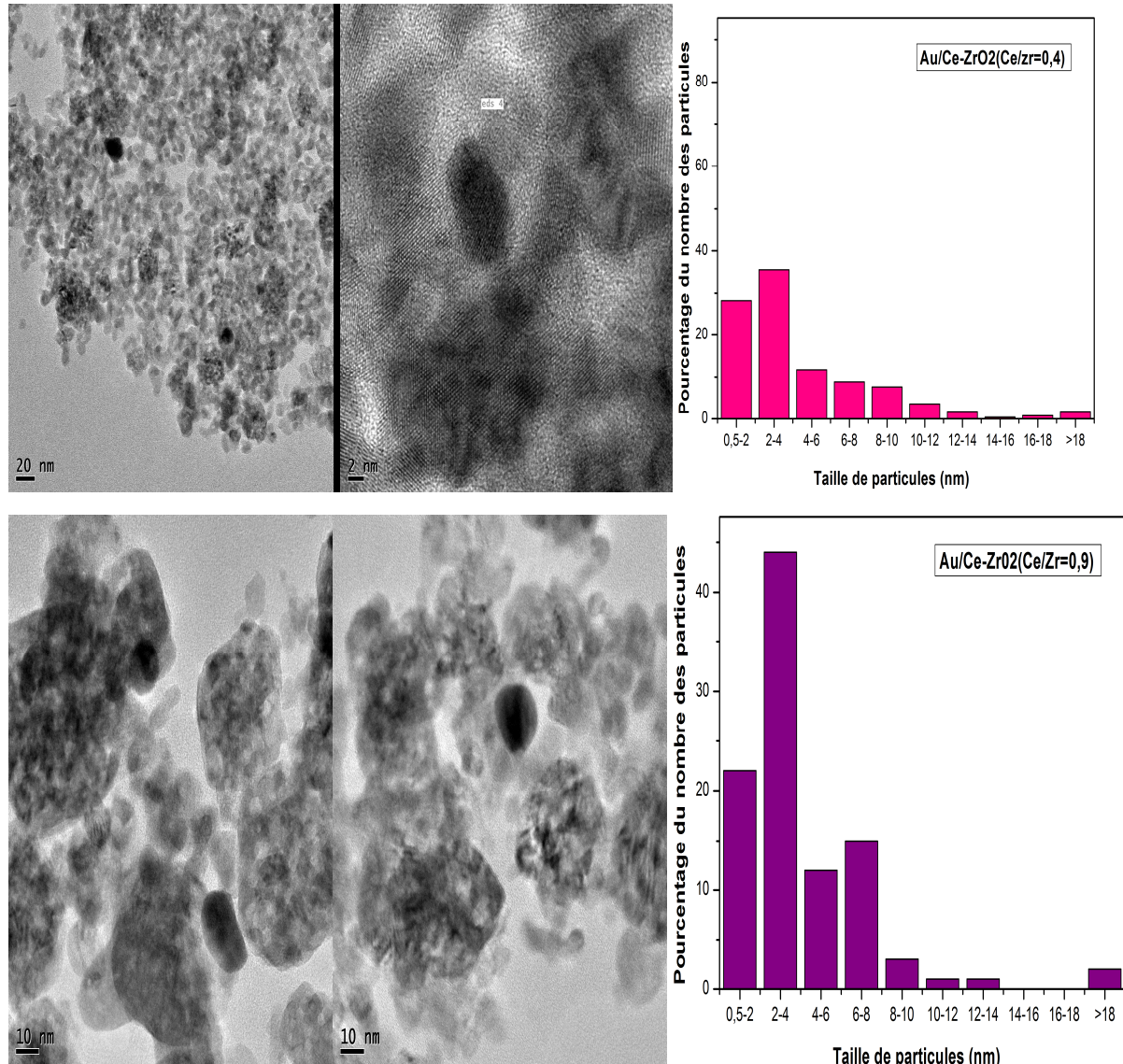


Figure III.3 : Micrographies MET et distribution de la taille des particules d'or des catalyseurs :
 Au / Ce-ZrO₂: Ce/Zr=0 ; Ce/Zr=0,1 ; Ce/Zr=0,4 ; Ce/Zr=0,9.

Les micrographies MET et les histogrammes des tailles des particules d'or des catalyseurs Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0; 0,1; 0,4; 0,9) sont représentés sur la figure III.3. Les particules d'or se distinguent par un contraste avec la surface de l'oxyde, elles apparaissent plus sombres.

La comparaison des histogrammes des 4 échantillons montre une distribution de la taille des particules d'or plus large pour les échantillons de rapport (Ce/Zr=0 et 0,1); de très grosses particules atteignant 30-46 nm sont occasionnellement observées pour ces 2 rapports.

La taille moyenne des particules est estimée à 8,3 nm pour le rapport Ce/Zr=0 et 11,1 nm pour le rapport Ce/Zr=0,1.

Pour les catalyseurs Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,4 et 0,9) les particules d'or ont un diamètre compris entre 0,5 et 5 nm, de très grosses particules atteignant 15-24 nm sont occasionnellement observées pour ces 2 rapports mais leur nombre et en particulier pour Ce/Zr=0,9 est bien inférieur à celui observé pour les catalyseurs Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0; 0,1) ; la taille moyenne est estimée à 4,9 nm pour le rapport Ce/Zr=0,4 et de 4,1 nm pour le rapport Ce/Zr=0,9. Rappelons que pour le rapport Ce/Zr=0,1 seule la solution solide Ce-ZrO₂ est observée par DRX tandis que pour les rapports Ce/Zr=0,4 et 0,9 deux phases sont observées la solution solide Ce-ZrO₂ et la cérine. Bailliche [13] a reporté que sur la cérine mésoporeuse une dispersion élevée des particules d'or est obtenue. Les dispersions des particules d'or bien plus élevées pour les rapports Ce/Zr=0,4 et 0,9 pourraient s'expliquer par une bidispersion des particules d'or sur Ce-ZrO₂ et sur la cérine.

e. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Afin d'étudier l'influence du dépôt de l'or sur les propriétés redox des oxydes, nous avons analysés les catalyseurs Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0 ; 0,1 et 0,9) par RTP. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-4.

Le premier pic de réduction de la cérine se déplace vers les températures plus basses quand l'or est présent dans l'échantillon à l'exception pour Ce/Zr=0,1 où le profil reste inchangé après dépôt de l'or. L'or affaiblit la liaison Ce-O et facilite la réduction de l'oxygène de surface de la cérine. La position du pic dépend du rapport Ce/Zr; plus le rapport Ce/Zr est élevé plus le pic se déplace vers les températures basses. Il a été reporté que plus la taille des particules est petite plus le déplacement du pic vers les températures basses est important [15, 16]. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés par DRX et microscopie électronique.

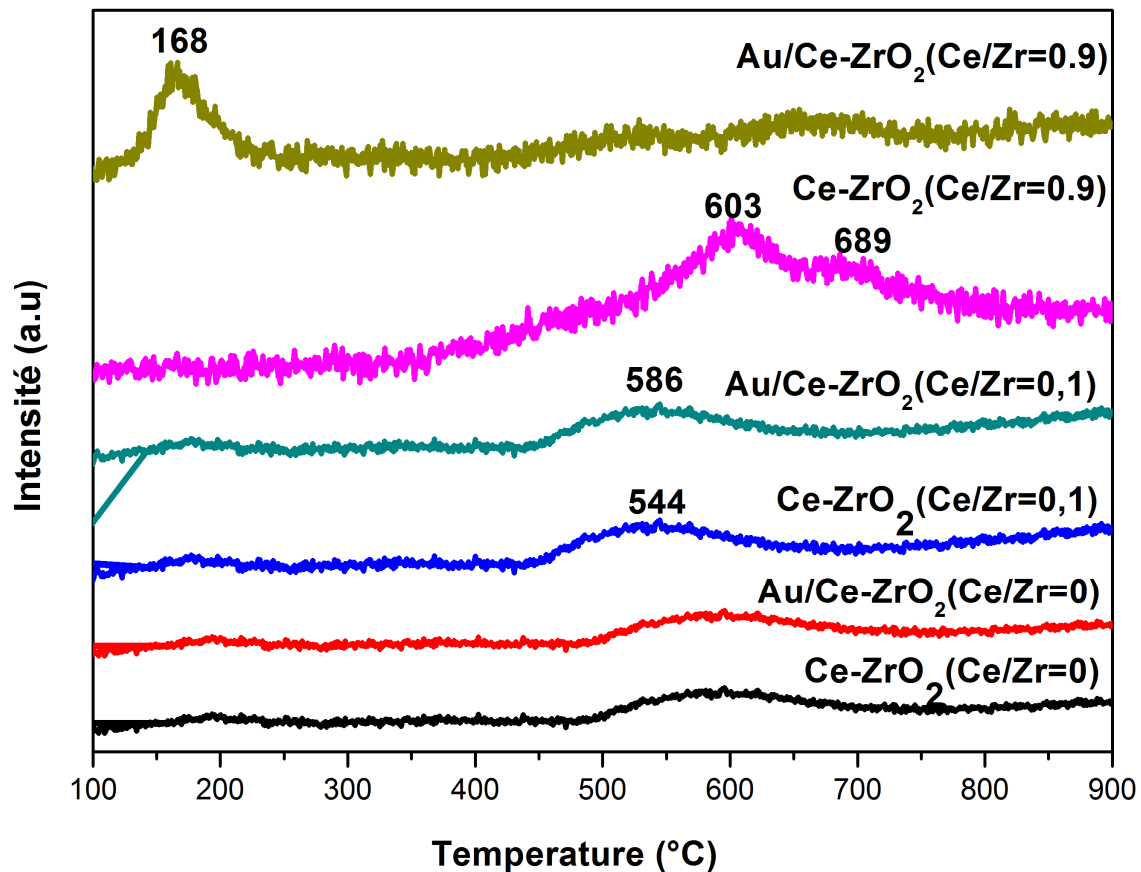


Figure III.4. Profils RTP des catalyseurs Au/Ce-ZrO₂.(Ce/Zr=0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,9)

f. Caractérisation structurale par UV-Vis en Réflexion Diffuse (UV-Vis).

Les analyses UV-Vis en réflexion diffuse ont été effectuées sur les catalyseurs 1% Au/ Ce-ZrO₂ (Ce/Zr= 0; 0,4 ; 0,9). Les spectres sont reportés sur la figure III-5. Après ajout de l'or on observe l'apparition d'une large bande entre 500 et 700 nm et ceci quel que soit le rapport Ce/Zr utilisé. Cette bande est caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique. Cette bande se déplace vers une longueur d'onde plus élevée quand le rapport Ce/Zr augmente. Park et coll. [17] ont montré que la position des bandes peut être déplacée vers des longueurs d'onde plus élevées quand il y a diminution de la taille des particules et cette dernière est influencée par l'interaction des particules avec le support conduisant à une diminution de la distance Au-Au. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés par DRX, MET, RTP qui ont montré que le catalyseur Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,9) possède la taille de particules d'or la plus faible.

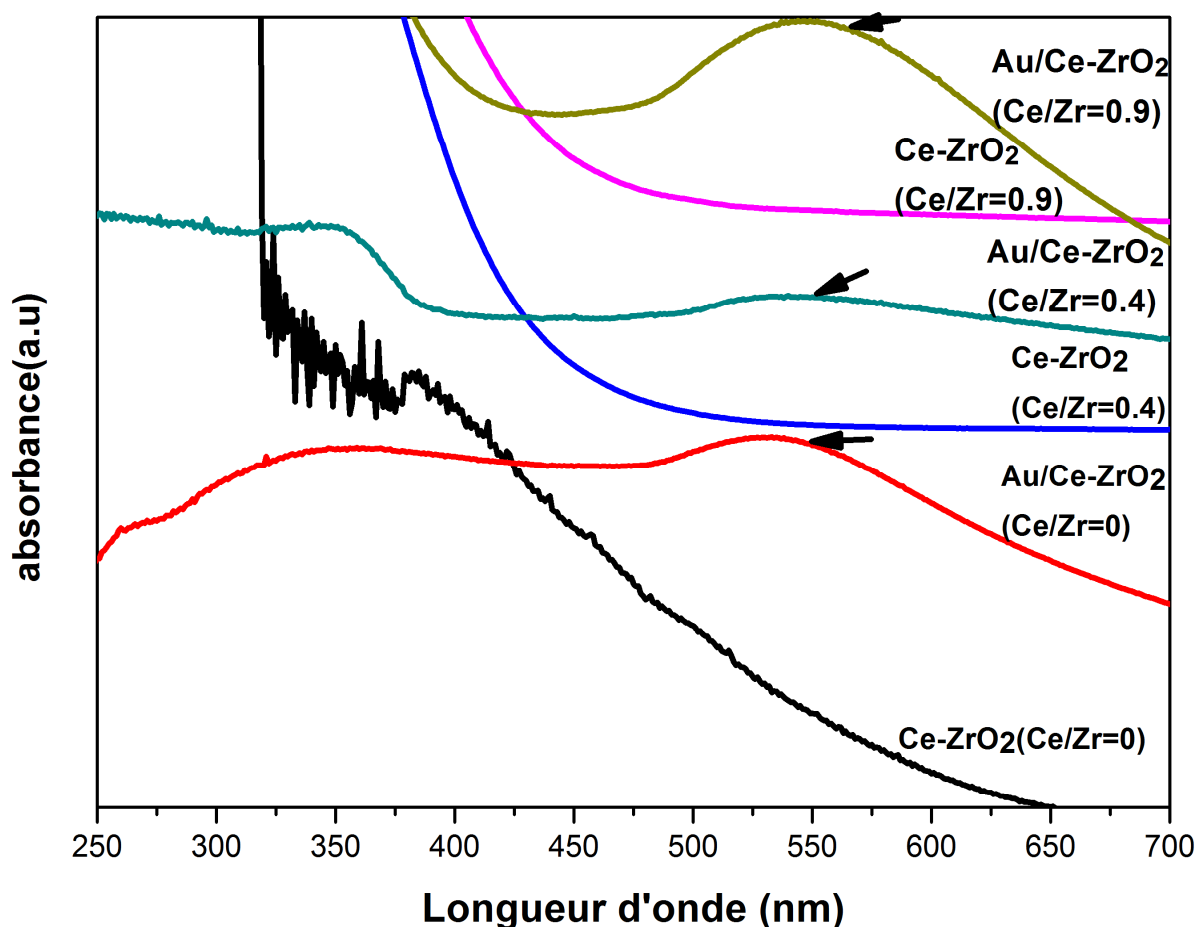


Figure.III.5 : Spectres d'UV-Visible en réflexion diffuse des catalyseurs Ce-ZrO₂(Ce/Zr=0; 0,4; 0,9)

III.2.4 .2 Catalyseurs Au et/ou Pd déposés sur Ce-ZrO₂ mésoporeux(Ce/Zr=0 et Ce/Zr=0,4) .

Dans cette partie l'or est introduit par la méthode de dépôt-précipitation décrite précédemment (cf chapitre. III.2.1) mais en utilisant NaOH comme agent précipitant car le palladium est lixivié en présence de l'urée.

a. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires de l'or et du palladium sont présentés dans le tableau III.9. Ce tableau montre que pour les catalyseurs monométalliques le taux de dépôt du palladium est nettement supérieur à celui de l'or pour une même teneur en or visée de 1%; le pH de la solution lors du dépôt de l'or est plus élevé que le PIE de ZrO₂ (cf chapitre III.2.4.1.a), la charge de surface est donc négative ce qui entraîne une répulsion des anions [AuCl(OH)₃]⁻ et [Au(OH)₄]⁻

ce qui explique le faible taux de dépôt de l'or. Il est important de noter que le taux de dépôt de l'or est amélioré lorsque l'or est introduit après le palladium ce qui peut s'expliquer par la diminution de la charge négative de la surface suite au dépôt du palladium ce qui entraîne une diminution de la répulsion des anions $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ ce qui explique l'accroissement du taux de dépôt de l'or. Cet effet positif n'est pas observé sur le catalyseur bimétallique Au-Pd supporté sur Ce-ZrO₂. Il est important de noter que le taux de dépôt de palladium (97%) est beaucoup plus important pour le catalyseur Pd-Au/ ZrO₂ que celui obtenu sur Pd-Au/Ce-ZrO₂ (38%), il semble que la présence du cérium inhibe le dépôt du palladium sur ZrO₂. Le tableau III.9 montre que les taux de dépôt de l'or et du palladium ne sont pas corrélés aux surfaces spécifiques.

Tableau III.3 : Caractéristiques texturales des matériaux

| | Taux de Au (%) | Taux du Pd (%) | S _{BET} m ² /g |
|---------------------------|----------------|----------------|------------------------------------|
| ZrO ₂ | / | / | 56 |
| Au/ZrO ₂ | 39 | / | 64 |
| Pd/ZrO ₂ | / | 96 | 53 |
| Au-Pd/ZrO ₂ | 49 | 88 | / |
| Pd-Au/ ZrO ₂ | 38 | 97 | 60 |
| Ce-ZrO ₂ | / | / | 64 |
| Au/Ce-ZrO ₂ | 46 | / | 61 |
| Pd/Ce-ZrO ₂ | / | 94 | 53 |
| Au-Pd/Ce-ZrO ₂ | 38 | 91 | 50 |
| Pd-Au/Ce-ZrO ₂ | 34 | 38 | 60 |

b. Etude par Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes des catalyseurs après dépôt des métaux nobles sont représentées sur la figure III-6. Sur chacun des diffractogrammes, on observe les raies caractéristiques de la présence de la phase monoclinique et tétragonale de ZrO₂. Il est à noter que ZrO₂ est moins bien cristallisé après introduction de l'or et est mieux cristallisé après introduction du palladium ; on peut suggérer que l'oxyde de palladium catalyse au cours du traitement thermique la recristallisation de la Zircone. Hosseini [18] a également trouvé que TiO₂ est mieux cristallisé après dépôt de palladium. A l'inverse la présence du métal noble ne semble pas affecter la structure de Ce-ZrO₂. Les

diffractogrammes des catalyseurs monométalliques supportés sur ZrO_2 révèlent la présence de l'or métallique pour Au/ ZrO_2 et Pd⁰ pour Pd/ ZrO_2 . Les catalyseurs bimétalliques supportés sur ZrO_2 révèlent la présence d'un pic à $2\theta = 45^\circ$ attribué au palladium métallique (JCPDS 46-1043) [19, 20] et un pic à $2\theta = 38^\circ$ attribué à l'or métallique [21]. Il est important de noter que la raie caractéristique de l'or est plus intense notamment pour le catalyseur Au-Pd/ ZrO_2 ce qui s'explique par le taux de dépôt de l'or plus important. Il est à noter que la largeur de la raie de l'or est plus faible quand l'or est introduit en premier; ceci est attribué au frittage des particules d'or provoqué par le deuxième traitement thermique ($400^\circ C$) qu'a subi le catalyseur après déposition du palladium. Il est important de noter que les diffractogrammes des catalyseurs monométalliques et bimétalliques supportés sur Ce- ZrO_2 ne révèlent pas la présence des raies caractéristiques de l'or et des espèces du palladium et ceci en raison de la petite taille des cristallites et/ou l'or et le palladium sont en trop faible quantité pour être détectés.

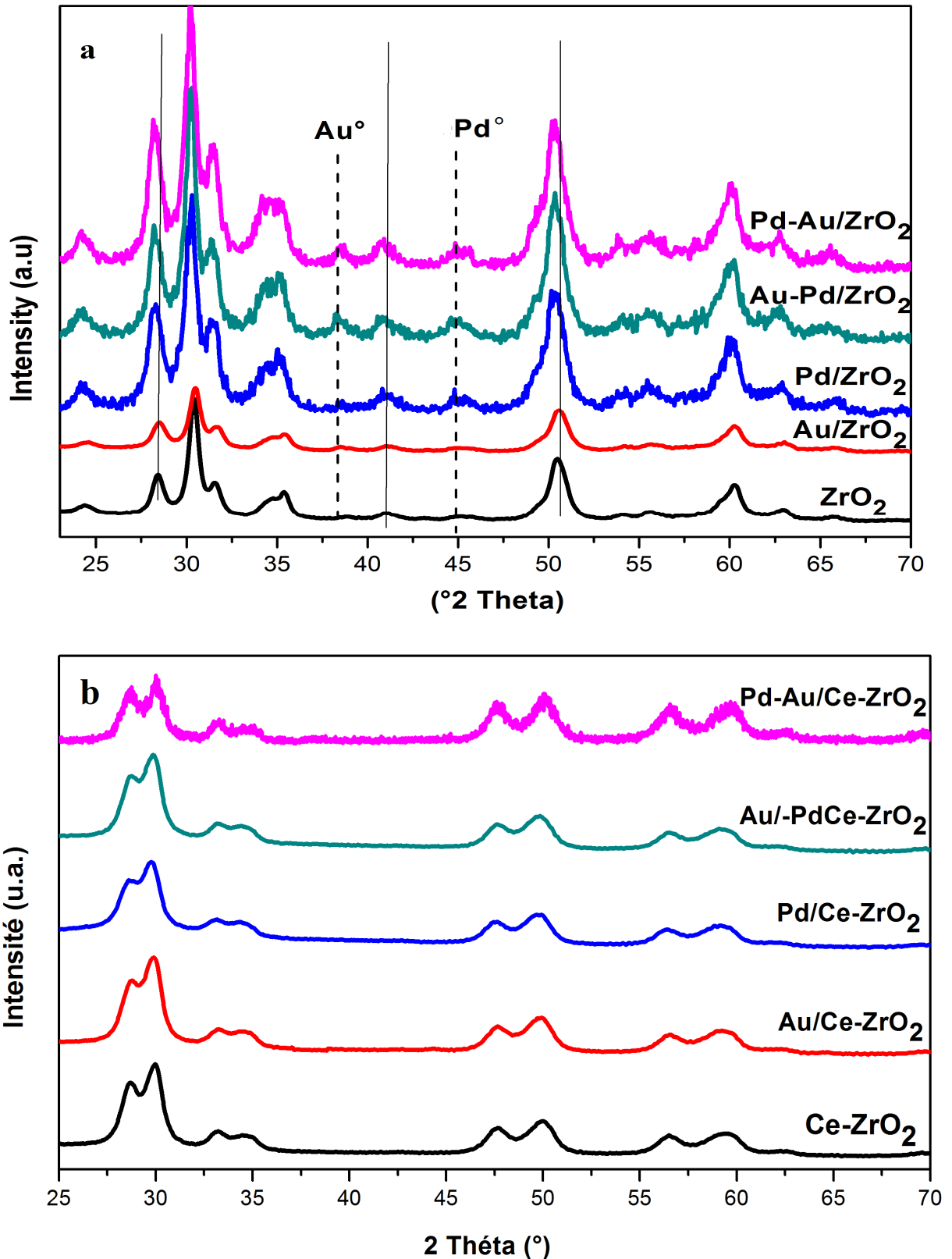


Figure.III.6. Analyse par diffraction de rayons X des catalyseurs :

a : Au ; Pd ; Au-Pd ; et Pd-Au/ ZrO_2 .

b : Au ; Pd ; Au-Pd ; et Pd-Au/ $CeZrO_2$.

c. Etude par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les distributions poreuses des catalyseurs monométalliques et bimétalliques supportés sur ZrO_2 et $Ce-ZrO_2$ sont représentées dans la figure III.7. En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [22] les isothermes sont de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux; ceci indique que les structures mésoporeuses de ZrO_2 et $Ce-ZrO_2$ sont retenues après ajout de l'or et/ou du palladium. Le tableau III.9 montre une augmentation de la surface spécifique de ZrO_2 après déposition de l'or, ceci laisse penser que l'or participe à la surface spécifique obtenue. Somorjai et coll. [23, 24] ont obtenu un résultat analogue en déposant l'or sur MCM-41 et MCM-48, l'augmentation de la surface spécifique peut être expliquée par la présence des petites particules d'or à la surface de ZrO_2 sous forme sphérique ou demi-sphérique pour adsorber davantage de molécules d'azote. A l'inverse le dépôt du palladium sur ZrO_2 et Au/ZrO_2 entraîne une diminution de la surface spécifique. Sur $Ce-ZrO_2$ le dépôt de l'or ou du palladium entraîne une diminution de la surface spécifique ; cette diminution est plus importante après dépôt du palladium; la diminution de la surface spécifique peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores par les espèces du métal noble les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption d'azote. La distribution poreuse de ZrO_2 est plus large après introduction du métal noble notamment après introduction du palladium. La distribution poreuse de $Ce-ZrO_2$ est plus étroite après introduction de l'or et est beaucoup plus large après introduction du palladium.

