

République Algérienne Démocratique et Populaire

Mémoire présenté à

L'UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Pour l'Obtention du diplôme de

MASTER

En Chimie

Option : *Catalyse et chimie verte*

Par

SMAHI ATIK

***Caractérisation des catalyseurs à base d'or pour
l'hydrogénation sélective du butadiène***

Sous l'encadrement de : *M^{me} MERAD-BEDRANE Sumeya*

Soutenu le 30/06 /2011

Dédicaces

*Je dédie ce travail de mémoire de master
à Dieu qui ma toujours illuminé et m'a mis sur les bonnes voies,
sans oublier évidemment le soutien de mes parents qui ont
toujours compris et accepté mes décisions même
si actuellement ils se trouvent loin géographiquement.
Je dédie aussi ce travail mon amie Dounia et à toute
ma famille car elle m'a toujours servi
d'inspiration.*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen ; sous la direction de Monsieur **BACHIR Redouane**, professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

Mes premiers remerciements s'adressent à mon encadreur, Madame

M^{me} MERAD-BEDRANE Sumeya Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien ce mémoire.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **CHOUKCHOU-BRAHAM Noureddine** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **EL-KORSO REGUIG Sanaa** maître assistant à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur pour l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Mes remerciements à tous mes amis du laboratoire (LCSCO) et également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I : Etude bibliographique

<i>I. Généralités</i>	1
<i>II. Catalyse par l'or</i>	1
<i>III. Préparation des catalyseurs à base d'or</i>	3
<i>III.1 Les différentes espèces chimiques de l'acide tétrachloroaurique</i>	3
<i>III.2 Définition du PIE (point isoélectrique)</i>	3
<i>III.3 Méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or</i>	4
<i>III.3.1 Déposition précipitation (DP)</i>	4
a- Dépôt précipitation à la soude (DP-NaOH).....	4
b- Dépôt précipitation à l'urée (DPU).....	5
<i>III.3.2 Voie colloïdale</i>	6
<i>III.3.3 Imprégnation</i>	6
<i>III.3.4 Adsorption ionique</i>	6
a- Adsorption anionique.....	6
b- Adsorption cationique.....	7
<i>III.3.5 Echange ionique</i>	7
<i>III.3.6 Co-précipitation</i>	7
<i>III.3.7 Voie Sol – Gel</i>	7
<i>III.3.8 Réduction in situ</i>	7
<i>IV. Caractérisation des catalyseurs à base d'or</i>	8
<i>IV.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	8
<i>IV.2 Microscopie électronique à transmission (MET)</i>	9

<i>IV.3 Spectroscopie par dispersion en énergie des rayons X (EDX OU EDS)</i>	9
<i>IV.4 Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)</i>	9
<i>IV.4.1 La bande plasmon</i>	11
<i>IV.4.2 Effet de taille des Nanoparticules sur la Bande plasmon</i>	11
<i>IV.4.3 Effet de forme (géométrie) des nanoparticules sur la bande plasmon</i>	12
Références bibliographiques	13
Chapitre II : Partie expérimentale	
I. Préparation des catalyseurs monométalliques à base d'or	15
I.1 Synthèse par dépôt précipitation à l'urée	15
I.2 Synthèse par voie colloïdale au PVA	16
I.3 Synthèse par voie colloïdale au THPC	16
I.4 Synthèse par adsorption anionique	17
I.5 Synthèse par Imprégnation en Excès de solution (IES)	17
I.6 Synthèse par dépôt précipitation à la soude	18
I.7 Synthèse par adsorption cationique	18
I.8 Synthèse par Imprégnation en humidité naissante (IHN)	18
II. Traitements thermiques des catalyseurs	19
III. Caractérisation	19
III.1 La microscopie Electronique à Balayage couplé avec EDX	19
III.2 Spectrométrie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)	19
Références	19
Chapitre III : Résultats et Discussion	
I. Caractérisation par microscopie Electronique à Balayage	20
II. Caractérisation par dispersion en énergie des rayons X (EDX)	23
III. Caractérisation par UV-Vis en réflexion diffuse	25
III.1 Seuil de détection de l'appareil	25
III.2 Catalyseurs réduits chimiquement	26
III.3 Catalyseurs réduits thermiquement	27

<i>Références</i>	30
Conclusion générale	31

Introduction générale

L'or a depuis toujours fasciné les hommes par son aspect jaune et brillant, sa rareté et sa maniabilité. L'histoire est marquée par sa présence de l'Antiquité jusqu'à nos jours. Cependant, les particules d'or à échelle nanométrique possèdent des propriétés étonnantes qui varient en fonction de la taille, la forme et l'environnement de ces nanoparticules. Elles trouvent des applications dans des domaines très variés.

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

Aujourd'hui, la catalyse par l'or couvre de nombreuses réactions à intérêt environnemental et industriel, comme les réactions d'oxydations, les réactions d'hydrogénations ou déshydrogénations, la réaction du gaz à l'eau. Toutefois, l'étape clé est la synthèse de nanoparticules d'or bien dispersées et de tailles contrôlées. A cet effet, de nombreuses techniques ont été mises en point.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit nous allons décrire les principales méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques à base d'or reportées dans la littérature tout en essayant de mettre en évidence les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles. Un rappel des principales techniques de caractérisation des catalyseurs à base d'or sera également inclus dans cette partie avec un intérêt particulier à la caractérisation par spectroscopie UV-Visible du solide qui fera l'objet de notre travail.

Dans le second chapitre consacré à la partie expérimentale, nous allons décrire les modes opératoires de synthèse des différents catalyseurs Au/TiO₂ et Au/Al₂O₃ étudiés, ainsi qu'un descriptif des deux techniques de caractérisation utilisées à savoir la Microscopie Electronique à Balayage et la spectroscopie UV-Visible.

Le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus lors de ce travail et une conclusion générale.

Chapitre I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités

L'or est de tous les métaux, celui qui a attiré le premier l'attention de l'homme par son éclat et son inaltérabilité. Les alchimistes le comparaient au soleil et tous leurs efforts tendaient à transformer les autres métaux en or [1]. Il est le troisième élément du groupe (I B) du tableau périodique. Le symbole **Au** vient du latin **Aurum** (or). Le travail de l'or le plus ancien remonte à l'Egypte du Ve millénaire av. J.-C. C'est à partir de l'or de Nubie que fut obtenue, dès 2700 av. J.-C, la première monnaie d'or égyptienne [2].

A l'état brut, on trouve l'or sous forme de poudre (sables aurifères) ou de grains plus ou moins gros, les pépites. On le trouve aussi, plus rarement, sous forme de minerai. Les minerais d'or ne sont pratiquement que des tellures : calavérite ou krennérite AuTe_2 , sylvanite $(\text{Au}, \text{Ag}) \text{Te}_4$. Dans les mers, il y a jusqu'à 1.10^{-8} g d'Or par m^3 , le plus souvent sous forme de chlorure. Les réserves les plus importantes se trouvent en Afrique du Sud, aux Etats-Unis et au Canada [1].

L'or est un métal jaune de structure cubique à face centrée, dont le point d'ébullition se situe à 2808 °C. Tout comme d'autres matériaux tels que le platine (Pt) et le Palladium (Pd) mais moins cher à exploiter, l'or (Au) est un élément chimiquement inerte, à l'état massif il est caractérisé par sa résistance à l'oxydation, ce qui en fait un métal qui ne se dégrade pas avec le temps.

Les applications des nanoparticules d'or sont très nombreuses en électronique en décoration en lutte contre la pollution, et encore dans le secteur biomédical.

Voici quelques exemples d'applications présentes de l'or ou attendu dans un futur proche :

- Des encres à basse résistance pour des systèmes électroniques flexibles.
- Des nanotubes d'or pour l'électronique du futur.
- Des colloïdes (gels) pour des tests et des analyses biomédicales rapides.
- Des molécules à base d'or et de silice pour la destruction sélective de cellules cancéreuses.
- Des revêtements décoratifs utilisant des nanoparticules d'or stabilisées avec des thiols (composés comportant un groupement SH-sulfhydryle attaché à un atome de carbone).
- Des peintures à effets visuels basés sur des effets thermiques.
- Des pots d'échappement catalytiques [3].