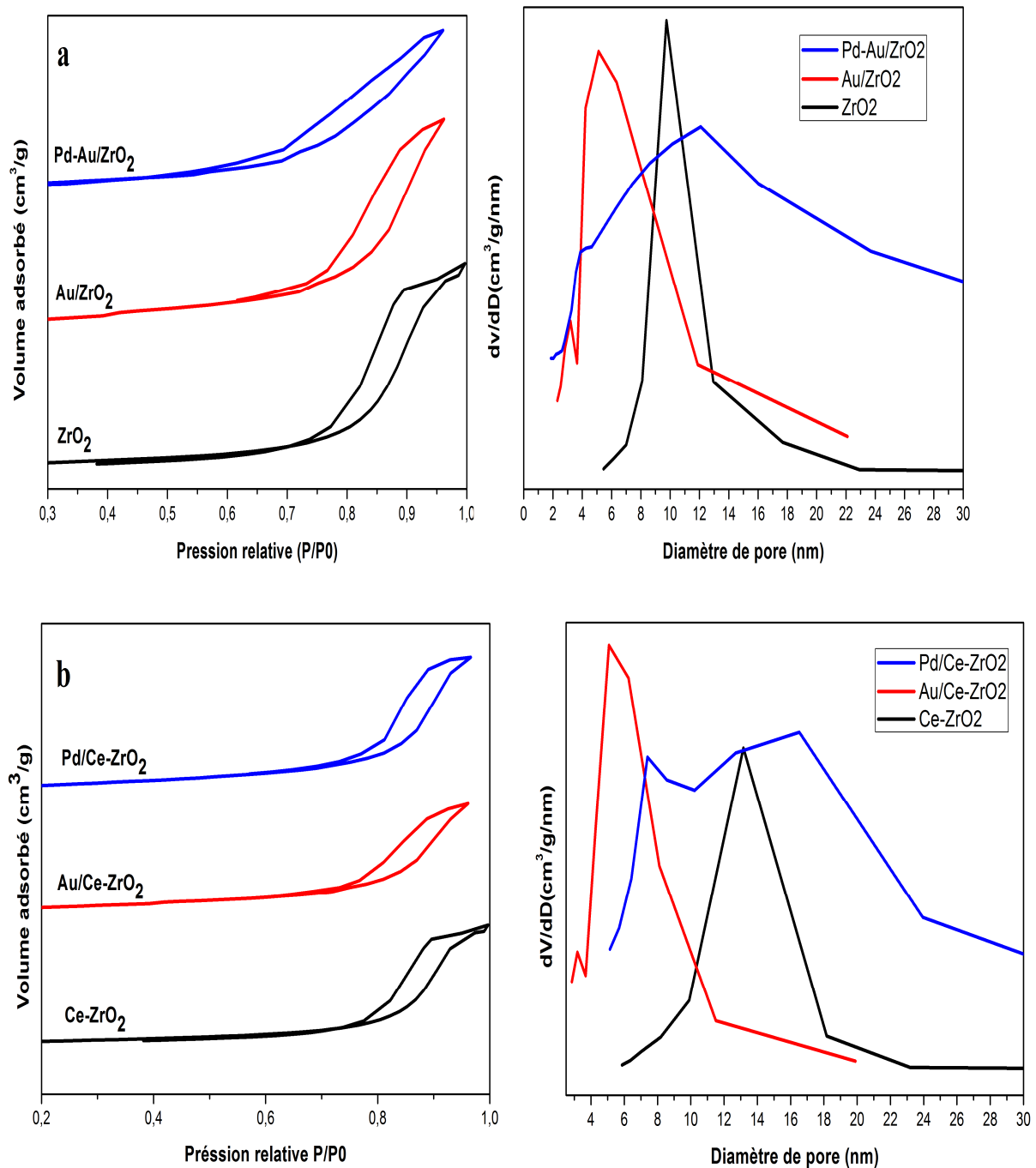


Figure III.7 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et distribution poreuse des catalyseurs :

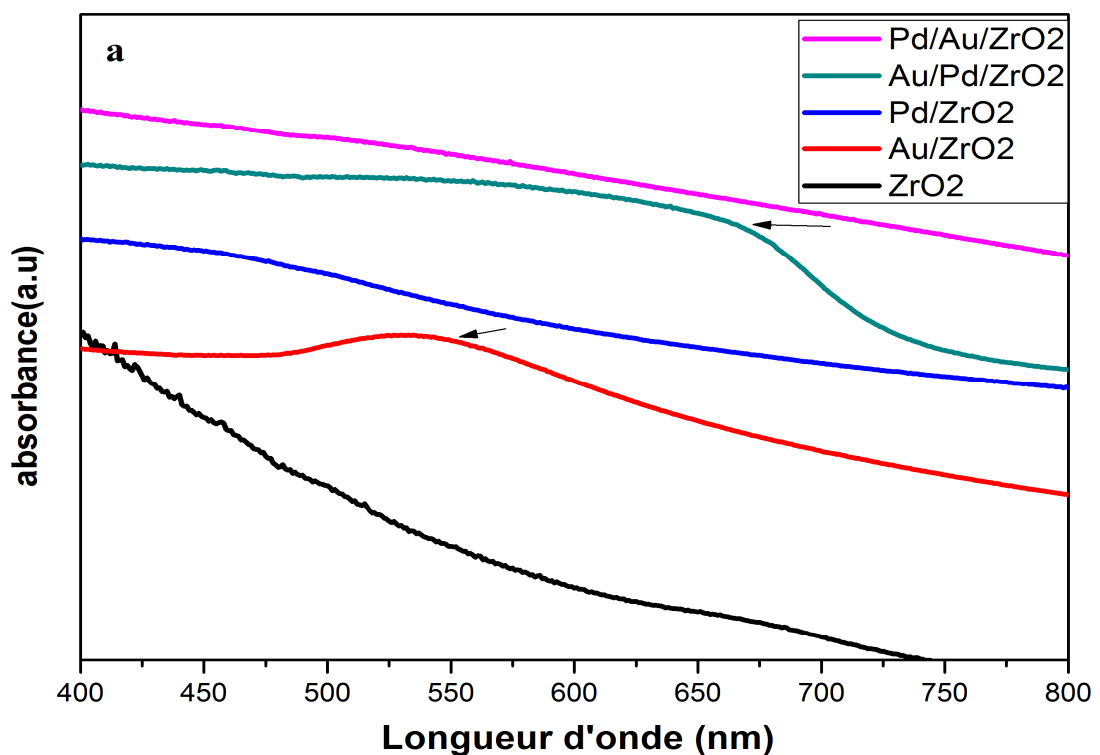
A : Au ; Pd ; Au-Pd ; et Pd-Au/ ZrO_2

B : Au et Pd / $CeZrO_2$

d. Caractérisation structurale par UV-Vis en Réflexion Diffuse (UV-Vis-RD).

Les spectres d'UV-Vis en réflexion diffuse des catalyseurs Au ; Pd ; Au-Pd ; et Pd-Au/ ZrO_2

sont reportés sur la figure III-8. Dans la littérature, les deux bandes observées pour les catalyseurs à base d'or, dans la zone comprise entre 500 et 650 nm sont caractéristiques du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique et sont attribués aux deux morphologies sphérique et non-sphérique des nanoparticules d'or [25]. Pour les catalyseurs Au/ZrO₂, Au/Ce-ZrO₂ et Au-Pd/ZrO₂, une large bande entre 500 et 700 nm est observée, elle est caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique. Pour les matériaux Pd/ZrO₂, Pd/Ce-ZrO₂ et Pd-Au/ZrO₂ aucune bande n'est observée, ce qui est typique des catalyseurs monométalliques à base de palladium [26]. L'absence de la bande caractéristiques du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique pour le matériau Pd-Au/ZrO₂, pourrait être expliquée par la présence d'une structure « noyau-enveloppe » dans laquelle le palladium est dispersé sur l'or (**figure III. 9**). Pour les matériaux Au-Pd/Ce-ZrO₂ et Pd-Au/Ce-ZrO₂, l'intensité de la bande du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique est presque nulle ce qui est attribué au fait qu'une grande partie des particules d'or est enveloppée par les particules de palladium pour Pd-Au/Ce-ZrO₂. Il faut noter que les faibles taux de dépôt de l'or pour Au-Pd/Ce-ZrO₂ et Pd-Au/Ce-ZrO₂, pourraient expliquer la très faible intensité de la bande ce qui serait cohérent avec les résultats DRX.



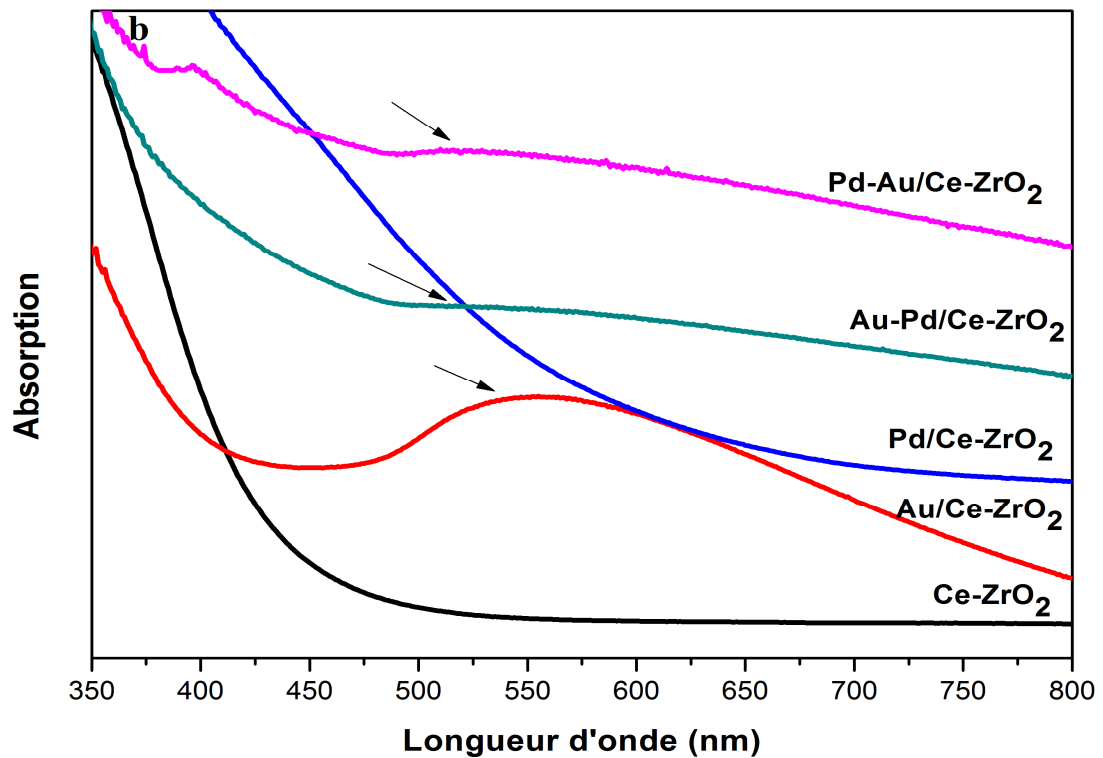


Figure III. 8 : Caractérisation par UV-visible en réflexion diffuse des catalyseurs :

A : Au ; Pd ; Au-Pd ; et Pd-Au/ ZrO₂.

B : Au ; Pd ; Au-Pd ; et Pd-Au/ CeZrO₂

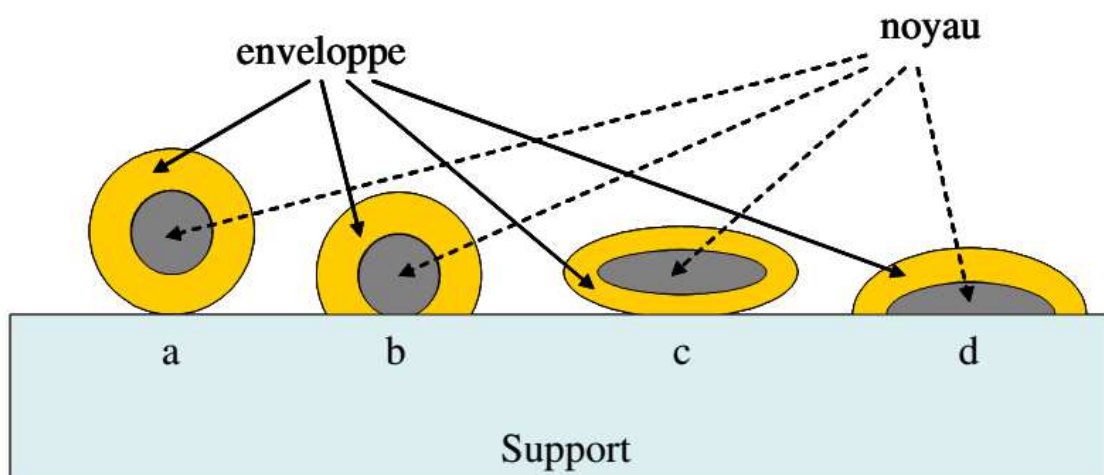


Figure III. 9: Morphologie « noyau-enveloppe ou core shell » des catalyseurs bimétalliques

[18]

e. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP).

L'influence du dépôt de métaux nobles sur les propriétés de réductibilité de l'oxyde Ce-ZrO₂ a été étudiée. Les résultats sont représentés sur la figure III-10. Le premier pic de réduction de la cérine se déplace vers les températures plus basses quand l'or ou le palladium sont présents dans Ce-ZrO₂. le dépôt du palladium induit la formation d'un nouveau pic à 69°C; ce pic est attribué à la réduction des particules de PdO dans les mésopores [8]. Ces auteurs ont trouvé que les particules de PdO dans les mésopores sont réduites à une température bien plus élevée (122°C) lorsque le palladium est déposé sur TiO₂ mésoporeux ce qui peut s'expliquer par une plus forte interaction des particules de PdO avec TiO₂. Plusieurs auteurs ont montré que l'apport de métaux nobles (comme l'or et le palladium) déposés sur des oxydes à base de cérium avait pour effet d'abaisser de façon significative la température du pic de réduction des ions Ce⁴⁺ de la surface de la cérine.

Le profil RTP de Au-Pd/Ce-ZrO₂ montre d'une part que le pic de réduction des particules de PdO est moins intense et est déplacé vers une plus haute température et d'autre part que le pic attribué à la réduction du cerium Ce⁴⁺ en Ce³⁺ est déplacé vers une température bien plus élevée (600°C); Quand l'or est déposé après le palladium, il inhibe la réduction des particules de PdO et celle de Ce⁴⁺ en Ce³⁺. Quant au profil RTP de Pd-Au/Ce-ZrO₂, il est complètement plat ; ceci met en évidence la formation d'un alliage et/ou une dispersion élevé du palladium dans Pd- Au/Ce-ZrO₂ [27-29].

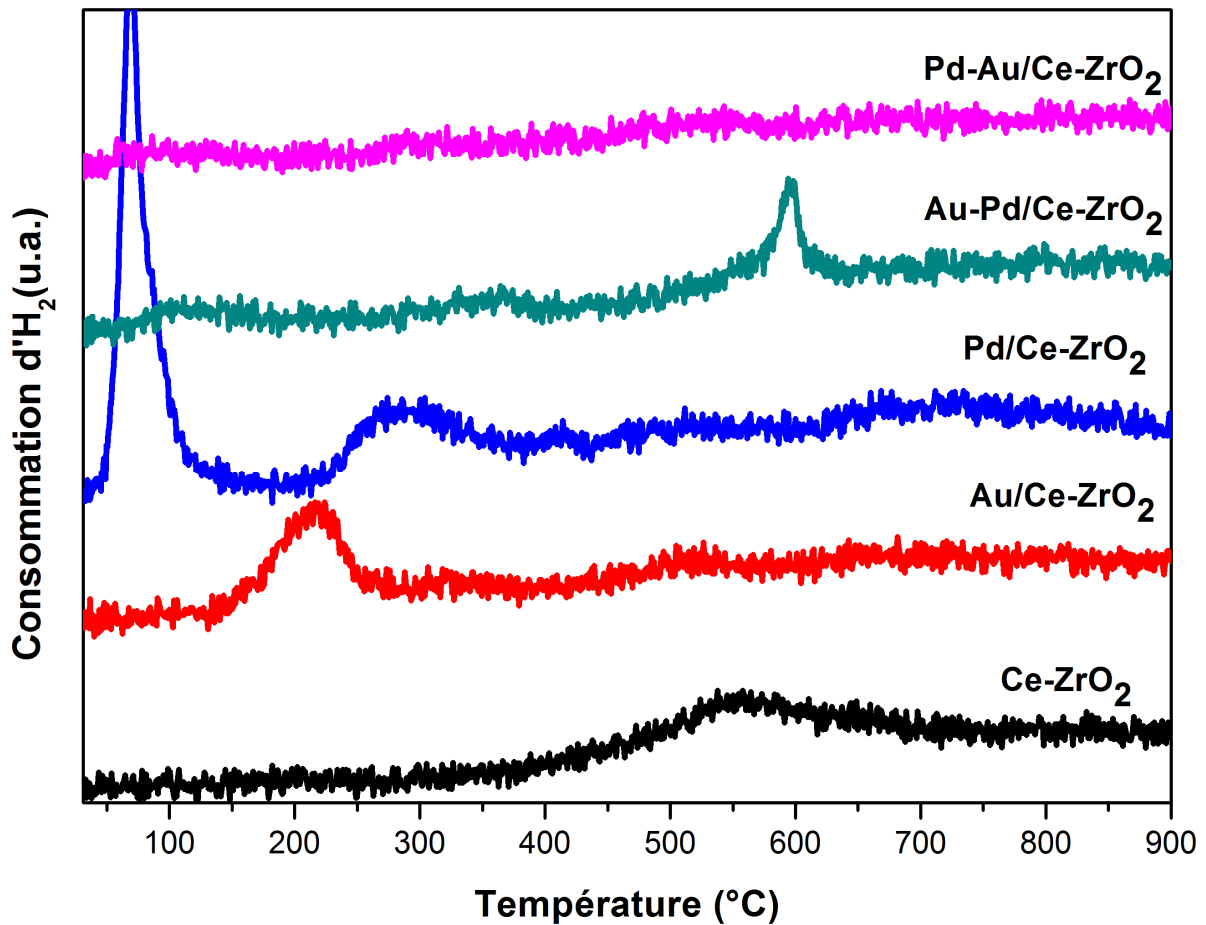


Figure III.10 : Courbes RTP des catalyseurs : Au ; Pd ; Au-Pd ; et Pd-Au/ Ce-ZrO₂.

III.2.4 .3 Catalyseurs Au ; Pd ; Au-Pd ; et Pd-Au/ Co₃O₄.

a. Analyse élémentaire

Les taux de dépôt de l'or et du palladium déposés sur l'oxyde de cobalt sont reportés dans le tableau III.5. Les résultats montrent que pour l'ensemble des matériaux préparés, les teneurs réelles en or et en palladium sont inférieures aux teneurs visées (1%). Il faut noter que le taux de dépôt de l'or est bien inférieur à celui du palladium; Le pH de la solution du précurseur d'or après ajustement par NaOH à 8 est plus élevé que le PIE de l'oxyde de cobalt (PIE= 7,5), la charge de surface est donc négative ce qui entraîne une répulsion des anions [AuCl(OH)₃]⁻ et [Au(OH)₄]⁻ ce qui explique le plus faible taux de dépôt de l'or. Le tableau III-5 montre que les taux de dépôt des métaux nobles dans le catalyseur bimétallique Au-Pd/Co₃O₄ sont plus faibles que ceux obtenus dans les catalyseurs monométalliques ; ceci pourrait s'expliquer pour le palladium par une lixiviation des espèces de palladium lors du dépôt de l'or à pH alcalin et pour l'or par la diminution de groupements à la surface de l'oxyde de cobalt susceptibles d'interagir avec le précurseur d'or et ceci suite au dépôt du palladium. Dans le catalyseur Pd-Au/Co₃O₄ le taux de dépôt de l'or est plus faible que celui

obtenu dans le catalyseur monométallique ce qui pourrait s'expliquer par la lixiviation des espèces de d'or lors du dépôt du palladium à pH égale à 5,6; à l'inverse le taux de dépôt du palladium est plus élevé que celui obtenu dans le catalyseur monométallique ; ceci pourrait s'expliquer par l'accroissement de la charge négative au voisinage de la surface de l'oxyde de cobalt suite au dépôt des anions $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ ce qui entraîne une attraction plus importante des cations de palladium.

Tableau III.4: Analyse élémentaire et caractéristiques texturales des matériaux

| Matériaux | Taux de Au (%) | Taux du Pd (%) | S_{BET} m^2/g | dp nm |
|--|----------------|----------------|--|-------------|
| Co_3O_4 | / | / | 164 | 8.74 |
| Au/ Co_3O_4 | 42 | / | 117 | 8.92 |
| Pd/ Co_3O_4 | / | 86 | 144 | 8.58 |
| Au-Pd/ Co_3O_4 | 38 | 63 | 68 | 7.47 |
| Pd-Au/ Co_3O_4 | 39 | 92 | 104 | - |

b. Etude par Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes des catalyseurs après dépôt des métaux nobles sont représentés sur la figure III-11. Sur chacun des diffractogrammes, on observe les raies caractéristiques de phase cubique de Co_3O_4 (cf chapitre II.3.1). Il faut noter que la présence des métaux nobles ne semble pas affecter la structure de l'oxyde de cobalt. En présence de l'or on note l'apparition d'une nouvelle raie à 38° caractéristique des particules d'or métallique. Il est à noter l'absence des raies caractéristiques de palladium pour les catalyseurs à base de palladium; la petite taille des cristallites et/ou le palladium en trop faible quantité pour être détecté pourraient expliquer cette absence. Il faut noter que la raie caractéristique de Pd° est présente sur le diffractogramme de Au-Pd/ ZrO_2 (cf chapitre III.2.4 .2.b) et ceci en dépit d'un taux de dépôt du palladium plus faible (88%) que celui obtenu dans Pd-Au/ Co_3O_4 (92%), ce qui nous laisse penser que l'absence de cette raie sur le diffractogramme de Pd-Au/ Co_3O_4 est due à une meilleure dispersion des particules de palladium.

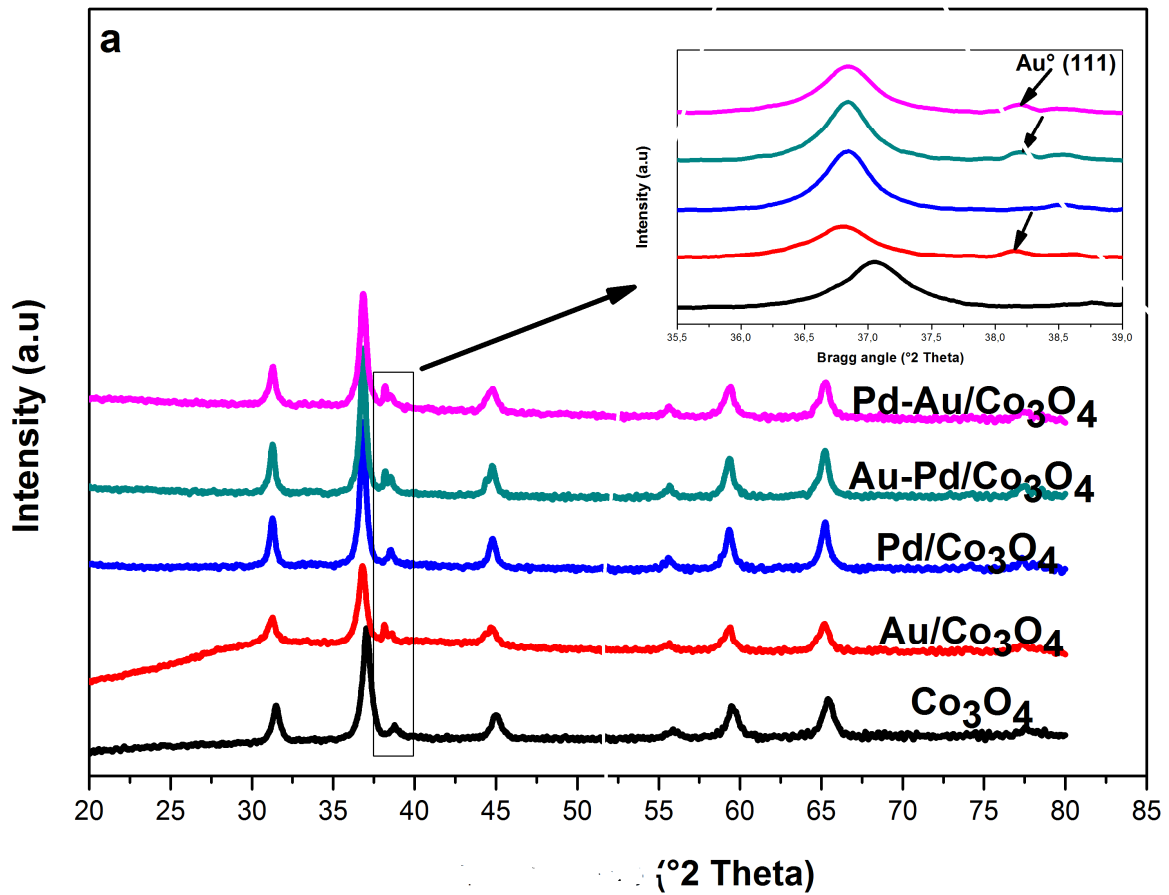


Figure III-11: Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux: Au; Pd; Au-Pd et Pd-Au/ Co_3O_4 .

c. Etude par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs monométalliques et bimétalliques supportés sur Co_3O_4 sont représentées dans la figure III.12.

En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [22] les isothermes sont de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux; ceci indique que la structure mésoporeuse de Co_3O_4 est retenue après ajout de l'or et/ou du palladium. Les caractéristiques texturales des différents échantillons sont regroupées dans le tableau III.4.

La surface spécifique et le diamètre des pores ont diminué après imprégnation du matériau mésoporeux Co_3O_4 par l'or et / ou le palladium, cette diminution de la surface spécifique et du diamètre des pores peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores par les espèces d'or et / ou de palladium les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption d'azote. Il est important de noter que la diminution de la surface spécifique est beaucoup plus importante quand le palladium est

introduit en premier. Un résultat analogue a été obtenu par Hosseini [18] sur les catalyseurs bimétalliques supportés sur TiO₂ mésoporeux.

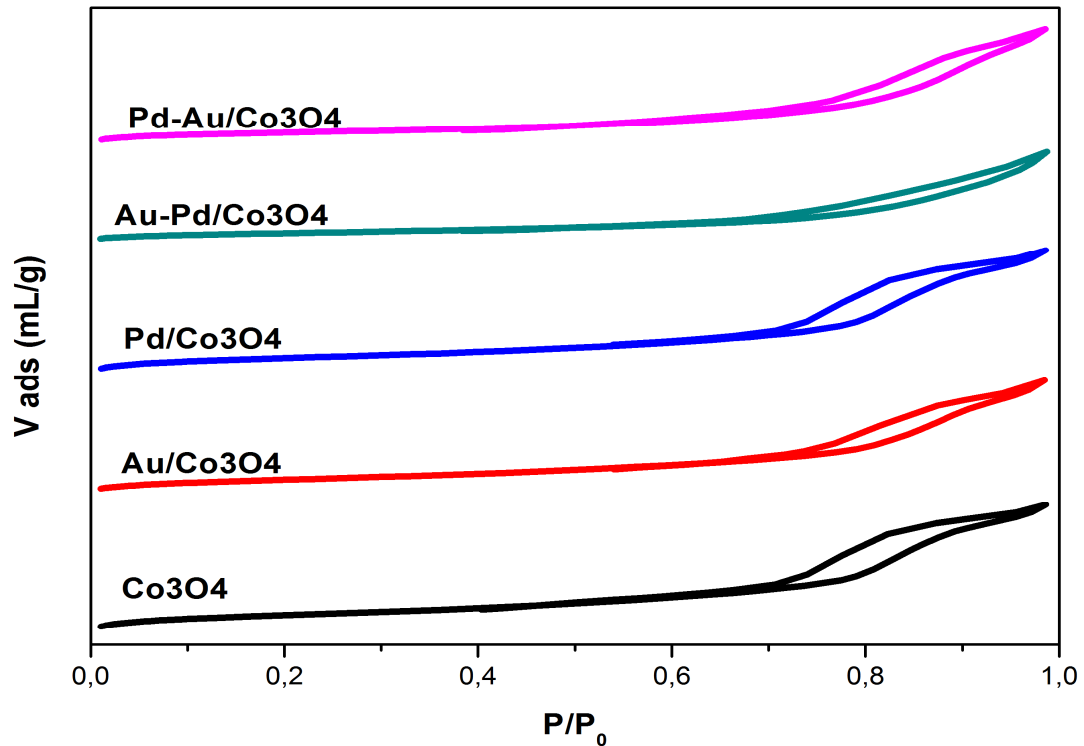


Figure III.12 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs : Au ; Pd ; Au-Pd ; et Pd-Au/ Co₃O₄.

d. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

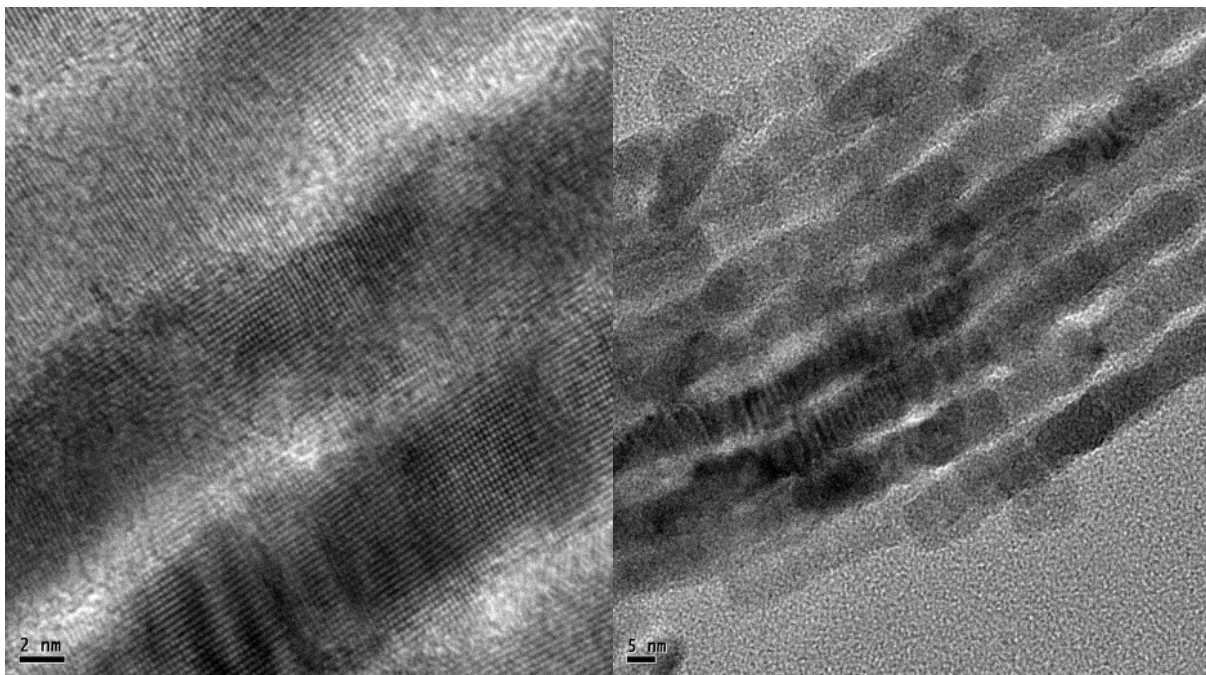
Les clichés de Microscopie Electronique à Transmission de Co₃O₄ mésoporeux ainsi que ceux des catalyseurs Au; Pd; Au-Pd; et Pd-Au/Co₃O₄ sont représentés respectivement dans les figures III.13, III.14, III.15 et III.16.

L'analyse MET (**figure III.13**) confirme les résultats obtenus par DRX, la structure hexagonale de l'oxyde de cobalt est conservée même après élimination de la SBA-15 par HF.

Les micrographies des catalyseurs à base d'or et/ou de palladium sont représentés sur les figures III.14, III.15 et III.16. Les particules de métaux nobles (Pd et Au) se distinguent par un contraste avec la surface de support, elles apparaissent plus sombres. A partir des micrographies, la distribution de la taille des particules est déterminée et une estimation de la dispersion est donnée. Pour le catalyseur Au/Co₃O₄ où l'or est déposé par la méthode de déposition par précipitation par ajustement de pH par NaOH, les micrographies (**figure III.14 a, b**) montrent la présence de grosse

particules d'or dont la taille est comprise entre 200 et 300 nm. Ivanova [30] a montré que la présence des ions Na^+ entraîne la croissance des particules d'or au cours du traitement thermique.

Les micrographies du catalyseur Pd/Co₃O₄ (**figure III.14 c, d**), où le palladium est déposé par imprégnation à humidité naissante, montrent une distribution homogène des particules de Pd, la taille moyenne des particules est égale à 2,2 nm. Les micrographies du catalyseur Pd-Au/Co₃O₄ (**figure III.15**) montrent la présence de deux types de particules: des grosses particules avec des tailles comprises entre 180 et 250 nm, et des petites particules bien dispersées avec une taille moyenne de 4,1 nm; l'analyse EDX (**figure III.15**) montre que les grosses particules sont principalement constituées d'or et que les petites particules sont constituées de palladium avec une faible présence d'or. Ce résultat laisse suggérer que le dépôt de Pd sur Au provoque une redispersion des particules d'or. Les micrographies du catalyseur Au-Pd/Co₃O₄ (**figure III.16**) montrent d'une part la présence de grosses particules constituées d'or dont la taille est comprise entre 27-157 nm et d'autre part de petites particules bien dispersées (7,8) constituées d'or et de palladium (**figure III.16**).



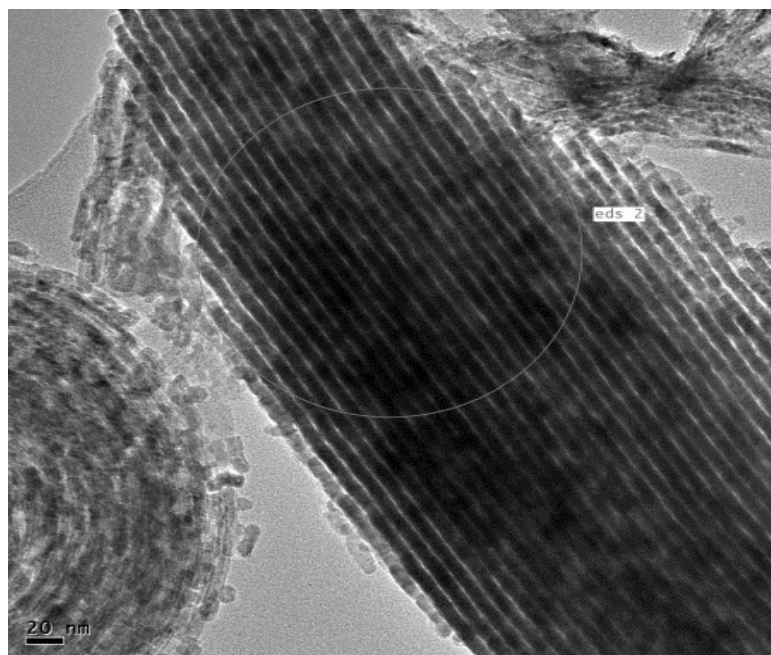
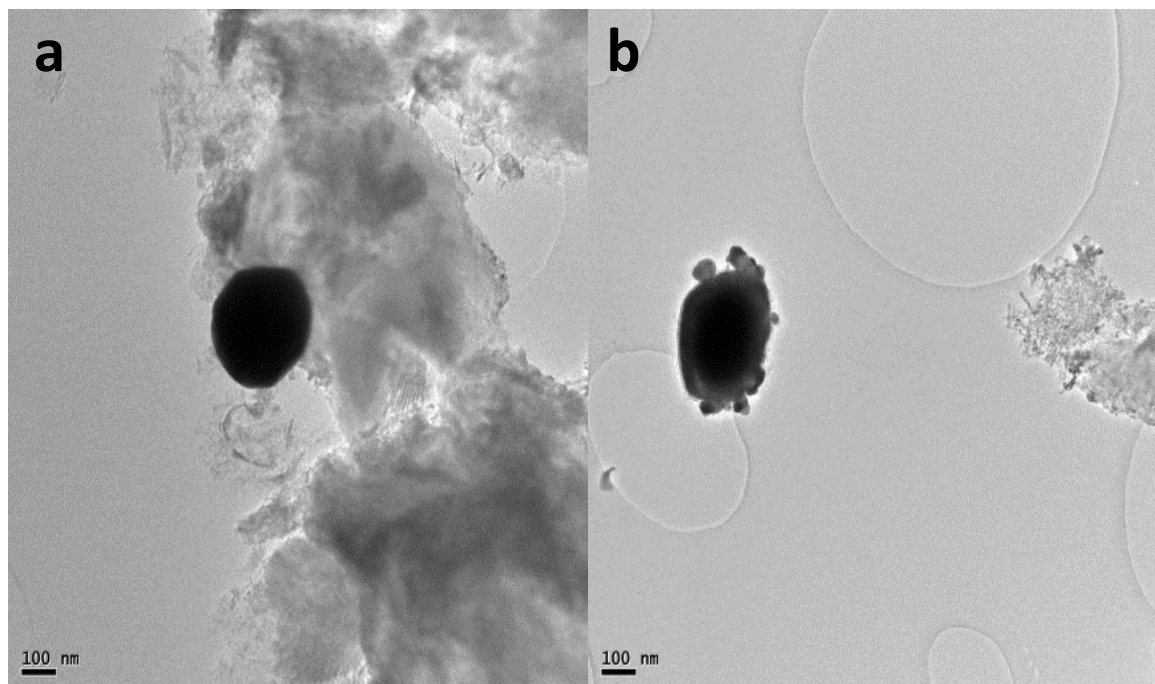


Figure III. 13: Micrographies MET de l'oxyde de cobalt



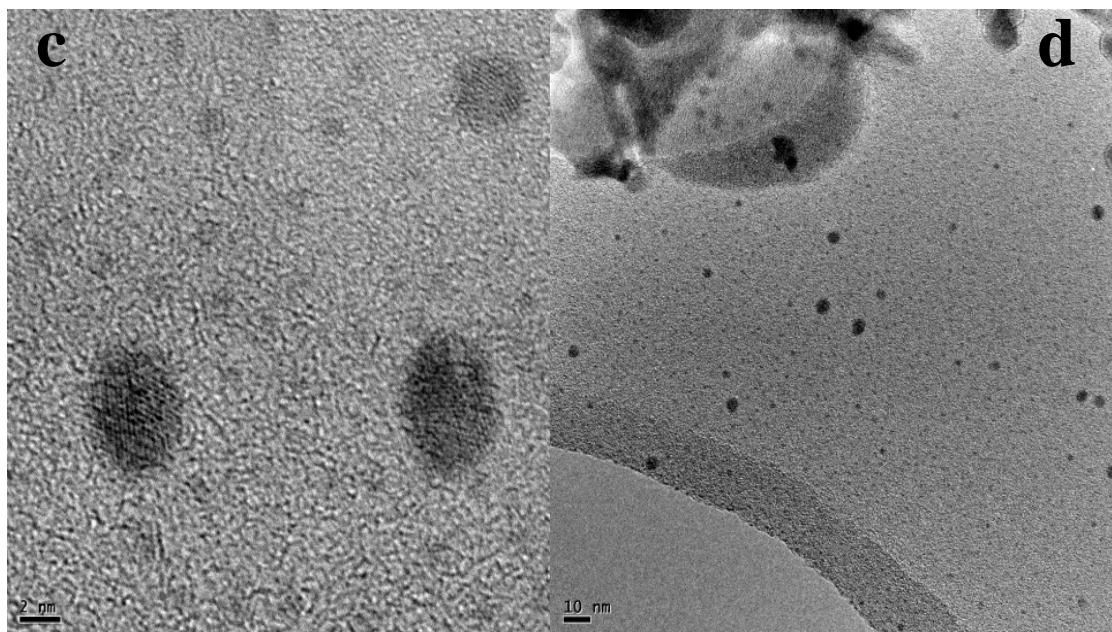
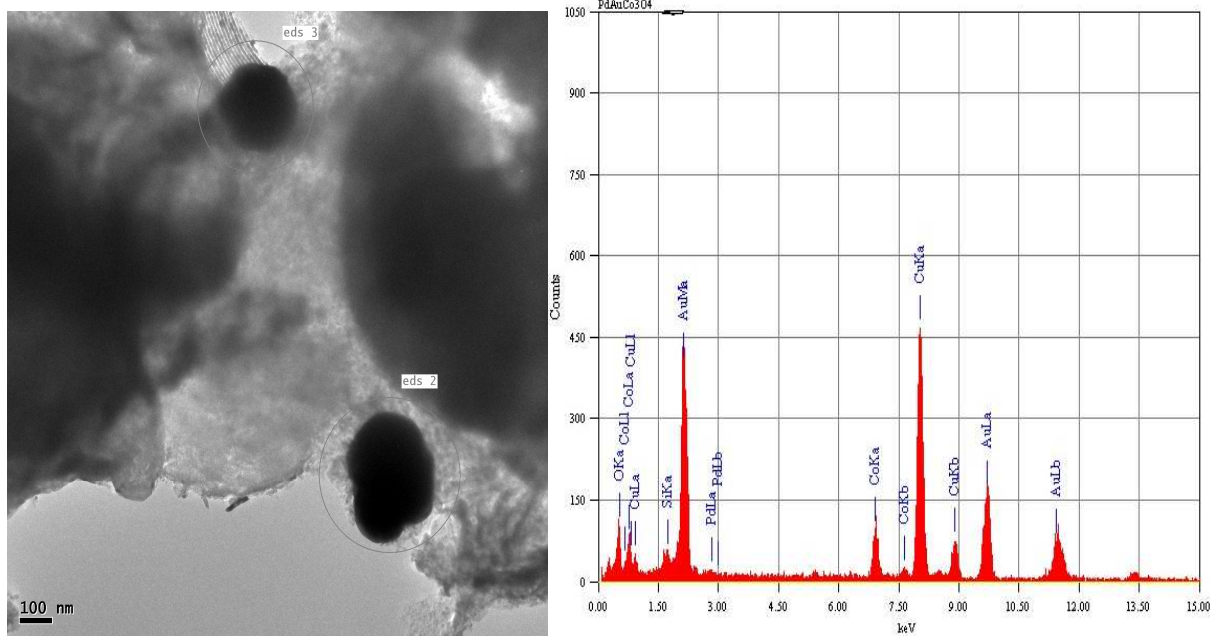