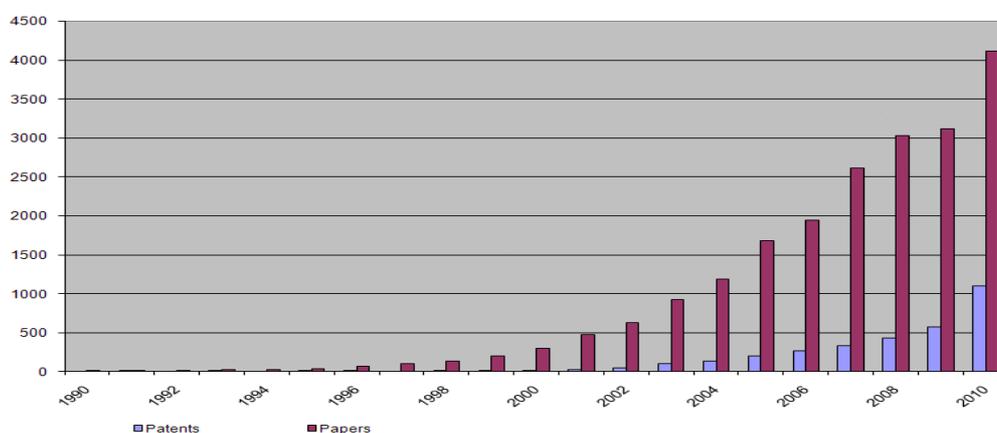
II. Catalyse par l'or

L'or, qui est le métal le plus noble, a longtemps été considéré comme catalytiquement inactif malgré des quelques travaux publiés dans les années 70 montrant une modeste activité pour des réactions d'hydrogénation [4].

C'est au cours des 20 dernières années que l'or a attiré une attention considérable en raison de ses propriétés catalytiques extraordinaires [5] quand il est finement divisé et supporté sur des oxydes métalliques [6].

C'est en 1987 que le groupe du Pr Haruta découvrit les propriétés catalytiques tout à fait remarquables de l'or dans la réaction d'oxydation de CO à basse température, entre 25 et - 70 °C, réaction qu'aucun autre métal n'était capable de catalyser à de telles températures. La clé de cette découverte fut la capacité de ce groupe à préparer des nanoparticules d'or supportées de taille inférieure à 5 nm, grâce à la mise au point de nouvelles méthodes de préparation (coprécipitation et dépôt-précipitation) [4].

Ces travaux ont ouvert le champ à des recherches de plus en plus nombreuses, si l'on en juge par la multiplication du nombre de publications et de dépôts de brevets sur le sujet, et par le nombre de réactions que l'or a pu catalyser.



Nombre de publications et de brevets comportant le mot-clé «Gold» et «Nanoparticles» [7]

Le marché des nanotechnologies en général est devenu très important depuis le début des années 90. C'est à cette époque qu'on a découverte le potentiel de toutes les applications transversales possibles entre les différents secteurs. En 2010, l'impact économique des nanotechnologies se répartissait sur trois grands secteurs: les nanomatériaux, l'électronique et la pharmaceutique [7].

En catalyse, en plus de l'oxydation du CO, de très nombreuses réactions sont catalysée par l'or, telles que la synthèse du méthanol [8], la réduction des oxydes d'azotes [9], l'oxydation du glucose [10] et des composés organiques volatils [11,12], et les réactions d'hydrogénation du crotonaldéhyde [13] et du butadiène [8].

Peu à peu les catalyseurs à base d'or apparaissent en catalyse homogène également, notamment dans l'oxydation sélective de l'alcool d'amine en acide aminés ou dans la synthèse d'arènes [8].