Figure III.14: Micrographies MET de l'oxyde de cobalt imprégné par Au (a,b) ou Pd (c, d)



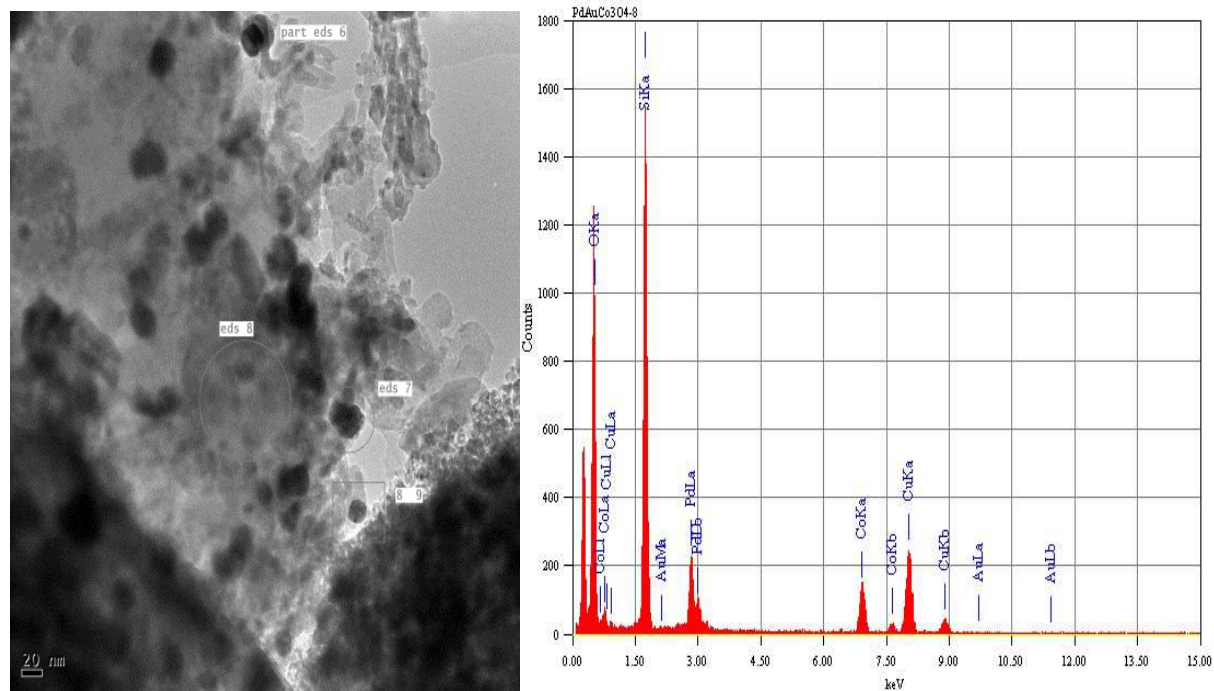
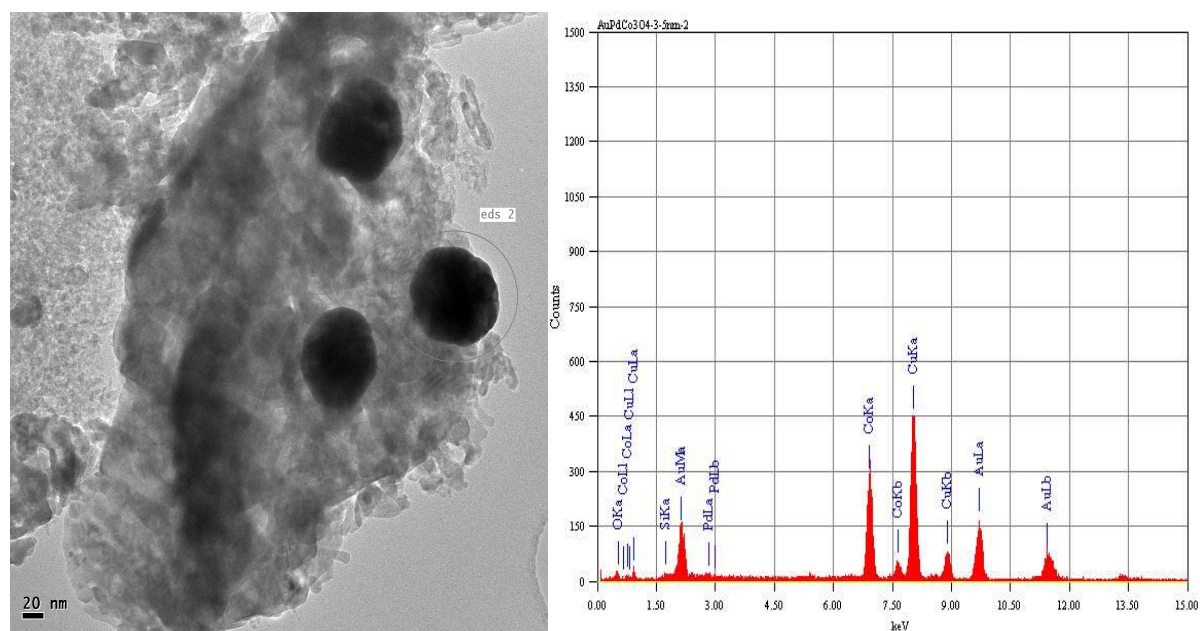


Figure III.15 Micrographies MET de l'oxyde de cobalt imprégné par Pd-Au.



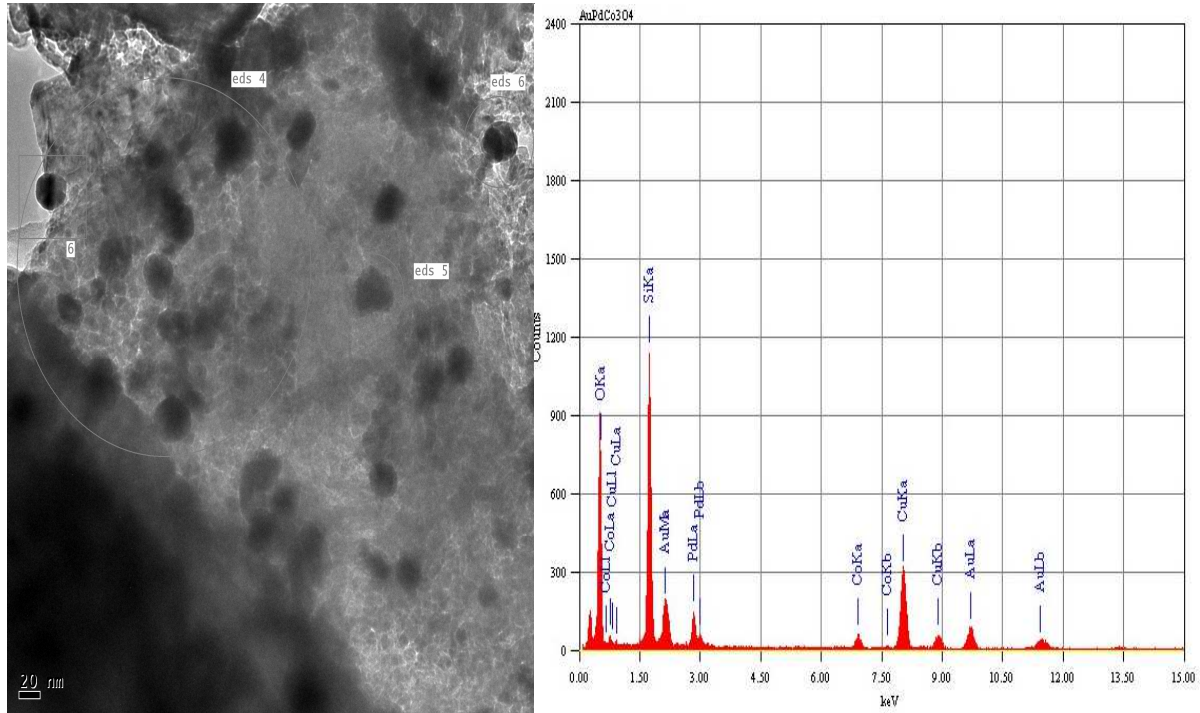


Figure III.16 Micrographies (MET) de l'oxyde de cobalt imprégné par Au-Pd

e. Réduction en Température Programmée (H_2 -RTP).

Afin d'étudier l'influence du dépôt de l'or et du palladium sur les propriétés redox des catalyseurs monométalliques et bimétalliques supportés sur Co_3O_4 nous les avons caractérisés par RTP. Les profils RTP de ces catalyseurs sont représentés sur la figure III.17. Après addition de l'or on observe d'une part le déplacement du large pic de réduction de l'oxyde de cobalt- attribué à la réduction de Co_3O_4 en CoO et à la réduction ultérieure de CoO en Co (Cf chapitre II.3.3.c) vers une température légèrement plus élevée et d'autre part l'apparition d'un épaulement vers $291^\circ C$. Il a été reporté que les pics de réduction de Au_2O_3 en AuO et de AuO en Au apparaissent respectivement à $195^\circ C$ et $232^\circ C$ [31]; cet épaulement pourrait être attribué à la réduction des espèces AuO en Au qui n'auraient pas été réduites au cours du traitement thermique suite à une plus forte interaction avec le support. Le déplacement du pic de réduction de l'oxyde de cobalt vers une température légèrement plus élevée pourrait s'expliquer par une réduction plus difficile de CoO en Co ; la présence de l'or semble améliorer la stabilisation de CoO vis à vis de la réduction. Des auteurs ont montré que lorsque l'or est déposé sur l'oxyde de cobalt, le profil RTP de l'oxyde de cobalt n'est pas modifié pour une teneur en or de 1% [21]. La figure III.17 montre qu'après addition du palladium on observe d'une part le déplacement du pic de réduction de l'oxyde de

cobalt vers une température plus faible et d'autre part l'apparition d'un pic à 128°C. Le pic à 128°C est attribué à la réduction des particules de PdO dans les mésopores [8]. Il est important de noter que les particules de PdO dans les mésopores sont réduites à une température bien plus élevée que celle obtenue (69°C) lorsque le palladium est déposé sur Ce-ZrO₂; ceci peut s'expliquer par une plus forte interaction des particules de PdO avec l'oxyde de cobalt. Le déplacement du pic de réduction de l'oxyde de cobalt vers une température plus faible implique que la présence de PdO facilite sa réduction.

La comparaison des profils RTP des catalyseurs monométalliques et bimétalliques Au-Pd et Pd-Au supportés sur oxyde de cobalt montre qu'en présence de l'or la réduction des particules de PdO se fait à plus basse température notamment lorsque l'or est introduit en premier; il faut noter que dans ce dernier cas l'intensité du pic est très réduite ce qui implique qu'une grande partie des particules PdO est réduite après traitement thermique. Il est à noter que le pic de réduction de l'oxyde de cobalt est déplacé vers une plus faible température après introduction de l'or dans Pd/Co₃O₄. Par contre l'intensité de ce pic est réduite quand l'or est introduit en premier ceci pourrait s'expliquer par le fait que la présence de l'or conduit à la diminution de l'effet du palladium en protégeant le support vis-à-vis de la réduction; un résultat analogue a été obtenu par Hosseini [27] dans le cas des catalyseurs Pd-Au/TiO₂.

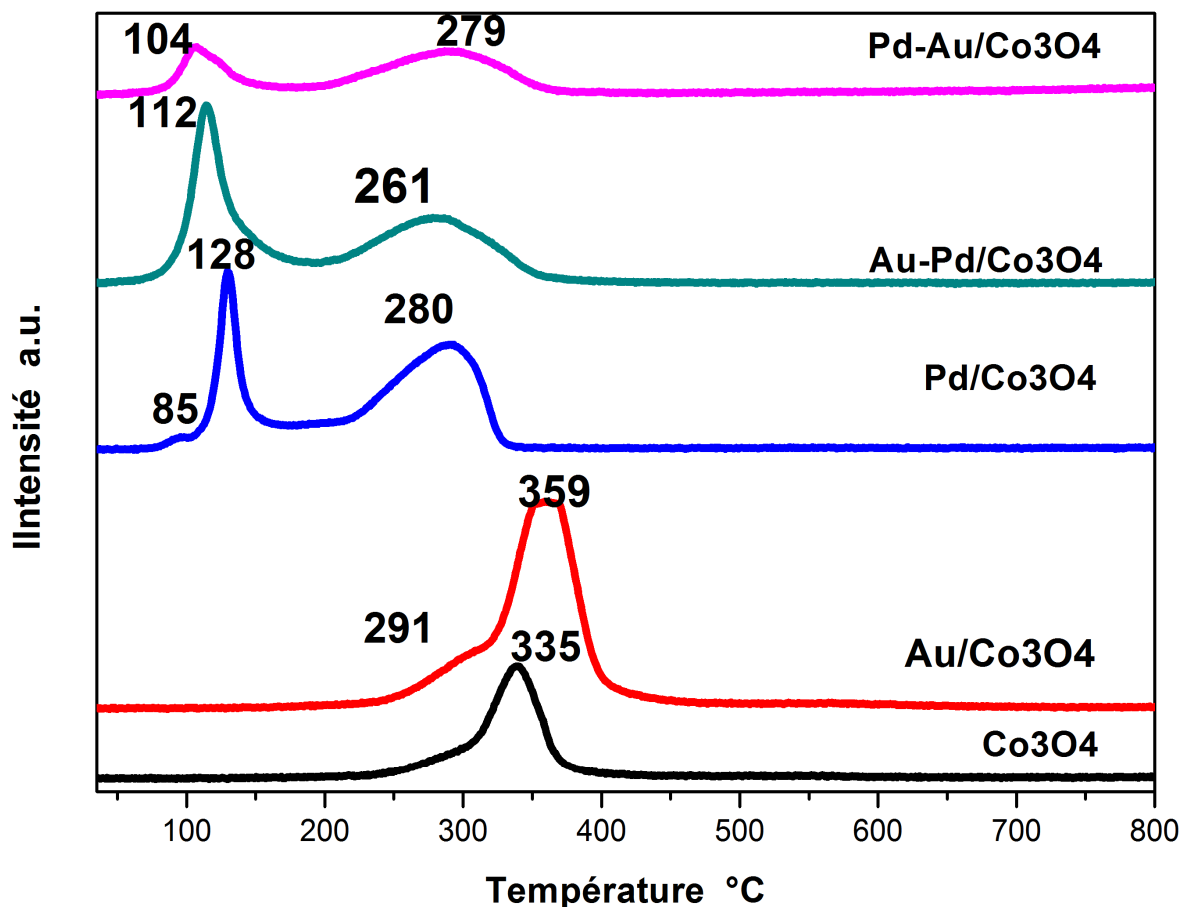


Figure III.17 : Courbes RTP des catalyseurs : Au ; Pd ; Au-Pd ; et Pd-Au/ Co_3O_4 .

III.3. Conclusion

Ce chapitre a concerné la synthèse et la caractérisation des catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur oxydes mésoporeux Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr}=\text{O}$; 0,1 ; 0,4 ; 0,9) et Co_3O_4 . Nous avons utilisé différentes techniques (ICP, DRX, MET, Adsorption d'azote, UV-VIS, RTP) pour étudier l'évolution structurale et texturale des catalyseurs en fonction de la nature du support, de la nature du métal et de l'ordre d'introduction du métal. Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que :

- ❖ pour les catalyseurs monométalliques :
 - ✓ Le taux de dépôt de l'or sur Ce-ZrO_2 et Co_3O_4 n'excède pas 42% ; ce faible taux de dépôt est dû à la charge de surface qui est négative ce qui entraîne une répulsion des anions $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ et $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. Il faut noter que sur Ce-ZrO_2 , le taux de dépôt dépend du rapport Ce/Zr ; Le taux de dépôt de l'or le plus élevé est obtenu pour $\text{Ce/Zr}=0,1$; pour ce rapport seule la phase solution solide est obtenue ;

- ✓ le taux de dépôt du palladium sur les oxydes mésoporeux étudiés est nettement supérieur à celui de l'or pour une même teneur en or visée de 1%, le meilleur taux de dépôt (96%) est obtenu sur ZrO_2 ;
- ✓ dans les catalyseurs Au/Ce- ZrO_2 , la présence de L'or affaiblit la liaison Ce-O et facilite la réduction de l'oxygène de surface de la cérine; la réduction est d'autant plus facile que le rapport Ce/Zr est élevé. A l'inverse la présence de PdO dans Pd/Ce ZrO_2 inhibe la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} ;
- ✓ la dispersion des particules d'or sur Ce- ZrO_2 dépend du rapport Ce/Zr, elle est exaltée lorsque ce rapport augmente;
- ✓ la dispersion des particules d'or est très faible sur l'oxyde de cobalt ; à l'inverse une dispersion élevée des particules de palladium est obtenue sur cet oxyde.

❖ Pour les catalyseurs bimétalliques il est important de noter que :

- ✓ la structure mésoporeuse des oxydes mésoporeux préparés est retenue après ajout de l'or et/ou du palladium;
- ✓ ZrO_2 est moins bien cristallisé après introduction de l'or et est mieux cristallisé après introduction du palladium; à l'inverse la présence du métal noble ne semble pas affecter la structure de Ce- ZrO_2 et celle de l'oxyde de cobalt;
- ✓ la nature du support et l'ordre de dépôt des métaux nobles ont un important effet sur le taux de dépôt de l'or et du palladium, sur la réductibilité et sur la taille des particules ;
- le taux de dépôt de l'or sur ZrO_2 est amélioré lorsque l'or est introduit après le palladium ; cet effet positif n'est pas observé sur le catalyseur bimétallique Au-Pd supporté sur Ce- ZrO_2 ;
- le taux de dépôt de palladium (97%) est beaucoup plus important pour le catalyseur Pd-Au/ ZrO_2 que celui obtenu sur Pd-Au/Ce- ZrO_2 (38%), il semble que la présence du cérium inhibe le dépôt du palladium sur ZrO_2 ;
- les taux de dépôt de l'or et du palladium ne sont pas corrélés aux surfaces spécifiques;
- les taux de dépôt des métaux nobles dans le catalyseur bimétallique Au-Pd/ Co_3O_4 sont plus faibles que ceux obtenus dans les catalyseurs monométalliques;

- dans le catalyseur Pd-Au/ Co_3O_4 le taux de dépôt de l'or est plus faible que celui obtenu dans le catalyseur monométallique; à l'inverse le taux de dépôt du palladium est plus élevé que celui obtenu dans le catalyseur monométallique;
 - quand l'or est déposé après le palladium sur Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,4), il inhibe la réduction des particules de PdO et celle de Ce⁴⁺ en Ce³⁺;
 - la présence de l'or dans Au-Pd et Pd-Au supportés sur oxyde de cobalt facilite la réduction des particules de PdO notamment lorsque l'or est introduit en premier;
 - le dépôt de Pd sur Au/Co₃O₄ provoque une redispersion des particules d'or.
- ✓ une structure « noyau-enveloppe » dans laquelle le palladium est dispersé sur l'or est obtenue dans le cas de Pd-Au/ZrO₂.

Références

- [1] F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *J. Catal.* 231 (2005) 105;
- [2] F. Moreau, G. C. Bond, *Catal. Today.* 122 (2007) 215.
- [3] F. Moreau, G. C. Bond, *Catal. Today.* 114 (2006) 362.
- [4] M. Haruta, *Catal. Today.* 36 (1997) 153.
- [5] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
- [6] C. K. Costello, M. C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang, H. H. Kung, *Appl.Catal:A.* 232 (2002) 159
- [7] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bulletin.* 33(2000) 41
- [8] M. Hosseini, S. Sifferta, H.L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukais, A. Vantomme, M. Roussel, B.-L. Su, *Catal. Today.* 122 (2007) 391.
- [9] Z. Bailiche, L. Chérif , R. Cousin, S. Royer, S. Pronier, A.Bengueddach, S. Siffert , *Int. J. Chem.* (2013) 1131.
- [10] M.P. Casaletto, A. Longo , AM. Venezia, A. Martorana , A. Prestianni, *Appl. Catal: A.*302 (2006) 309.
- [11] L. SJ, Gavriilidis A. Supported, *J. Catal.*206 (2002) 305.
- [12] C. Pojanavaraphan, A. Luengnaruemitchai, E. Gulari, *internatio, J. hydr. Energy.* 38 (2013) 1348.
- [13] Z. Bailiche, These : Synthèse de nanoparticules d'or supportées sur oxydes mésoporeux. Application à l'oxydation de composés organiques volatils modèles
- [14] S.-Y. Lai, Y. Qiu, S. Wang, *J. Catal.* 237 (2006) 303.
- [15] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today.* 72 (2002) 51.
- [16] D. Andreeva, *Gold Bulletin.* 35 (2002) 82.
- [17] J. E. Park, T. Momma, T. Osaka, *Electrochemica Acta.* 52 (2007) 5914.
- [18] M. Hosseini, these: Etude de catalyseurs Pd/Au déposés sur oxydes poreux, TiO₂ et TiO₂-ZrO₂, hautement structurés vis-à-vis de l'oxydation des Composés Organiques Volatils (COV)
- [19] C. He, P. Li, H. Wang, J. Cheng, X. Zhang, Y. Wang, Z. Hao, *J. Hazardous Mater.* 181 (2010) 996.
- [20] X. Wang, G. Wu, N. Guan, L. Li, *Appl. Catal. B: Environmental.* 115 (2012) 7.
- [21] B. Solsonaa, E. Aylón, R. Murillo, A. M. Mastral, A. Monzonís, S. Agouram, T. E. Davies, S. H. Taylor, T. Garcia, *J. Hazardous Mater.* 187 (2011) 544.

- [22] K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H.L. Tidahy, H. Benar'ssa, A. Aboukais, Appl. Catal. A: General. 351 (2008) 82.
- [23] D. Yina, L. Qin, J. Liu, C.Li, Y. Jin, J. of Mole. Catal. A: Chem. 240 (2005) 40.
- [24] Z. Konya, V.F. Puentes, I. Kiricsi, J. Zhu, J.W. Ager, M.K. Ko, H. Frei, P. Alivisatos, G.A. Somorjai, Chem. Mater. 15 (2003)1242.
- [25] S. W. Han, Y. Kim, K. Kim, J. Colloid Interface Sci. 208 (1998) 272
- [26] N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, M.H. Farias, J.A. Diaz, M. Avalos, J. Navarrete, Solid State Sci. 10 (2008) 908.
- [27] G. Fagherazzi, A. Benedetti, S. Polizzi, A. Di Mario, F. Pinna, M. Signoretto, N. Pernicone, Catal. Lett. 32 (1995) 293.
- [28] P. Canton, F. Menegazzo, M. Signoretto, F. Pinna, P. Riello, A. Benedetti, N. Pernicone, Stud. Surf. Sci. Catal. 143 (2002) 1011.
- [29] F. Menegazzo, M. Signoretto, M. Manzoli, F. Boccuzzi, G. Cruciani, F. Pinna, G. Strukul, J. of Catal. 268 (2009) 122.
- [30] S. Ivanova, Thèse Doctorat, Université Louis Pasteur De Strasbourg, (2004).
- [31] A.Venugopal, M.S.Skurrell, Appl. Catal.A. 258 (2004)241.

*Chapitre IV. Oxydation du Toluène sur des
Catalyseurs à base d'Or et / ou de
Palladium Supportés sur des Oxydes
Mésoporeux*

IV.1 Rappel Bibliographique sur les composés organiques volatils

IV.1.1 Généralités

En règle générale, les COV ne correspondent pas à une définition très rigoureuse. Plusieurs définitions sont utilisées. En Europe, la Directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999, “*définit les composés organiques volatils comme des substances organiques, à l'exclusion du méthane, contenant du carbone et de l'hydrogène auxquels sont substitués partiellement ou totalement d'autres atomes et ayant une pression de vapeur supérieure à 10 Pa à une température de 20°C [1]. Le méthane est présent naturellement dans l'air et compte tenu de sa faible réactivité et sa non dangerosité vis-à-vis de la santé humaine, on parle alors de composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) ” [2]. Aux Etats-Unis, La définition avancée par l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis est différente, “ *On appelle Composé Organique Volatil (COV) l'ensemble des composés organiques qui contribuent à la création de l'ozone photochimique et dont la pression de vapeur est de 0,13 Pa à 25°C* “. [3].*

Les COV sont largement utilisés dans l'industrie pour leur capacité à s'évaporer après utilisation à des fins de nettoyage, d'application de pigments et de solvant [4, 5]. On retrouve souvent les mêmes familles de COV selon les applications (tableau IV.1). Les concentrations rencontrées sont très variables selon les domaines, évoluant dans une large gamme de quelques centaines de milligrammes par mètre cube à plusieurs grammes par mètre cube d'air. Des concentrations de 5 à 10gm⁻³ sont classiquement mesurées lors du dégraissage de pièces métalliques alors que, pour l'application de peinture en cabine, les valeurs varient de 20 à 500 mgm⁻³[6].

Tableau IV.1. Inventaire succinct des COV rencontrés dans divers secteurs industriels [6].

| Secteurs d'activités | Composés organiques volatils rencontrés |
|-------------------------------------|--|
| Imprimerie | Toluène |
| Impression sur emballage | Esters (acétate d'éthyle), cétones (acétone, méthyléthylcétone), alcools (méthanol, éthanol) |
| Traitement de surface | |
| Dégraissage | Composés chlorés (dichlorométhane) |
| Peinture | Aromatiques, alcools, aliphatiques |
| Fabrication peinture, colles | Aromatiques, esters, glycols |
| | Composé chlorés |
| Textiles | |
| Nettoyage | Parachloréthylène |
| Enduction | Aliphatiques, aromatiques |
| Impression | Cétones, alcools, aromatiques |
| Chimie, pharmacie | Composés chlorés, cétones, alcools |
| Formulation | Mélanges complexes |
| Agroalimentaire | Composés chlorés, alcools, esters |

Il existe une multitude de composés chimiques appartenant à la famille des COV (**Tableau IV.1**) et chacun possède ses propres caractéristiques. Leur caractère volatil leur permet de se propager plus ou moins loin de leur lieu d'émission. Ils contribuent à la perturbation des équilibres chimiques. Ces perturbations peuvent avoir pour conséquence la formation ou l'accumulation dans l'environnement de composés nocifs qui peuvent donc avoir des impacts directs et indirects. Ainsi les COV ont un impact direct sur l'homme et sa santé [7]. Les effets sur la santé varient en fonction du polluant envisagé (les COV ont des propriétés chimiques et toxicologiques qui varient d'un composé à l'autre), de la durée d'exposition et de la sensibilité du sujet. Comme nous le montre le tableau IV.2, différents troubles liés aux COV ont déjà été identifiés. Ces troubles vont d'un simple gêne olfactive à des effets mutagènes et cancérogènes en passant par des irritations diverses ou une diminution de la capacité respiratoire.

Tableau IV-2 : principaux effets des COV sur la santé humaine (* BTEX = Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène).

| Troubles | COV concernés |
|--------------------------------------|--|
| maux de tête | la plupart des COV |
| irritations cutanées | hydrocarbures halogénés ou aromatiques |
| irritation des yeux | BTEX*, noyaux benzéniques substitués |
| irritation des organes respiratoires | hydrocarbures aromatiques, diisocyanates |
| troubles cardiaques | toluène, chloroforme, méthylchloroforme |
| troubles digestifs | benzène, toluène, hydrocarbures halogénés |
| troubles rénaux | BTEX*, cumène, hydrocarbures halogénés |
| troubles du système nerveux | hydrocarbures aromatiques et halogénés. |
| actions cancérogènes et mutagènes | BTEX*, styrène, alcènes, hydrocarbures halogénés |

Les COV peuvent avoir des impacts indirects du fait qu'ils contribuent à la pollution photochimique. Le principal polluant photochimique est l'ozone qui peut perturber la photosynthèse, altérer la résistance des végétaux et diminuer leur productivité. Les COV peuvent réagir avec les oxydes d'azote (NO_x) sous l'effet de la lumière pour former de l'ozone. L'ozone présent dans la troposphère se forme par combinaison du dioxygène avec de l'oxygène atomique provenant de la dissociation du dioxyde d'azote NO₂ sous l'effet d'un rayonnement hv de longueur d'onde inférieure à 400 nm. NO₂ est ensuite reformé par la réaction du monoxyde d'azote NO sur O₃ précédemment produit, en accord avec le Cycle de Chapman donné par la figure IV.1. La réaction bilan est : $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{hv} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_3$. Cette réaction est possible s'il y a présence des réactifs radicalaires, oxydants puissants provenant de la dégradation des COV. La présence de ces composés et d'énergie (apportée par le rayonnement hv solaire) induit une perturbation de ce cycle (**figure IV.1, partie noire**), puisque des réactifs radicalaires (oxydants puissants provenant de la dégradation des COV) permettent la fabrication de NO₂ à partir de NO, provenant alors d'une augmentation de la quantité de O₃ rejetée dans l'atmosphère [8].

On estime que la concentration moyenne d'ozone dans l'air a doublé pendant les cent dernières années [9]. L'augmentation de l'ozone s'est accélérée de 2,4% par an ces vingt dernières années.

L'ozone se produit souvent dans les villes très polluées par le trafic routier, et cela se déroule généralement en été.

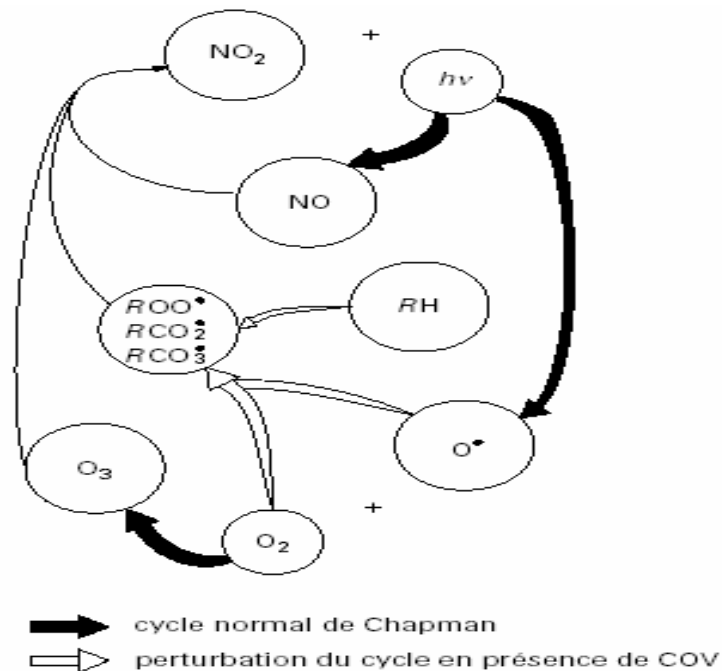


Figure IV.1: Cycle de Chapman (Soltys (1998))

Il y a alors des pics de pollution à l'ozone avec dépassement des valeurs limites, ce qui conduit les autorités à prendre des mesures (limitation de vitesse, information auprès des personnes sensibles, actions en faveur des transports en commun...) pour limiter les effets néfastes d'une telle pollution, très oxydante. L'ozone ainsi formé provoque des maux de tête, des troubles respiratoires, des crises d'asthme et l'allergie notamment chez les enfants et les personnes âgées, les plus sensibles. De plus, l'ozone a aussi un impact négatif sur le réchauffement climatique puisqu'il absorbe dans l'infrarouge (il garde la chaleur) et contribue donc à l'augmentation de l'effet de serre [10].

IV.1.2 Techniques de réduction des émissions de COV

Dans le but de réduire les émissions de COV, il est possible d'agir à la source en évitant toute production de polluant, en réduisant la consommation des solvants ou en substituant les produits polluants par des produits peu ou pas nocifs par exemple. Ces techniques sont dites primaires. Il est aussi possible d'agir après la formation des polluants : on parle alors de techniques secondaires. Ces dernières n'imposent pas le changement des produits mais l'ajout d'une unité de traitement en queue ou milieu de process, voire le changement d'une unité déjà existante. Parmi elles, il existe

deux types de techniques comme illustré sur la (**Figure IV.2**): les techniques destructives et les techniques récupératives.

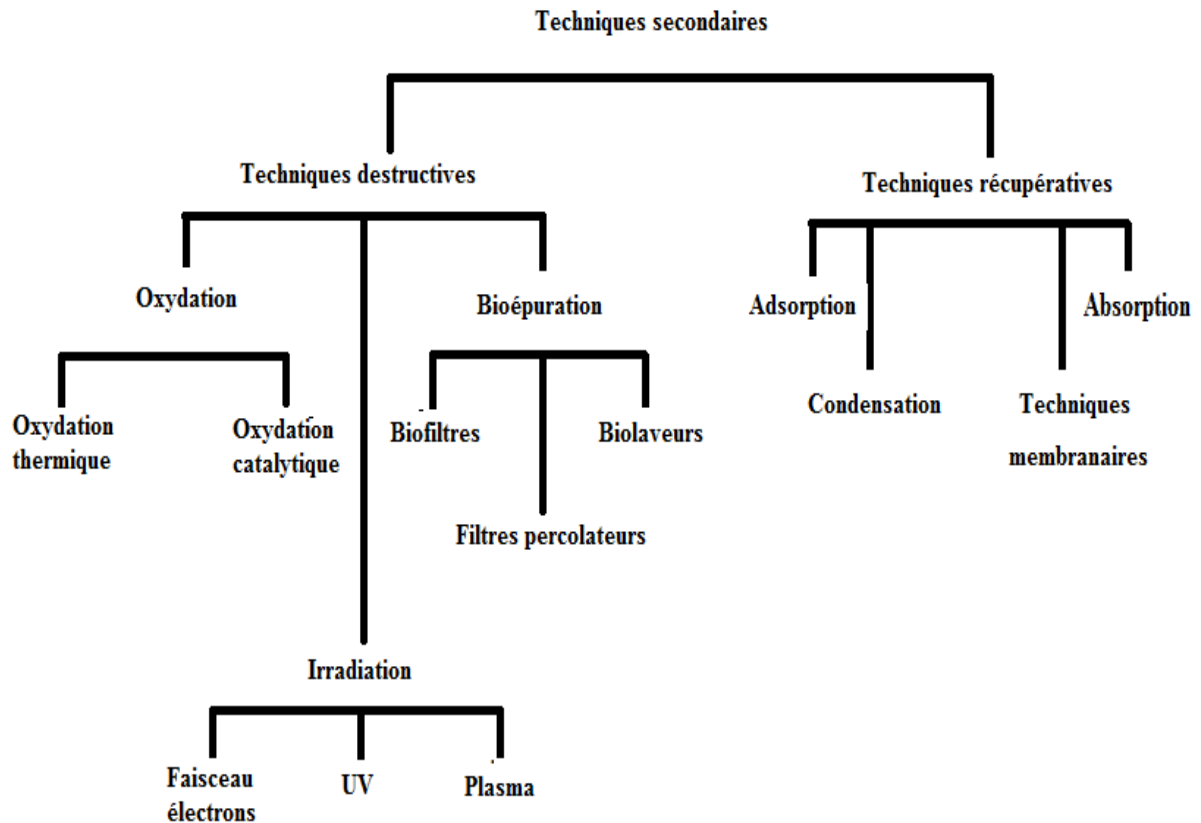


Figure IV.2: Panorama des techniques secondaires.

Les techniques de destruction, telles que les procédés d'oxydation, l'irradiation et les procédés biologiques, permettent une valorisation énergétique des COV. Les techniques de récupération valorisent les COV en tant que matière première. On compte parmi elles l'adsorption, la condensation, les procédés membranaires et l'absorption.

IV.1.2.a Oxydation ou incinération

L'oxydation est de loin la technique la plus employée pour le traitement des COV. Tous les COV peuvent être incinérés. Toutefois, certains d'entre eux peuvent engendrer, lors de leur oxydation, la formation de produits secondaires, parfois plus agressifs ou toxiques, ce qui peut nécessiter l'ajout

d'une unité de traitement de ces fumées ainsi que la prise en compte de la compatibilité chimique de ces produits avec les équipements. L'oxydation consiste en la décomposition des COV en CO₂, H₂O et différents oxydes ou produits d'oxydation, selon la réaction chimique suivante (ici appliquée aux hydrocarbures simples):



La chaleur ΔH réaction, dégagée lors de cette réaction, dépend du polluant.

Parmi les techniques d'oxydation, on distingue les techniques récupératives et des techniques régénératives (les termes "récupératif" et "régénératif" ayant ici rapport à l'énergie du système). Pouvant être thermique ou catalytique, le choix du type d'oxydation se fera sur la base de critères techniques et économiques.

IV.1.2.b Oxydation thermique

La destruction thermique se produit dans des conditions bien particulières qui sont régies par la « règle des 3 T » :

- **Température:** la température du milieu doit être supérieure à la température d'auto-inflammation du polluant, souvent de l'ordre de 750°C,
- **Turbulence:** le mélange doit être homogène. La turbulence du milieu rend plus homogène le mélange entre l'air à épurer et le combustible d'appoint,
- **Temps de séjour:** le temps de séjour est compris entre 0,5 et 1,5 secondes. Il doit être suffisamment important pour que l'échange thermique puisse se produire et que la cinétique ait le temps de se développer.

Les systèmes d'oxydation thermique sont constitués habituellement d'une chambre de combustion munie d'un brûleur alimenté par du gaz naturel, propane ou autre combustible, d'un échangeur primaire permettant de préchauffer les effluents en utilisant l'énergie contenue dans l'air sortant de la chambre de combustion, parfois d'un échangeur secondaire permettant de valoriser l'énergie thermique à la sortie de l'installation (production d'eau chaude, de vapeur ou de fluide thermique). Le coût représenté par le combustible d'appoint étant non négligeable, la récupération de l'énergie contenue dans les fumées pour réchauffer l'effluent à l'entrée de l'épurateur peut s'avérer être une opération fort économique [4].

IV.1.2.c. Oxydation catalytique

Cette technique est basée sur le même principe que l'incinération thermique mais l'ajout d'un lit catalytique dans la chambre de combustion permet d'abaisser la température d'oxydation, alors comprise entre 200 et 500°C et l'énergie d'activation nécessaire à la combustion. Les temps de séjour sont d'autre part plus faibles. Cela entraîne une consommation moindre de combustible pour oxyder un même effluent par rapport à l'oxydation thermique.

Les catalyseurs commerciaux employés pour la combustion des COV peuvent être classifiés dans les catégories suivantes:

- les catalyseurs à base de métaux nobles (principalement le Pd et le Pt);
- les oxydes de métaux de transitions (supportés ou non);
- les mélanges de métaux nobles et les oxydes mixtes.

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont généralement plus performants dans la destruction des COV [11-13]; 75% des catalyseurs utilisés sont à base de métaux nobles principalement le platine et le palladium [14]; ils sont très actifs à basse température et très sélectifs en CO₂ et H₂O ; la formation des composés imbrulés est très réduite [15, 16] comparativement aux catalyseurs à base d'oxydes supportés ou non [13, 17, 18].

Gonzalez-Velasco et coll. [19] ont trouvé que le palladium est plus actif que le platine dans l'oxydation des composés organochlorés volatils. D'autres auteurs ont trouvé un résultat opposé. [20,21]. Il faut cependant noter que le platine n'est pas toujours le catalyseur approprié pour l'oxydation des COV car il est moins stable thermiquement par rapport au palladium. Papaefthmiou et coll.[22] ont pu mettre en évidence qu'après un traitement thermique (calcination à haute température) un catalyseur 0,3% Pd/alumine γ reste toujours efficace pour l'oxydation totale de différents COV (benzène, butanol, acétate d'éthyle) tandis qu'un catalyseur 0,3% Pt/alumine γ se trouve fortement désactivé. En effet, l'activité du catalyseur à base de platine est plus influencée par la dispersion des particules. Cette dernière devient moins bonne au fur et à mesure que la température de calcination augmente, cette influence est moindre dans le cas du palladium. Outre sa grande stabilité, le palladium est moins cher que le platine.

L'équipe d'Aboukaïs a étudié de façon extensive l'influence du support sur les performances catalytiques du palladium dans l'oxydation totale des COV [23-27]. A titre d'exemple les catalyseurs à base de palladium déposé sur TiO₂ et ZrO₂ à porosité hiérarchisée sont très

performants dans l'oxydation totale du toluène ; ils sont actifs à basse température et sont sélectifs en CO₂ et H₂O.

K. Okumura et coll. [28] ont montré que l'activité du palladium dépend beaucoup du support utilisé. Ainsi pour l'oxydation totale du toluène, ils ont obtenu l'ordre d'activité suivant : Pd/ZrO₂ > Pd/SiO₂ > Pd/Al₂O₃ > Pd/Nb₂O₅ > Pd/SnO₂ > Pd/WO₃ > Pd/MgO. Cette différence d'activité a été reliée à l'acido-basicité du support et à l'interaction métal-support.

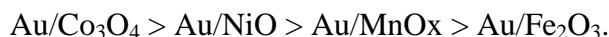
K. Bendahou et coll. [29] ont synthétisé les catalyseurs 0,5% Pd/ SBA-15 et 1%Pt/ SBA-15 (0,5% et 1% sont des pourcentages massiques). Ces catalyseurs se sont révélés très actifs dans l'oxydation du toluène et sont totalement sélectifs en CO₂ et H₂O. Ces auteurs ont montré que sur les catalyseurs Pd/SBA-15 et Pt/SBA-15, la présence du lanthane ou de l'aluminium inhibe l'activité catalytique du palladium et du platine. Cette inhibition est plus prononcée sur les catalyseurs à base de platine. Ce résultat a été attribué à l'affaiblissement de la liaison Pt-O quand la taille des cristallites de Pt augmente [30,31], la dispersion du platine étant beaucoup plus faible en absence du lanthane. Pour le catalyseur Pd/LaSBA-15, l'effet inhibiteur du lanthane a été attribué à la présence d'espèces LaO_x résidant à la surface des particules métalliques bloquant ainsi les sites actifs. L'effet inhibiteur du lanthane et de l'aluminium a également été attribué à la forte interaction entre le métal et le support suite à l'exaltation de l'acidité de la SBA-15 après échange au lanthane ou à l'aluminium; cette forte interaction génère des sites électrodéficients.

L'oxydation catalytique sur les oxydes de métaux (BMO : Based Metal Oxide) a largement été étudiée [32]. Ils sont formés à partir des éléments des groupes VIB et IIB de la classification périodique. Ces catalyseurs sont généralement moins actifs et moins sélectifs en CO₂ que les métaux nobles. Cependant, ils sont moins chers et résistent mieux à l'empoisonnement.