III. Préparation des catalyseurs à base d'or

III.1 Les différentes espèces chimiques de l'acide tétrachloroaurique

Lorsque HAuCl_4 est dissous dans l'eau, l'anion tétrachloroaurate est hydrolysé et forme des complexes anioniques hydroxy-chloro-or $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$. La couleur de la solution change en fonction du pH, de jaune orangé à pH faible à incolore à pH élevé. Ce changement de couleur indique une différence dans le degré d'hydrolyse de l'anion chloroaurate [14]. Nechayev et Nikolenko [15] ont reporté que le degré d'hydrolyse augmente avec le pH selon la séquence suivante.



Le pH auquel chaque équilibre intervient est dépendant de la concentration en or et de la concentration en chlore. Un point important à retenir est que lors de cette étude, les auteurs n'ont jamais pu observer de forme neutre. Dans la suite de leurs travaux, ces auteurs ont également montré un effet de la température sur ces équilibres en milieu basique [16].

A pH 8 entre 75°C et 100°C la forme tri-hydroxylée est prédominante. L'évolution des espèces présentes avec le pH est présentée sur la figure 1. Il apparaît sur cette figure qu'à :

pH=3-4 : l'espèce dominante est l'espèce neutre $\text{AuCl}_2.\text{H}_2\text{O}(\text{OH})$.

pH=7 : l'espèce dominante est l'espèce $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$

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

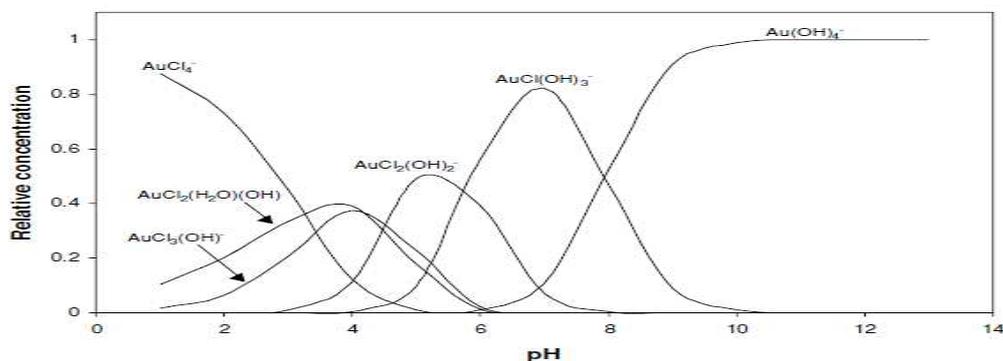
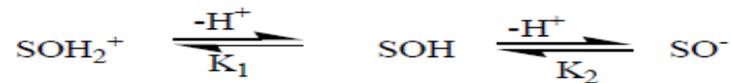


Figure1: Processus d'hydrolyse du complexe $[\text{AuCl}_4^-]$ en fonction du pH [15]

III.2 Définition du PIE (point isoélectrique)

La dissociation amphotérique des groupements hydroxydes présents à la surface d'un oxyde minéral "support" est montrée dans l'équation suivante :



Avec K_1 et K_2 étant les constantes d'acidité.

On définit le point isoélectrique (PIE) ou le point de charge nul (PCN) d'un support comme étant la valeur du pH par laquelle les charges positives compensent les charges négatives [2] :

$$[\text{SOH}_2^+] = [\text{SO}^-] ; \text{pH} = (\text{pk}_1 + \text{pk}_2)/2$$

III.3 Méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or

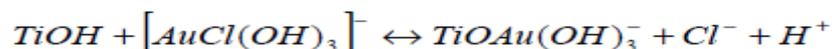
III.3.1 Dépôt précipitation (DP)

Cette méthode est très utilisée pour la préparation des catalyseurs supportés à base de nanoparticules d'or. C'est une technique facile à mettre en œuvre, son principe repose sur la mise en contact du sel précurseur d'or avec le support et un agent précipitant permettant d'ajuster le pH [2].

a- Dépôt précipitation à la soude (DP-NaOH)

Cette méthode a été largement utilisée pour préparer des catalyseurs d'or supportés ayant des particules d'or de petite taille. Une solution aqueuse d' HAuCl_4 est préparée. Le pH de cette solution est ensuite ajusté à une valeur de pH comprise entre 6 et 10 par ajout d'une base (NaOH) qui joue le rôle d'un agent précipitant [17,18,19,20].