Les oxydes métalliques les plus actifs en oxydation totale sont les semi-conducteurs de type P. La conduction se faisant à partir des trous positifs dans ce type de semi-conducteur, les électrons sont très mobiles et permettent d'adsorber facilement l'oxygène en surface sous forme anionique telle que O⁻ [33]. Les oxydes de chrome [34], cobalt, cuivre [35], nickel, manganèse [36] et cerium [37] sont les plus couramment utilisés.

Depuis la découverte par Haruta et coll. [38] des propriétés d'oxydation du CO à températures sub-ambiantes, on considère que l'or a le plus fort potentiel parmi les métaux nobles dans les réactions d'oxydation. Ainsi beaucoup d'études sur l'oxydation totale du CO et des hydrocarbures ont été publiées. Il a été reporté que l'addition de l'or exalte l'activité de l'oxyde de cobalt dans

l'oxydation totale du propane et du toluène ; cette exaltation de l'activité quand l'or est présent est due à l'amélioration de la réductibilité et à la réoxydation plus rapide de l'oxyde de cobalt plutôt qu'à l'activité intrinsèque des particules d'or métallique [39,40]. Waters et coll. [41] ont comparé l'activité des catalyseurs à base d'or supporté sur différents oxydes dans l'oxydation totale du méthane. L'ordre suivant pour l'activité a été obtenu :

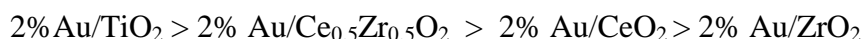


L'activité des catalyseurs augmente avec l'augmentation de l'état d'oxydation de l'or. Il est à noter que le catalyseur 5% Au/Co₃O₄ est actif au dessous de 250°C.

Dans l'oxydation du méthane et du propane le catalyseur Au/Co₃O₄ est aussi actif que le catalyseur commercial Pd/Al₂O₃ [42].

Les travaux de Nieuwenhuys et coll. [43-46] portant sur l'oxydation du méthane ou du propène sur des catalyseurs Au/Al₂O₃, ont mis en évidence que l'addition des oxydes de métaux de transition (Mn, Fe, Co, Ni et Zn) ou de la cérine (CeO₂) améliore l'activité des catalyseurs à base d'or. Ainsi, l'activité catalytique a été reliée à l'apport d'oxygène par les oxydes de métaux à l'interface Au/MO_x (avec M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ce). De plus, la synthèse des catalyseurs à base d'or par la méthode de dépôt par précipitation s'est révélée être la plus adaptée pour les réactions d'oxydation [45].

M. Sanchez-Dominguez et coll. [47] ont comparé l'activité des catalyseurs à base d'or supporté sur différents oxydes dans l'oxydation totale du CO. L'ordre suivant pour l'activité a été obtenu :



La meilleure activité observée sur 2% Au/TiO₂ est expliquée par l'accroissement de la dispersion des particules d'or sur TiO₂. Pour le catalyseur 2% Au/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, l'accroissement des lacunes d'oxygène dans l'oxyde mixte pourrait expliquer son activité plus élevée que celles de 2% Au/CeO₂ et 2% Au/ZrO₂.

Hosseini et coll. [24] ont comparé l'activité des catalyseurs à base d'or et/ou de Palladium supportés sur TiO₂ mésoporeux dans l'oxydation totale du toluène et du propène. L'ordre suivant pour l'activité a été obtenu :



Le catalyseur le plus actif 0.5%Pd-1%Au/TiO₂ présente une morphologie - noyau-enveloppe -, noyau en Au et Pd en enveloppe ce qui explique en grande partie cette meilleure activité.

Très récemment Der-Shing Lee et coll. [48] ont également montré que le catalyseur bimétallique Au-Pd/CeO₂ est plus actif dans l'oxydation totale du toluène que les catalyseurs monométalliques à base d'or ou de palladium supporté sur CeO₂. Cet effet est plus marqué lorsque la teneur en or ajoutée est faible (0,1%). L'effet promotionnel de l'ajout de l'or a été expliqué par l'effet de synergie entre les nanoclusters d'or et de palladium.

IV.2.Oxydation du toluène

IV.2.1.Conditions opératoires de l'oxydation du toluène

Les tests catalytiques ont été exécutés à pression atmosphérique et sous flux. Le test catalytique se déroule dans un micro pilote (**figure IV.3**) qui est entièrement en acier inoxydable à l'exception du réacteur qui est en verre Pyrex.

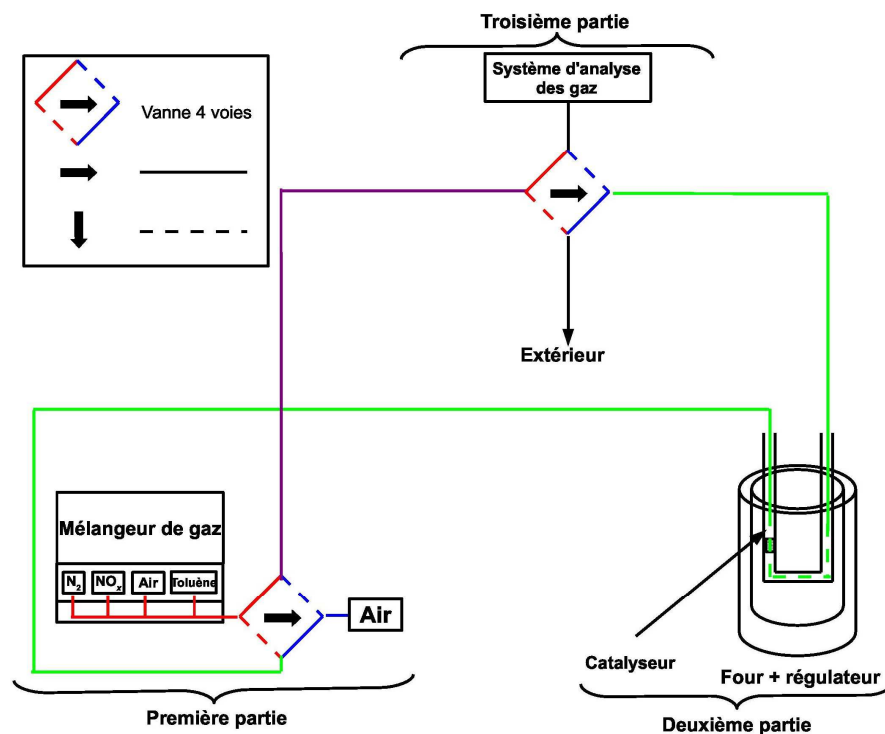


Figure IV.3 – Schéma du montage expérimental du test catalytique d'oxydation du toluène

Cet appareillage permet l'activation du catalyseur sous air et le test sous flux contrôlé du mélange toluène + air. Ce montage comporte trois parties: préparation du mélange toluène + air, réaction catalytique et analyse des gaz.

IV.2.2.Préparation du mélange toluène + air

Dans la première partie s'effectue le mélange « toluène + air ». Pour le test d'oxydation du toluène (COV liquide dans les conditions normales de température et de pression), le mélange est plus délicat à mettre en œuvre. Dans un souci de travailler dans des conditions proches de la réalité c'est-à-dire à des faibles concentrations en toluène et à un débit relativement élevé, un système d'injection basé sur le principe du saturateur a été utilisé. Un récipient en inox rempli du toluène liquide pur est maintenu à température et à pression constantes. A la différence d'un saturateur classique, le tube est surmonté d'une plaque trouée qui permet la diffusion contrôlée en continu d'une plus faible quantité du toluène.

Le produit diffusé est mélangé à une source de gaz porteur (air) avec un débit de 50mLmin^{-1} . Une source parallèle d'azote réglée par un débitmètre massique permet d'augmenter le débit du gaz porteur, d'avoir une concentration de 10% en oxygène et de diminuer la concentration en toluène (1000ppm).

La régulation du débit total est assurée par une buse sonique: orifice calibré de quelques centièmes de millimètre au travers duquel on applique une différence de pression supérieure au double de la pression en aval. Le saturateur se trouve dans un four, permettant de contrôler la quantité du toluène liquide diffusé. Une augmentation de la température entraîne une plus grande tension de vapeur du COV liquide et par suite une plus grande quantité de produit diffusé.

Une calibration préalable pour le toluène a été effectuée afin de déterminer en fonction de la température du saturateur la quantité de COV liquide diffusée par unité de temps. Pour cela, le débit, exprimé en nanogramme de COV par minute est mesuré à différentes températures. La courbe obtenue par extrapolation exponentielle de ces mesures permet de suivre l'évolution du débit en fonction de la température, et donc de déduire pour chaque température du saturateur la masse de COV liquide diffusée par minute.

IV.2.3.Réaction catalytique

Dans la deuxième partie de ce montage, s'effectue la réaction catalytique. Le catalyseur est placé dans un réacteur en U lui-même introduit dans un four tubulaire dont on peut réguler la température. Deux thermocouples (type K) sont utilisés. Le premier est placé dans le four et relié à un régulateur. Il permet de mesurer la température du four et la vitesse de la montée en température. Le deuxième est introduit dans le puits thermométrique du réacteur en quartz et est relié à un afficheur permettant

le suivi de la température du lit catalytique avec précision. L'oxydation du toluène est suivie en fonction de la température de la réaction.

IV.2.4. Analyse des gaz

Dans la troisième partie s'effectue l'analyse des gaz en sortie (**figure IV.4**). Celle-ci s'effectue à l'aide de l'analyseur de gaz pour le CO et CO₂ et une micro chromatographie en phase gaz (CP-4900, VARIAN) pour le toluène.

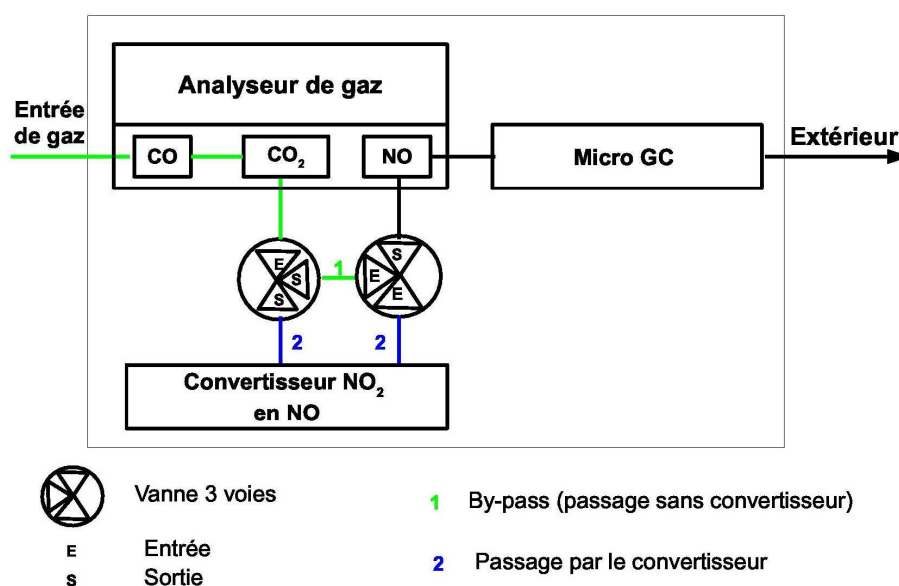


Figure IV.4 – Schéma du système d'analyse de gaz

La micro GC VARIAN CP-4900 est constituée de deux modules distincts. Chaque module peut être assimilé à un chromatographe fonctionnant séparément. Un module est constitué d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur TCD2. Le premier module permet de séparer le CO₂ et les hydrocarbures légers (jusqu'à 3 atomes de carbones). Il est équipé d'une colonne Hayesep A. Le second module est équipé d'une colonne CP-wax 52CB. Il permet de séparer les BTEX (benzène, toluène, éthyl benzène, ortho-xylène, méta-xylène et para-xylène). L'injection s'effectue par l'intermédiaire d'un injecteur chauffé à 70°C qui permet une injection sous pression du gaz à analyser. La durée d'une injection est de 100ms. Les analyses chromatographiques s'effectuent à une température constante (60°C pour le module 1 et 40°C pour le module 2). Afin de calculer les pourcentages des réactifs et des produits dans les mélanges analysés, il est nécessaire de connaître

les coefficients de réponse de chaque gaz. Le coefficient de réponse d'un produit est défini comme étant le facteur par lequel il faut multiplier l'aire du pic chromatographique de ce produit pour avoir son pourcentage. Ce coefficient dépend du composé, de la nature du gaz vecteur et de la sensibilité du détecteur. Le coefficient de réponse est déterminé en effectuant une droite d'étalonnage dans laquelle la concentration du produit est reportée en fonction de l'aire chromatographique du pic correspondant.

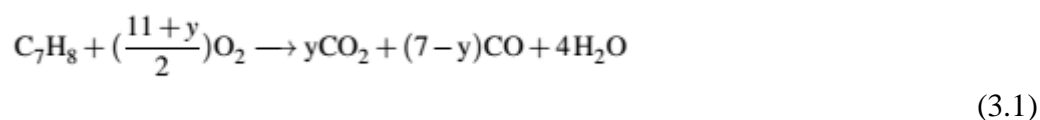
IV.2.5. Test catalytique d'oxydation du toluène

Le test catalytique se déroule en deux étapes : une étape d'activation suivie de la réaction catalytique proprement dite.

– Lors de la 1^{ère} étape, le catalyseur est activé sous air (2 Lmin⁻¹) à 400°C (1°Cmin⁻¹) pendant 4h.

– La 2^{ème} étape consiste à envoyer le mélange « toluène + air » directement vers le chromatographe en phase gaz pour être analysé. Ces analyses à blanc serviront de référence lors du calcul de la conversion du toluène. Cette étape du blanc, est complétée par le test catalytique. Le mélange « toluène + air » traverse le catalyseur qui est chauffé (**environ 150°C**).

La réaction étudiée est :



L'activité du catalyseur sera évaluée par la mesure du taux de conversion (TC) du toluène défini à l'instant t par la relation suivante :

$$\text{TC}_{\text{toluène}} = \frac{\%(\text{C}_7\text{H}_8)_0 - \%(\text{C}_7\text{H}_8)_t}{\%(\text{C}_7\text{H}_8)_0}$$

où $\%(\text{C}_7\text{H}_8)_0$ correspond au pourcentage du toluène dans le mélange réactionnel à l'entrée du test catalytique et $\%(\text{C}_7\text{H}_8)_t$ correspond au pourcentage du toluène dans le mélange réactionnel à la sortie du test à l'instant t.

T₅₀ qui est définie comme la température à laquelle 50% du toluène est converti, est choisie pour la comparaison de l'activité catalytique de différents solides. Sa détermination graphique est illustrée sur la figure IV.5.

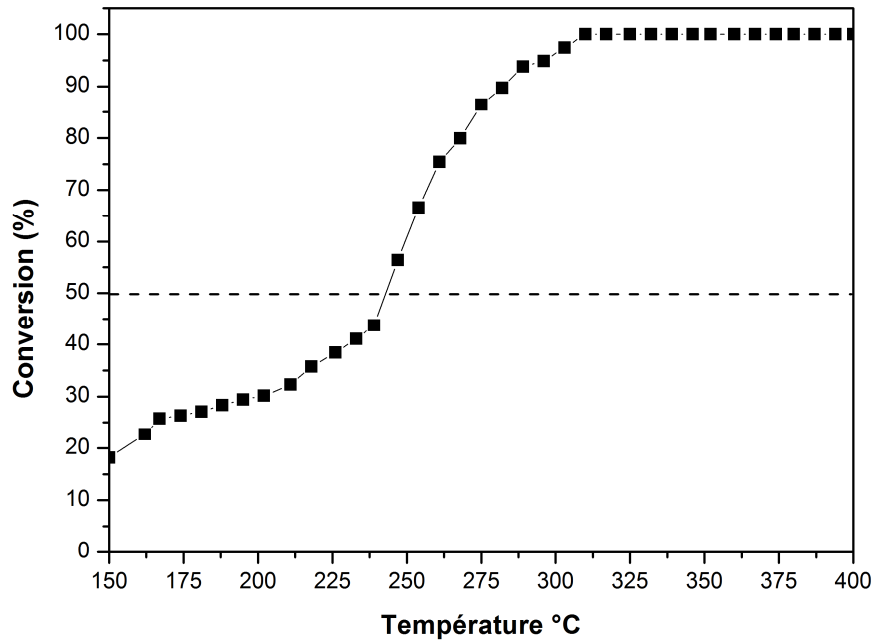


Figure IV.5 – Détermination graphique de T_{50} lors du test d'oxydation du toluène avec matériaux Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,9) en présence de 900ppm du toluène et sous flux de 10% d'O₂

La vitesse spécifique V d'une réaction catalytique est donnée par la relation suivante :

$$V_{\text{spécifique}} = \frac{TC \times F}{m}$$

où :

- TC représente le taux de conversion du toluène (%);
- F représente le flux du toluène en mol s⁻¹;
- m représente la masse du catalyseur en g.

Cette vitesse spécifique est donc calculée par gramme de catalyseur. Étant donné que nous avons toujours travaillé avec le même flux du toluène et la même masse de catalyseur, les taux de conversion seront directement comparables.

La sélectivité de la réaction en produits carbonés est également un paramètre à définir puisque l'oxydation totale du toluène peut conduire au CO₂ et/ou au CO (**équation 3.1**). On définit la sélectivité en CO₂ par la relation suivante :

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}_2 + \% \text{CO}}$$

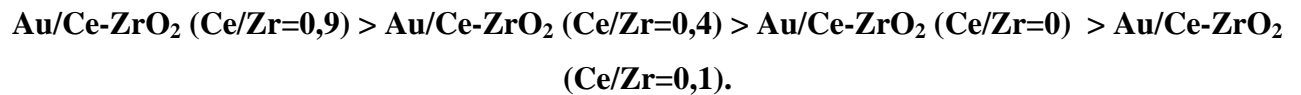
IV.3. Etude des performances catalytiques des matériaux préparés et calcinés à 400°C dans la réaction d'oxydation du toluène

Les catalyseurs sont calcinés jusqu'à 400°C pendant 4h avec une montée de température de 1°C/mn. Les catalyseurs échangés au palladium sont réduits sous hydrogène à 200°C pendant 2 heures.

L'activité des catalyseurs est donnée par la température à laquelle le taux de conversion du toluène vaut 50% (T_{50}). Les produits de réaction obtenus pour tous les catalyseurs que nous avons préparés sont uniquement le dioxyde de carbone CO_2 et l'eau H_2O quelle que soit la température de réaction.

IV.3.1. Oxydation du toluène sur les matériaux Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,9).

La figure IV.6 présente l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour les catalyseurs Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0; 0,1; 0,4; 0,9). Le tableau IV.3 regroupe les valeurs de T_{50} pour l'oxydation totale du toluène. En examinant les valeurs de T_{50} , on peut classer l'activité des catalyseurs par ordre décroissant suivant:



Les résultats présentés dans le tableau IV.3 montrent que l'activité des catalyseurs est corrélée à la dispersion des particules d'or; l'activité augmente quand la dispersion des particules d'or augmente. Il est à noter que le catalyseur Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,9) présente la meilleure activité et ceci en dépit d'un plus faible taux de dépôt de l'or et d'une plus faible surface spécifique ce qui montre que la dispersion des particules d'or est le facteur clé dans l'oxydation totale du toluène sur Au/Ce-ZrO₂. Notons également que la conversion totale du toluène n'est pas atteinte sur le catalyseur Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0) dans l'intervalle de températures exploré (400°C).

Tableau IV.3: Températures de demi-conversion (T_{50}) des catalyseurs Au/ Ce-ZrO₂ pour l'oxydation totale du toluène en fonction du rapport Ce/Zr

| | Au/Ce-ZrO ₂ (Ce/Zr=0) | Au/Ce-ZrO ₂ (Ce/Zr=0,1) | Au/Ce-ZrO ₂ (Ce/Zr=0,4) | Au/Ce-ZrO ₂ (Ce/Zr=0,9) |
|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Taux de dépôt de Au (%) | 36 | 40 | 28 | 23 |
| Taille des particules d'or (nm) | 8,3 | 11,1 | 4,6 | 4,1 |
| S _{BET} m ² /g | 61 | 58 | 55 | 35 |
| T ₅₀ | 268 | 295 | 258 | 242 |

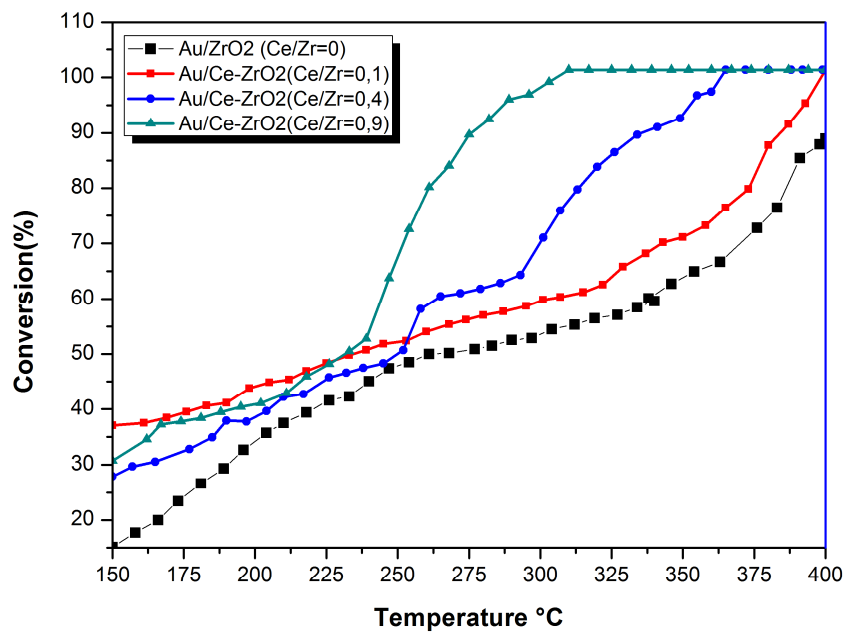


Figure IV-6: Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température.

IV.3.2. Oxydation du toluène sur les matériaux Au ; Pd ; Au-Pd ; et Pd-Au/ ZrO₂

La figure IV.7 présente l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour les catalyseurs à base d'or et /ou de palladium supportés sur ZrO₂. Les valeurs de T_{50} pour l'oxydation totale du toluène sont présentées dans le tableau IV.4. Les valeurs de T_{50} permettent de classer les activités des catalyseurs par ordre décroissant:



ZrO₂ pur présente une activité négligeable dans l'oxydation totale du toluène; le catalyseur Au/ZrO₂ présente une faible activité; à l'inverse le catalyseur Pd/ZrO₂ est très actif. Le tableau IV.4 montre que l'activité des catalyseurs bimétalliques dépend de l'ordre d'introduction des métaux nobles palladium et or; le catalyseur Pd-Au/ZrO₂ est le plus actif des catalyseurs. Par contre le catalyseur Au-Pd/ZrO₂ est moins actif que le catalyseur monométallique Pd/ZrO₂. Un résultat similaire a été obtenu par E.N. Ntainjua et coll. [49] dans la synthèse de H₂O₂ sur des catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur cérine. Il semble qu'il existe un effet de synergie entre le palladium et l'or lorsque le palladium est introduit après l'or. Edwards et coll [50]. et Hosseini et coll. [24] ont corrélé la bonne activité du catalyseur Pd-Au/TiO₂ respectivement pour l'oxydation de H₂ et l'oxydation totale de COV modèles (toluène et propène) à une structure « noyau-enveloppe » dont le palladium est dispersé sur l'or. Notons que la caractérisation des catalyseurs par UV-Vis en réflexion diffuse a montré un spectre caractéristique d'une morphologie - noyau-enveloppe- dans le cas du catalyseur Pd-Au/ZrO₂ (Cf chapitre III.2.4.2.d).

Il est à noter que le taux de dépôt du palladium dans le catalyseur Pd-Au/ZrO₂ est plus important que celui obtenu dans le catalyseur Au-Pd/ZrO₂ (tableau IV.4) ce qui pourrait également expliquer l'activité plus élevée du catalyseur Pd-Au/ZrO₂. Il est également à noter que l'activité des catalyseurs n'est pas corrélée à leur surface spécifique, les surfaces spécifiques des catalyseurs étant très poches.

Tableau.VI.4 : Températures de demi-conversion (T₅₀) des catalyseurs à base d'or et /ou de palladium supportés sur ZrO₂ pour l'oxydation totale du toluène.

| | ZrO ₂ | Au/ZrO ₂ | Pd/ZrO ₂ | Au-Pd/ZrO ₂ | Pd-Au/ZrO ₂ |
|--|------------------|---------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| Taux de dépôt de Au (%) | / | 39 | / | 49 | 38 |
| Taux de dépôt de Pd (%) | / | / | 96 | 88 | 97 |
| S_{BET} m²/g | 56 | 64 | 53 | / | 60 |
| T₅₀ | / | 290 | 206 | 214 | 201 |

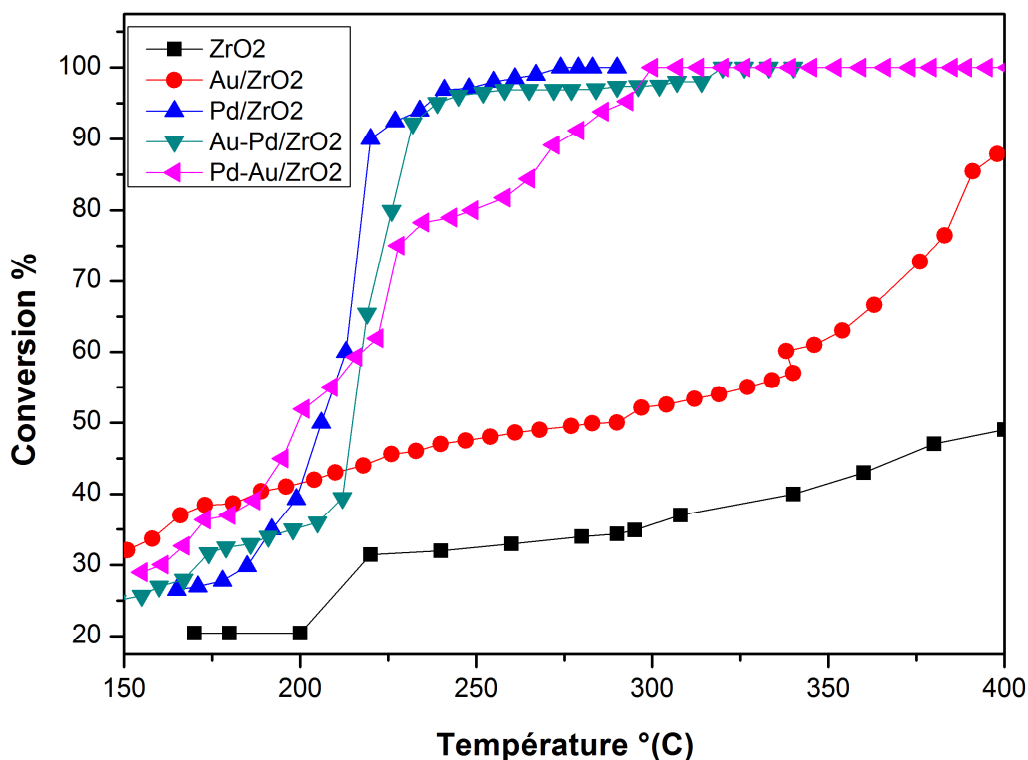


Figure IV-7: Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température.

IV.3.3. Oxydation du toluène sur les matériaux Au; Pd; Au-Pd; et Pd-Au/ Ce-ZrO₂ (Ce/Zr= 0,4):

La figure IV.8 présente l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour les catalyseurs à base d'or et /ou de palladium supportés sur Ce-ZrO₂. Les valeurs de T₅₀ pour l'oxydation totale du toluène sont présentées dans le tableau IV.5. Les valeurs de T₅₀ permettent de classer les activités des catalyseurs par ordre décroissant :



Parmi les catalyseurs à base d'or et /ou de palladium supportés sur Ce-ZrO₂ le catalyseur Pd-Au/ Ce-ZrO₂ est le plus actif des catalyseurs mais il est moins actif que le catalyseur Pd-Au/ZrO₂. Notons que la caractérisation du catalyseur Pd-Au/ Ce -ZrO₂ par UV-Vis en réflexion diffuse n'a pas montré un spectre caractéristique d'une morphologie -noyau-enveloppe- contrairement au catalyseur Pd-Au/ZrO₂ (Cf chapitre III.2.4 .2.d) ce qui pourrait expliquer sa plus faible activité. Il est à noter que le taux de dépôt du palladium dans le catalyseur Pd-Au/ZrO₂ est

beaucoup plus important que celui obtenu dans le catalyseur Pd-Au/Ce-ZrO₂ (**tableau IV.5**) ce qui pourrait également expliquer l'activité plus élevée du catalyseur Pd-Au/ZrO₂. Ceci est très peu probable étant donné que le catalyseur Au-Pd/Ce-ZrO₂ présente une activité plus faible que celle de Pd-Au/Ce-ZrO₂ et ceci en dépit d'un taux de dépôt du palladium plus important. Notons que le catalyseur Au-Pd/Ce-ZrO₂ est plus actif que le catalyseur monométallique Pd/Ce-ZrO₂ contrairement à ce qui a été obtenu sur les catalyseurs supportés sur ZrO₂. L'étude de réductibilité pourrait expliquer les résultats catalytiques obtenus dans la réaction d'oxydation du toluène pour les catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur Ce-ZrO₂. La caractérisation des catalyseurs par réduction en température programmée (**Cf chapitre III.2.4.2.e**) a révélé que lorsque l'or est déposé après le palladium, il inhibe la réduction de Ce⁴⁺ en Ce³⁺ ce qui pourrait montrer la présence d'un nombre plus faible d'espèces oxygène mobiles dans ce catalyseur; par contre quand le palladium est déposé après l'or, le profil RTP obtenu est complètement plat ce qui met en évidence la formation d'un alliage et/ou une dispersion élevée du palladium dans Pd-Au/Ce-ZrO₂. Une réduction difficile de Ce⁴⁺ en Ce³⁺ pour le catalyseur Au-Pd/Ce-ZrO₂ et une dispersion élevée du palladium dans Pd-Au/Ce-ZrO₂ pourraient expliquer le fait que le catalyseur Pd-Au/Ce-ZrO₂ soit plus actif que le catalyseur Au-Pd/Ce-ZrO₂. K.J. Kim et coll. [51] ont reporté que les catalyseurs bimétalliques Pt-Au/ZnO/Al₂O₃ sont plus actifs dans l'oxydation totale du toluène que les catalyseurs monométalliques Pt/ZnO/Al₂O₃ et Au/ZnO/Al₂O₃; l'activité plus élevée du catalyseur bimétallique a été attribuée à la formation de nouveaux sites suite à une forte interaction métal-métal.

Il faut noter aussi que l'interaction entre le support et les métaux déposés peut avoir un important effet sur l'activité du catalyseur dans les réactions catalytiques [52-54]. Le support peut influencer directement la chimisorption et les propriétés catalytiques d'une phase métallique par stabilisation d'une structure métallique inhabituelle, ou par changement des propriétés électroniques à cause du transfert électronique entre les particules métalliques et le support ou par une création d'une liaison chimique entre le métal et le support [55]. L'activité élevée de Pd-Au/Ce-ZrO₂ pourrait s'expliquer par une modification de l'interaction métal-support suite à l'ajout du palladium sur Au/Ce-ZrO₂. Il est également à noter que l'activité des catalyseurs n'est pas corrélée à leur surface spécifique, les surfaces spécifiques des catalyseurs étant très poches.

Tableau VI.5: Températures de demi-conversion (T_{50}) des catalyseurs à base d'or et /ou de palladium supportés sur $Ce-ZrO_2$ pour l'oxydation totale du toluène.

| | Au/Ce-ZrO ₂ | Pd/Ce-ZrO ₂ | Au-Pd/Ce-ZrO ₂ | Pd-Au/Ce-ZrO ₂ | Pd-Au/ZrO ₂ |
|------------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| Taux de dépôt de Au (%) | 46 | / | 38 | 34 | 38 |
| Taux de dépôt de Pd (%) | / | 94 | 91 | 38 | 97 |
| S _{BET} m ² /g | 61 | 53 | 50 | 60 | 60 |
| T ₅₀ | 276 | 256 | 241 | 230 | 201 |

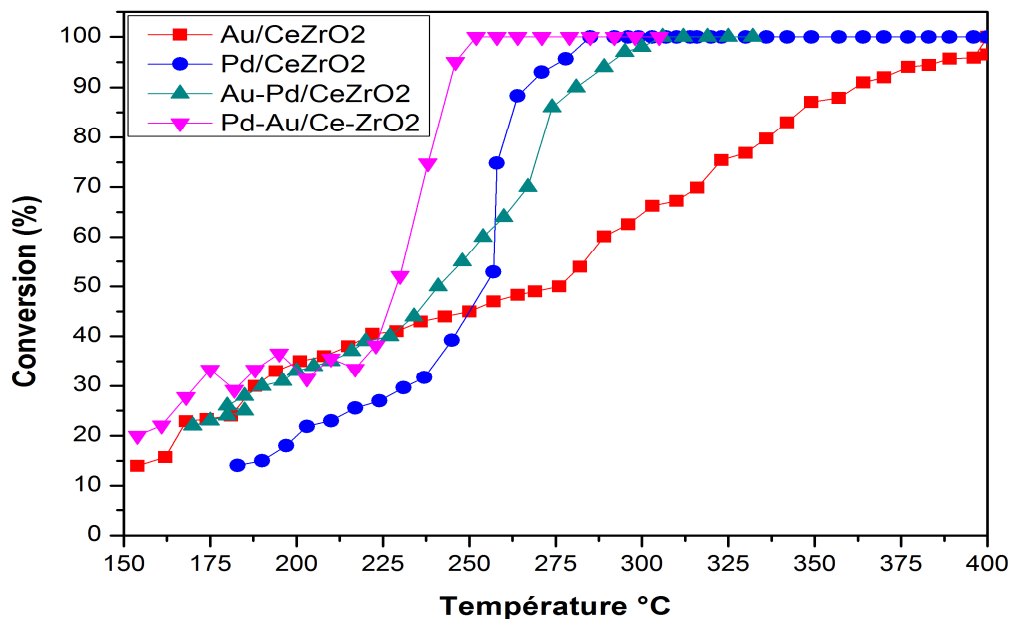


Figure IV-8: Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température.

IV.3.4. Oxydation du toluène sur les matériaux Co_3O_4 ; Au; Pd; Au-Pd et Pd-Au/ Co_3O_4 :

La Figure IV.9 présente l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour les catalyseurs mono et bimétalliques Au; Pd; Au-Pd et Pd-Au/ Co_3O_4 (**figure IV.9**). Les valeurs de T_{50} pour l'oxydation totale du toluène sont présentées dans le tableau IV.6. Les valeurs de T_{50} permettent de classer les activités des catalyseurs par ordre décroissant :

$$Pd-Au/Co_3O_4 > Co_3O_4 > Pd/ Co_3O_4 > Au-Pd/ Co_3O_4 > Au/ Co_3O_4.$$

Le tableau IV6 montre que l'activité élevée obtenue sur Pd-Au/Co₃O₄ est due plus à un effet de synergie entre les deux métaux nobles quand le palladium est introduit après l'or plutôt qu'à la dispersion du palladium; en effet le catalyseur monométallique Pd/Co₃O₄ est moins actif que Pd-Au/Co₃O₄ et ceci en dépit d'une meilleure dispersion du palladium ; en revanche Pd/Co₃O₄ est plus actif que Au-Pd/ Co₃O₄ ; on peut corrélérer la bonne activité du catalyseur Pd-Au/Co₃O₄ à une structure - noyau-enveloppe - dont le palladium est dispersé sur l'or [24,50]. Le tableau IV.6 montre également que l'activité des catalyseurs à base de palladium pourrait être corrélée au taux de dépôt du palladium. L'étude de réductibilité de PdO pourrait expliquer les résultats catalytiques obtenus dans la réaction d'oxydation du toluène pour les catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur Co₃O₄; en effet la comparaison des profils RTP des catalyseurs monométalliques et bimétalliques Au-Pd et Pd-Au supportés sur oxyde de cobalt (**Cf Chapitre III.4.2.e.**) a montré qu'en présence de l'or la réduction des particules de PdO se fait à plus basse température notamment lorsque l'or est introduit en premier et que dans ce dernier cas l'intensité du pic est très réduite ce qui implique qu'une grande partie des particules PdO est réduite après traitement thermique. Ces résultats montrent que pour Pd-Au/Co₃O₄, les particules de PdO sont plus accessibles et donc plus facilement réductibles ce qui favorise l'oxydation du toluène à plus basse température. Il faut cependant noter que la réductibilité de PdO n'est pas le seul facteur étant donné que Pd/Co₃O₄ est plus actif que Au-Pd/Co₃O₄. Il est important de noter que l'oxyde de cobalt mésoporeux est plus actif que les catalyseurs monométalliques et Au-Pd/Co₃O₄. La caractérisation des catalyseurs par RTP (**Cf chapitre III.4.2.e.**) a montré qu'en présence de l'or la réduction de Co₃O₄ se fait à une température légèrement plus élevée par contre en présence de palladium elle se fait à une température plus faible; la réductibilité de Co₃O₄ en présence du palladium ou d'or ne peut expliquer les activités plus faibles observées sur les catalyseurs monométalliques. L'oxyde de cobalt mésoporeux que nous avons synthétisé possède une surface spécifique élevée (164 m²/g) ; lorsque le catalyseur fait appel à un support de grande surface il est rare qu'aucune interaction n'intervienne entre le métal et le support; l'interaction entre le support et les métaux déposés peut avoir un important effet sur l'activité du catalyseur dans les réactions catalytiques [52-54]. L'interaction métal support peut entraîner des modifications importantes des propriétés catalytiques et physicochimiques du métal, mais aussi de celles du support ce qui pourrait expliquer l'évolution des activités après ajout de Au, Pd et Au-Pd sur Co₃O₄.

Il est important de noter que quel que soit le support que nous avons utilisé les catalyseurs Pd-Au/oxyde mésoporeux sont les plus actifs; le tableau IV.7 montre que le catalyseur Pd-Au /oxyde de cobalt mésoporeux est le plus actif dans l'oxydation totale du toluène. Il faut noter

qu'une conversion totale du toluène est atteinte à 224, 300, et 252 respectivement sur Pd-Au/Co₃O₄, Pd-Au/ZrO₂ et Pd-Au /Ce-ZrO₂.

Tableau IV.6 : Températures de demi-conversion (T₅₀) des catalyseurs à base d'or et /ou de palladium supportés sur Co₃O₄ pour l'oxydation totale du toluène.

| | Co ₃ O ₄ | Au/ Co ₃ O ₄ | Pd/ Co ₃ O ₄ | Au-Pd/ Co ₃ O ₄ | Pd-Au/ Co ₃ O ₄ |
|---|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|---------------------------------------|
| Taux de dépôt de Au (%) | / | 42 | / | 38 | 39 |
| Taux de dépôt de Pd (%) | / | / | 86 | 63 | 92 |
| Taille des particules du métal noble (nm) | / | 200-300 | 2,2 | Bidispersion de Au: 27-157 et Pd : 7,5 | Au:180 – 250 Pd:4,1nm |
| S _{BET} m ² /g | 164 | 117 | 144 | 68 | 104 |
| T ₅₀ | 235 | 285 | 250 | 280 | 198 |

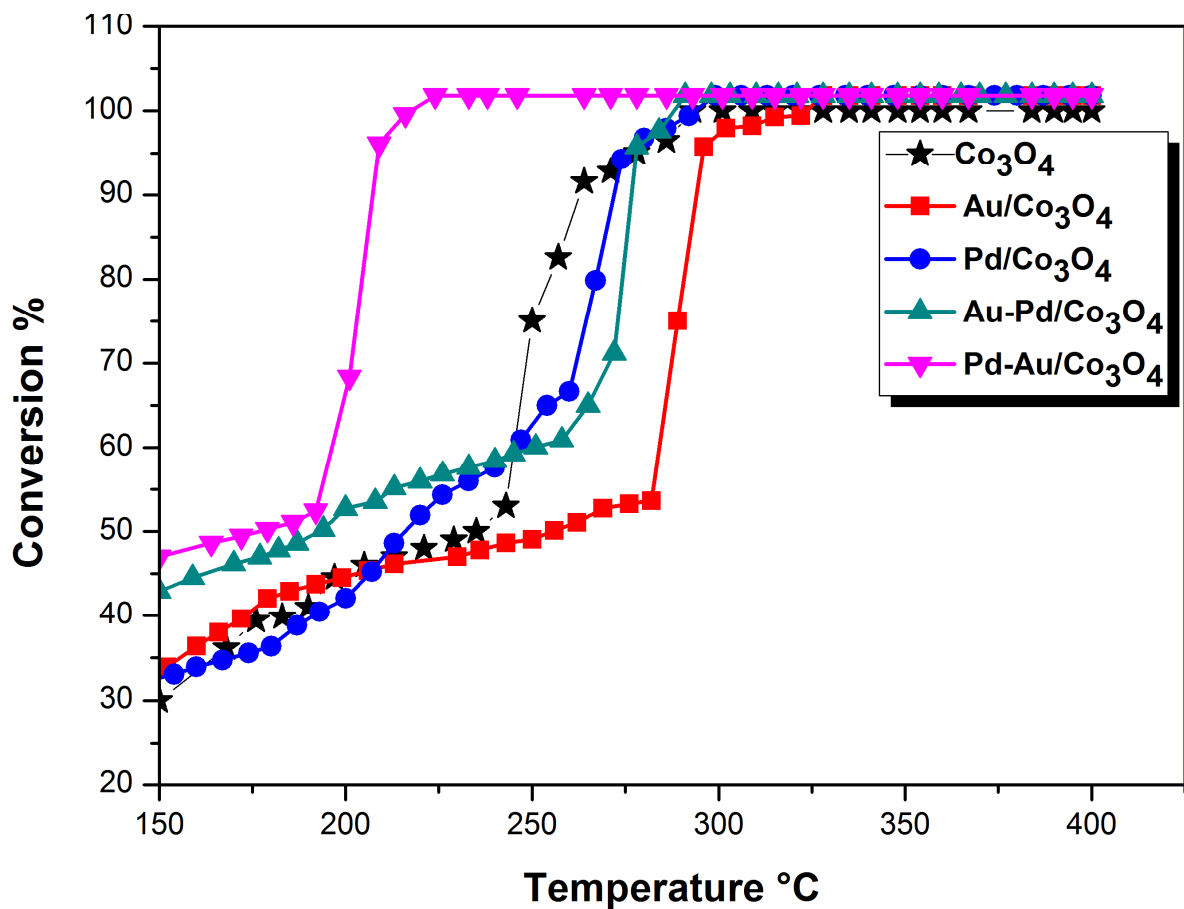


Figure IV-9: Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température.

Tableau IV.7 : Températures de demi-conversion (T_{50}) des catalyseurs Pd-Au /oxyde mésoporeux pour l'oxydation totale du toluène.

| | Pd-Au/Ce-ZrO ₂ | Pd-Au/ZrO ₂ | Pd-Au/ Co ₃ O ₄ |
|------------------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| Taux de dépôt de Au (%) | 34 | 38 | 39 |
| Taux de dépôt de Pd (%) | 38 | 97 | 92 |
| S _{BET} m ² /g | 60 | 60 | 104 |
| T ₅₀ | 230 | 201 | 198 |

IV.4. Conclusion

Nous avons étudié l'oxydation en phase gaz d'une molécule organique modèle, le toluène sur les catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur oxydes mésoporeux : Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,9) et Co₃O₄.