Zanella et al [21], se basant sur des mesures XAS (*X-ray Absorption Spectroscopy*), EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) et XANES (*X-ray absorption near-edge structure*), proposent un mécanisme pour cette méthode de synthèse. Leurs caractérisations montrent que ce n'est pas une espèce chlorohydroxo-or qui se trouve à la surface mais plutôt une espèce de structure proche de celle de l'hydroxyde de Au(III). Néanmoins en absence du support, l'hydroxyde de Au(III) n'est pas observé en solution. Le pH à la surface d'un solide peut être différent de celui en solution, mais ici le point de charge nulle du TiO_2 est de 6-7 et le pH de la solution est de 7-8. Ils proposent que le dépôt est effectué par greffage du complexe métal-hydroxydes à la surface du support.



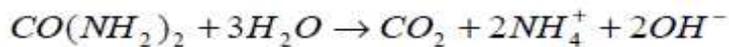
Ce mécanisme est en accord avec les observations de Tsubota et coll. et Moreau et coll. qui ont montré que la teneur en Au déposé sur TiO_2 atteint un maximum à pH 6, c'est-à-dire au pH_{PCN} de TiO_2 auquel la quantité d'espèces neutres à la surface est maximale. Des caractérisations par EXAFS d'un échantillon Au/ TiO_2 fraîchement préparé par la méthode dépôt-précipitation NaOH à pH 8 à partir de HAuCl_4 (sans lavage) ont démontré l'absence de chlore dans la première sphère de coordination de l'or, accréditant l'hypothèse de la formation d'un complexe de surface de type $\text{Ti}[\text{OAu}(\text{OH})_3]$. La formation de HCl explique la baisse du pH au cours de la préparation. De plus, à pH basique, les ligands chlorure du précurseur AuCl_4^- sont substitués par des ligands hydroxydes [21]. Ceci peut expliquer la formation

de petites particules d'or sachant que les ions chlorure favorisent le frittage des particules d'or pendant le traitement thermique [22].

La **DP-NaOH** permet obtenir des nanoparticules de petite taille (2-3 nm) mais, généralement le taux de dépôt de l'or ne dépasse pas 60% sauf pour les faibles teneurs en or [17].

b- Dépôt précipitation à l'urée (DPU)

Cette technique a été développée par Zanella et al [17]. 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 du dépôt précipitation à la soude a en réalité un tout autre mécanisme. En effet, une première différence est que le dépôt précipitation à la soude nécessite 1h à 70-80°C, alors que pour le dépôt précipitation à l'urée au moins 4h 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 sans modification de la taille moyenne des particules obtenues [21].

Les processus de cette méthode ont également été étudiés par Zanella et al [21]. 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 dépôt précipitation 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.

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 2)

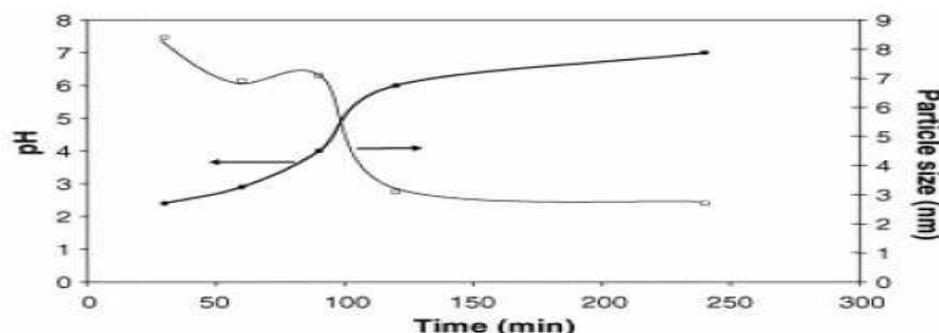


Figure 2 : évolution de la taille des particules d'or lors du DP à l'urée [21]

III.3.2 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 de l'agglomération. Le stabilisant peut être un polymère comme polyvinylalcool (PVA) [8] le polyvinylpyrrolidone (PVP) ou le un hydrocarbure aminé à longue chaîne comme le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) [23]. Le THPC "chlorure de tetrakis (hydroxyméthyl) phosphonium" peut également être utilisé comme stabilisant et réducteur en même temps [8].