Il est important de noter que les catalyseurs étudiés sont totalement sélectifs en CO₂ et H₂O et ceci quelles que soient la nature du métal et la nature de l'oxyde mésoporeux. Les résultats exposés dans ce chapitre ont montré que :

- ✓ sur les catalyseurs monométalliques Au/Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0; 0,1; 0,4; 0,9), l'activité dépend du rapport Ce/Zr, la meilleure activité est obtenue pour Ce/Zr=0,9. L'activité de ces catalyseurs est corrélée à la dispersion des particules d'or;
- ✓ quel que soit le support que nous avons utilisé les catalyseurs bimétalliques Pd-Au /oxyde mésoporeux sont les plus actifs, la bonne activité des catalyseurs Pd-Au/ oxyde mésoporeux est corrélée à une structure - noyau-enveloppe - dont le palladium est dispersé sur l'or;
- ✓ parmi les catalyseurs étudiés le catalyseur Pd-Au /oxyde de cobalt mésoporeux s'est révélé le plus actif dans l'oxydation totale du toluène. Il est important de noter que l'oxyde de cobalt mésoporeux est plus actif que les catalyseurs monométalliques et Au-Pd/Co₃O₄ ;
- ✓ l'oxyde de cobalt mésoporeux est un support potentiel pour les catalyseurs bimétalliques Pd-Au mais également un catalyseur potentiel pour l'oxydation totale des COV; le prix du catalyseur ne doit pas être une lourde charge pour l'ensemble du procédé.

Il est impératif de tester la stabilité de l'oxyde de cobalt mésoporeux et de Au-Pd/Co₃O₄ mésoporeux; Bailiche et coll. [56] ont montré que Au/cérine mésoporeuse est très stable dans l'oxydation totale du toluène, la présence des mésopores facilite la diffusion des réactifs et des produits ce qui limite la formation de produits carbonés lourds.

Référence :

- [1] Journal Officiel des Communautés Européennes, Directives 1999/13/CE du conseil du 11 mars 1999.
- [2] Journal Officiel de la République Française, article 27, 1er mars, 1993
- [3] J. Dewulf, H.V. Langenhove, G.Wittmann, Trends in Analytical Chemistry. 21 (2002) 637
- [4] N. SOLTYS : Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils, volume J 3928. Techniques de l'Ingénieur, 1998.
- [5] Christophe STAVRAKAKIS : Freins à la substitution des composés organiques volatils dans les procédés industriels. Rapport technique, ADEME, 2011
- [6] P. LE CLOIREC : COV (composés organiques volatils), volume G 1835. Techniques de l'Ingénieur, 2004.
- [7] A. Picot, P. Grenouillet, La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie, Technique et Documentation – Lavoisier, Paris (1989)
- [8] M. Hosseini, these: Etude de catalyseurs Pd/Au déposés sur oxydes poreux, TiO₂ et TiO₂-ZrO₂, hautement structurés vis-à-vis de l'oxydation des Composés Organiques Volatils (COV)
- [9] P. Le Cloirec, Les composés organiques volatils dans l'environnement, Technique et Documentation-Lavoisier, Paris (1998)
- [10] Bicyclaire, site internet http://bicyclair.free.fr/?page_id=9&language=fr
- [11] A.K. Sinha, K. Suzuki, M. Takahara, H. Azuma, T. Nonaka, K. Fukumoto, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 2891.
- [12] C. F. Cullis, B. M. Willatt, J. Catal. 83, (1983) 267.
- [13] I. Mochida, S. Hayata, A. Kato, T. Seiyama, J. Catal, 23 (1971) 31.
- [14] R. K. Sharma, B. Zhou, S. Tong, k. T. Chuang, Ind. Eng. Chem. Res, 34 (1995) 4310.
- [15] J. J. Spivey, J. B. Butt, Catal Today., 11 (1992) 465.
- [16] C. S. Henneghan, G. J. Hutchings, S. H. Taylor, Catalysis, 17 (2004) 105.
- [17] L. Becker, H. Förster, Appl. Catal. B, 17 (1998) 43.
- [18] S. C. Kim, J. Hazardous Mater. B, 91 (2002) 285.
- [19] J. R. Gonzalez-Velasco, A. Aranzabal, J.I. Gutierrez-Ortiz, R. Lopez-Fonseca, M.A.Gutierrez-Ortiz, Appl. Catal. B. 19 (1998) 189.
- [20] P. Marecot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabillon, M. Prigent, J. Barbier, Appl. Catal. B. 3 (1994) 282.
- [21] H. Shinjoh, H. Muraki, Y. Fujitani, Appl. Catal. 49 (1989) 195.
- [22] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Verkyos, Appl. Therm. Eng. 18 (1998) 1005.

- [23] H. L. Tidahy, M. Hosseni, S. Siffert, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, B.-L. Su, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Catal. Today*; 137 (2008) 335
- [24] M. Hosseini, S. Siffert, H. L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, A. Vantomme, M. Roussel, B.-L. Su, *Catal. Today*. 122 (2007) 391.
- [25] H. L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier, R. Cousin, E. A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, B. L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal. B*. 70 (2007) 391.
- [26] H. L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, A. Aboukaïs, *Catal. Today*. 119 (2007) 317.
- [27] H. L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier, E. A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, Z.-Y. Yuan, A. Vantomme, B.-L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, T. B. N'Guyen, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal. A*. 310 (2006) 61.
- [28] K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka, M. Niwa, *Appl. Catal. B* 44 (2003) 325.
- [29] K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H.L. Tidahy, H. Benaïssa, A. Aboukaïs, *Appl. Catal. A: G*. 351 (2008) 82.
- [30] N. Radic, B. Grbic, A. Terlecki-Baricevic, *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 153.
- [31] P. Briot, A. Auroux, D. Jones, M. Primet, *Appl. Catal.* 59 (1990) 141.
- [32] V. D. Sokolovskii, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 32 (1990) 1.
- [33] J. J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2165
- [34] S. Vigneron, P. Deprelle and J. Hermia, *Catal. Today*. 27 (1996) 229
- [35] E. M. Cordi, P. J. O'Neill and J.L. Falconer, *Appl. Catal.* 14 (1997) 23
- [36] L. M. Gandía, M. A. Vicente and A. Gil, *Appl. Catal.* 38 (2002) 295.
- [37] S. M. Saqer, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environmental*. 103 (2011) 275.
- [38] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* (1987) 405.
- [39] B. Solsona, T. Garcíá, G.J. Hutchings, S. H. Taylor, M. Makkee, *Appl. Catal. A: General* 365 (2009) 222.
- [40] B. Solsona, E. Aylón, R. Murillo, A. M. Mastral, A. Monzonís, S. Agouram, T. E. Davies, S. H. Taylor, T. Garcia, *J. of Hazardous. Mat.* 187 (2011) 544.
- [41] R.D. Waters, J.J. Weimer and J.E. Smith, *Catal. Lett.* 30(1995)181
- [42] D. Thompson, *New Advances in Gold Catalysis Part II*.
- [43] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, *J. of Catal.* 232 (2005) 96.
- [44] A. C. Gluhoi, S.D. Lin, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*. 90 (2004) 175.
- [45] R. J. H. Grisel, P. J. Kooyman, B. E. Nieuwenhuys, *J. of Catal.* 191 (2000) 430.
- [46] R. J. H. Grisel, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*. 64 (2001) 69.

- [47] M. Sanchez-Dominguez, L. F. Liotta, G. D. Carlo, G. Pantaleo, A. M. Venezia, C. Solans, M. Boutonnet, *Cata. Today*. 158 (2010) 35.
- [48] D. S. Lee, Y. W. Chen, *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 44 (2013) 40.
- [49] E. N. Ntainjua, M. Piccinini, J. C. Pritchard, J. K. Edwards, A. F. Carley, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Cat.Tod.*178 (2011) 47.
- [50] J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Catal.* 236 (2005) 69
- [51] K. J. Kim, S. I. Boo, H.G. Ahn, *J.Indus. Engin.Chem.* 15 (2009) 92.
- [52] J. Rasko, T. Kecskes, J. Kiss, *J. Catal.* 224 (2004) 261
- [53] J. Panpranot, K. Kontapakdee, P. Prasertdam, *Appl. Catal. A: Gen.* 314 (2006) 128
- [54] Y. Li, B. Xu, Y. Fan, N. Feng, A. Qiu, J. Miao, J. He, H. Yang, Y. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 216 (2004) 107
- [55] K. Fogar, *Catalysis: Science and Technology*, 6(1984) 227.
- [56] Z. Bailiche, L. Chérif, R. Cousin, S. Royer, S. Pronier, A. Bengueddach, S. Siffert, *Inter .J. Chem* , 34 (2013) 1131

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans cette étude, nous nous sommes particulièrement concentrés sur la synthèse de catalyseurs à base d'or et/ ou de palladium supportés sur oxydes mésoporeux présentant un potentiel principalement dans le domaine de la dépollution de l'air notamment dans l'oxydation totale des composés organiques volatils en CO_2 et H_2O .

- ✓ Le premier volet a concerné la préparation des catalyseurs Au et/ou Pd/oxydes mésoporeux. Les oxydes mésoporeux Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0 ; 0,1 ; 0,4 et 0,9) et Co₃O₄ ont été préparés via deux stratégies de synthèse Soft et Hard template en utilisant respectivement le tribloc copolymère (Pluronic 123) et la SBA-15 comme agents structurants. Différentes techniques (ICP, DRX, MET, Adsorption d'azote, UV-VIS, RTP) ont été utilisées pour la caractérisation des catalyseurs; nous avons montré que :
 - les oxydes synthétisés sont mésoporeux et de structure hexagonale mais sont moins bien ordonnés que la SBA-15 et ceci quelle que soit la stratégie de synthèse utilisée. Il est à noter que pour Ce-ZrO₂ il y'a formation d'une solution solide Ce-ZrO₂ pour Ce/Zr= 0,1 et formation de deux phases : la solution solide Ce-ZrO₂ et celle de la fluorite pour la cérine pour Ce/Zr= 0,4 et 0,9. Les distributions poreuses sont étroites pour Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0, 0,1et 0,4) et Co₃O₄; pour Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,9) la distribution poreuse est plus large ce qui est dû probablement à un effondrement partiel de la porosité hexagonale de la structure causé par un taux de substitution plus important des ions cérium dans le réseau de la zircone;
 - la structure mésoporeuse des oxydes mésoporeux préparés est retenue après ajout de l'or et/ou du palladium et la cristallinité de l'oxyde dépend de la nature du métal;
 - pour les catalyseurs monométalliques, le taux de dépôt de l'or sur Ce-ZrO₂ et Co₃O₄ n'excède pas 42%. Il faut noter que sur Ce-ZrO₂, le taux de dépôt dépend du rapport Ce/Zr; le taux de dépôt de l'or le plus élevé est obtenu pour Ce/Zr=0,1; pour ce rapport seule la phase solution solide est obtenue. Il est important de souligner que le taux de dépôt du palladium sur les oxydes mésoporeux étudiés est nettement supérieur à celui de l'or pour une même teneur en or visée de 1%, le meilleur taux de dépôt (96%) est obtenu sur ZrO₂;
 - dans les catalyseurs Au/Ce-ZrO₂, la présence de L'or affaiblit la liaison Ce-O et facilite la réduction de l'oxygène de surface de la cérine; la réduction est d'autant plus facile que le rapport Ce/Zr est élevé. A l'inverse la présence de PdO dans Pd/Ce-ZrO₂ inhibe la réduction de Ce⁴⁺ en Ce³⁺;

Conclusion Générale

- la dispersion des particules d'or sur Ce-ZrO₂ dépend du rapport Ce/Zr, elle est exaltée lorsque ce rapport augmente. Sur l'oxyde de cobalt la dispersion des particules d'or est très faible; à l'inverse une dispersion élevée des particules de palladium est obtenue sur cet oxyde;
- pour les catalyseurs bimétalliques il est important de noter que la nature du support et l'ordre de dépôt des métaux nobles ont un important effet sur le taux de dépôt de l'or et du palladium, sur la réductibilité et sur la taille des particules :
 - le taux de dépôt de l'or sur ZrO₂ est amélioré lorsque l'or est introduit après le palladium ; Cet effet positif n'est pas observé sur le catalyseur bimétallique Au-Pd supporté sur Ce-ZrO₂. Sur les catalyseurs Pd-Au/Ce-ZrO₂, il semble que la présence du cérium inhibe le dépôt du palladium sur ZrO₂. Il faut souligner que les taux de dépôt des métaux nobles dans le catalyseur bimétallique Au-Pd/ Co₃O₄ et le taux de dépôt de l'or dans le catalyseur Pd-Au/ Co₃O₄ sont plus faibles que ceux obtenus dans les catalyseurs monométalliques; à l'inverse le taux de dépôt du palladium dans le catalyseur Pd-Au/ Co₃O₄ est plus élevé que celui obtenu dans le catalyseur monométallique;
 - l'or inhibe la réduction des particules de PdO et celle de Ce⁴⁺ en Ce³⁺ quand il est déposé après le palladium sur Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0,4);
 - la présence de l'or dans Au-Pd et Pd-Au supportés sur oxyde de cobalt facilite la réduction des particules de PdO notamment lorsque l'or est introduit en premier;
 - le dépôt de Pd sur Au/ Co₃O₄ provoque une redispersion des particules d'or;
- ✓ une structure « noyau-enveloppe » dans laquelle le palladium est dispersé sur l'or est obtenue dans le cas de Pd-Au/ZrO₂.
- ✓ Le deuxième volet de cette étude a concerné l'oxydation en phase gaz d'une molécule organique modèle, le toluène sur les catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur oxydes mésoporeux : Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,9) et Co₃O₄.
 - Il est important de noter que les catalyseurs étudiés sont totalement sélectifs en CO₂ et H₂O et ceci quelles que soient la nature du métal et celle de l'oxyde mésoporeux. Les résultats exposés dans ce travail ont montré que :

Conclusion Générale

- sur les catalyseurs monométalliques Au/ Ce-ZrO₂ (Ce/Zr=0; 0,1; 0,4; 0,9), l'activité dépend du rapport Ce/Zr, la meilleure activité est obtenue pour Ce/Zr=0,9. L'activité de ces catalyseurs est corrélée à la dispersion des particules d'or;
- quel que soit le support que nous avons utilisé les catalyseurs bimétalliques Pd-Au /oxyde mésoporeux sont les plus actifs, la bonne activité des catalyseurs Pd-Au/ oxyde mésoporeux est corrélée à une structure - noyau-enveloppe - dont laquelle le palladium est dispersé sur l'or;
- parmi les catalyseurs étudiés le catalyseur Pd-Au /oxyde de cobalt mésoporeux s'est révélé le plus actif dans l'oxydation totale du toluène. Il est important de noter que l'oxyde de cobalt mésoporeux est plus actif que les catalyseurs monométalliques et Au-Pd/Co₃O₄;
- l'oxyde de cobalt mésoporeux est un support potentiel pour les catalyseurs bimétalliques Pd-Au mais également un catalyseur potentiel pour l'oxydation totale des COV; le prix du catalyseur ne doit pas être une lourde charge pour l'ensemble du procédé;

Ce travail amène un certain nombre de perspectives. Les résultats intéressants que nous avons obtenus avec les catalyseurs bimétalliques Pd-Au/oxyde mésoporeux et ceux obtenus avec le catalyseur Pd/CsY [1] dans l'oxydation du toluène, nous laisse envisager de préparer par la suite une zéolithe Y mésoporeuse par organisation de nanoparticules de zéolithe Y autour d'un surfactant neutre (copolymère tribloc) de l'échanger à l'or puis au palladium et d'étudier d'une part l'influence de l'acidobasicité de la zéolithe (en l'échangeant par les cations tels que Cs⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺) et d'autre part celle de son rapport Si/Al sur les performances catalytiques de Pd-Au dans l'oxydation de COV modèles mais également dans l'oxydation d'un mélange de COV, les COV étant principalement émis sous cette forme. La mésoporosité et la basicité de ce type de catalyseurs devrait réduire la formation de coke formé lors de l'oxydation de COV sur les catalyseurs Pt et Pd/HFAU [2].

Comme perspectives, nous envisageons également de préparer des catalyseurs à base d'argent supporté sur oxyde de cobalt mésoporeux et de les tester dans la réduction sélective du NO par un COV modèle tel que le propène ce qui permettra de réduire NO et d'oxyder totalement le COV.

Conclusion Générale

Références

[1] L.Thidahy, Thèse: Etude de catalyseurs poreux hautement structurés, Pd/zeolithe beta et faujasite et Pd/oxyde de titane et de zirconium, vis-a-vis de l'oxydation du toluene

[2] Y. Wang, X. Yuan , X. Liu , J. Ren ,W. Tong, Y. Wang ,G. Lu , Solid State Sciences,1(2007).

ملخص :

في هذه الدراسة نهتم بتحضير بعض المحفزات خاصة تحضير محفزات الذهب و/او محفزات البلاتينوم محملة على اوكسيدات الميزوبورو لتعطي المركبين CO_2 و H_2O .

و تنقسم ايضا هذه الاطروحة الي قسمين

القسم الاول يهدف لتحضير و تحليل محفزات الذهب و/او محفزات البلاتينوم المحملة على اوكسيدات الميزوبورو (Au Pd/oxyde). هذه الاخيرة (علي اوكسيدات الميزوبورو) حضرت بطريقتين soft و hard template التي تستعملان tribloque Copolymère و SBA-15 كعاملين مكونين علي الترتيب.

اما في ما يخص عملية وضع المعادن النفيسة علي هذه الحوامل اعطت النتائج التالية نسبة وضع الذهب علي الحوامل اقل بكثير من تلك الموجودة عند البلاتينوم و هذا راجع الي طبيعة الحوامل و درجة حموضة الوسط. اما بالنسبة للمحفزات ثنائية المعدن فطبيعة الحامل و ترتيب وضع المعدن النفيس تلعب دور كبير في تحديد نسبة الذهب و البلاتينوم الموضوع وقياسهما.

القسم الثاني من هذه الدراسة خصص لعملية تفاعل الاكسدة في الحالة الغازية للمواد العضوية سريعة التبخر (وخير مثال علي ذلك الطوليان) لكل المحفزات (الاحادية و الثنائية) للذهب و البلاتينوم. اعطى هذا التفاعل مركبين CO_2 و H_2O مهما كانت نسبة الذهب و البلاتينوم الموضوع. احسن هذه المحفزات في هذا التفاعل هو Pd-Au/Oxyde de Cobalt mésoporeux.

Résumé

Dans cette étude, nous nous sommes particulièrement concentrés sur la synthèse de catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur oxydes mésoporeux (Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr} = 0; 0.1; 0.4$ et 0.9) et Co_3O_4) présentant un potentiel principalement dans l'oxydation totale du toluène, composé organique volatil, en CO_2 et H_2O . Le premier volet de la thèse a concerné la préparation des catalyseurs Au et/ou Pd/oxyde mésoporeux. Les oxydes mésoporeux Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr} = 0; 0.1; 0.4$ et 0.9) et Co_3O_4 ont été préparés via deux stratégies de synthèse soft et hard template en utilisant respectivement le *tri*-brique copolymère (Pluronic 123) et la SBA-15 comme agents structurants. Nous avons montré que le taux de dépôt de l'or est nettement plus faible que celui du palladium et ceci quelle que soit la nature du support. Ces résultats sont à relier à la spéciation des espèces or en solution en fonction du pH final de la solution et à la charge du support qui dépend du point isoélectrique et du pH de la solution du sel précurseur. Pour les catalyseurs bimétalliques, la nature du support et l'ordre de dépôt des métaux nobles ont un important effet sur le taux de dépôt de l'or et du palladium, sur la réductibilité et sur la taille des particules métalliques.

Le deuxième volet de cette étude a concerné l'oxydation en phase gaz d'une molécule organique modèle, le toluène sur les catalyseurs à base d'or et/ou de palladium supportés sur oxydes mésoporeux : Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr} = 0; 0.1; 0.4; 0.9$) et Co_3O_4 ; les catalyseurs sont totalement sélectifs en CO_2 et H_2O . Quel que soit le support que nous avons utilisé les catalyseurs bimétalliques Pd-Au /oxyde mésoporeux sont les plus actifs, la bonne activité des catalyseurs Pd-Au /oxyde mésoporeux est corrélée à une structure - noyau-enveloppe - dont le palladium est dispersé sur l'or. Le catalyseur Pd-Au /oxyde de cobalt mésoporeux s'est révélé le plus actif dans l'oxydation totale du toluène. Le catalyseur Pd-Au /oxyde de cobalt mésoporeux est un catalyseur potentiel pour l'oxydation totale des composés organiques volatils.

Mots clés : Ce- ZrO_2 mésoporeux; Co_3O_4 mésoporeux; Palladium; Or; oxydation totale du toluène.

Abstract

Gold and/or palladium were supported on mesoporous oxides Ce-ZrO_2 ($\text{Ce/Zr} = 0; 0.1; 0.4$ and 0.9) and Co_3O_4 for total oxidation of toluene (volatile organic compound) (VOC).

The first part of this thesis concerned the synthesis and the characterization of Au and/or Pd/mesoporous oxide; mesoporous oxides were synthesized via two strategies soft and hard template using respectively triblock copolymer (Pluronic 123) and mesoporous silica SBA-15 as template. We have shown that the gold loading is lower than that of palladium whatever the nature of the support. These results are to relate to the gold speciation which is a function of pH of the solution and to the charge on the support which depends on the PZC (point of zero charge) and the pH of the solution of the precursor salt. For the bimetallic catalysts, the nature of the support and the order of deposition of noble metals have a significant effect on the gold and palladium loading, on the reducibility and the size of metallic particles. The second part of this study concerned the toluene oxidation in the gas phase on Au and/or Pd/mesoporous oxide catalysts; the catalysts are totally selective for CO_2 and H_2O . Whatever the support used in this study, the bimetallic catalysts Pd-Au / mesoporous oxide are the most active; the high activity for total oxidation of toluene on Pd-Au / mesoporous oxide was correlated to a core-shell morphology with a gold-rich core and a palladium-rich surface. The catalyst Pd-Au / mesoporous cobalt oxide is the most active, it is a potential candidate in the degradation of volatile organic compounds.

Keywords: Mesoporous Ce- ZrO_2 ; Mesoporous Co_3O_4 ; Palladium; Gold; total oxidation of toluene.