Le réducteur peut être l'hydrogène gazeux, ou le tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) [17]. Porta et coll. ont utilisé cette méthode pour préparer des catalyseurs d'or supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 et charbon actif. Elle abouti à des nanoparticules d'or déjà réduites, de tailles moyenne autour de 3-4 nm et présentant d'intéressantes propriétés catalytiques dans des réactions d'oxydation en phase liquide [17].

III.3.3 Imprégnation

Dans cette méthode, le support est mis en contact avec une solution du précurseur d'or soit par remplissage des pores du support avec la solution, on parle d'imprégnation en humidité naissante, soit par suspension du support dans une grande quantité de la solution, on parle d'imprégnation en excès de solvant. Le solvant est ensuite éliminé par filtration et/ou centrifugation et/ou séchage.

Le précurseur d'or le plus utilisé est l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) [24,22]. Les autres sels utilisés sont le 2-éthylehexanoate d'or ($\text{Au}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3$) [25] ou l'acide hexachloroaurique (H_2AuCl_6) [26].

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.

III.3.4 Adsorption ionique

a- Adsorption anionique

Dans cette méthode le support est mis en contact avec la solution du précurseur d'or, le précurseur d'or est sous la forme d'un complexe chargé négativement qui peut interagir avec les groupements chargés positivement à la surface du support. Le pH de la solution doit pour cela être inférieur au pH_{PCN} du support. Au final, le solide est séparé de la solution, lavé et séché avant traitement thermique [19,27].

Zanella et coll [17], ont étudié l'adsorption anionique sur TiO_2 P25 du précurseur HAuCl_4 à un pH proche de 2. A pH acide, les espèces dominantes en solution sont AuCl_4^- et $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$. Le mode d'adsorption proposé est une interaction électrostatique.



Les catalyseurs préparés par cette méthode conduisent à des particules d'or de taille supérieure à 10 nm.

b- Adsorption cationique

Cette méthode est analogue à l'adsorption anionique. Cette fois ci, le précurseur d'or est sous forme d'un complexe chargé positivement qui 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 pH_{PCN} du support. La quantité d'or qui pourra être déposée sur le support dépend alors du nombre de groupements chargés négativement à la surface du support. Le complexe cationique le plus utilisé est l'éthylènediamine d'or ($[Au(H_2N-CH_2-CH_2-NH_2)_2]^{3+}$) [17]. Les catalyseurs préparés par cette méthode conduisent à des particules d'or de taille supérieure à 7 nm.

III.3.5 Echange ionique

C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolites, 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 $[Au(en)_2]^{3+}$ est utilisé pour l'échange cationique [28] alors que $[AuCl_4]^-$ est utilisé pour l'échange anionique [29]. Cette méthode est cependant peu utilisée dans la littérature.

III.3.6 Co-précipitation

Il s'agit d'une synthèse où le support et la phase active sont préparés en une seule étape. Le précurseur d'or est mélangé avec le nitrate du métal du support en présence d'un agent basifiant. Ainsi des nanoparticules de taille inférieure à 10 nm ont été obtenues par. Toutefois, le problème de cette méthode consiste en l'enfouissement de l'or à l'intérieur du support [30].

III.3.7 Voie Sol - Gel

Cette méthode a été utilisée par Seker et coll [31,32] pour la préparation de catalyseurs à base d'or supportés sur alumine. Le précurseur d'aluminium (aluminium tri-sec butoxide) est introduit 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.

III.3.8 Réduction in situ

La méthode proposée par Mallick et coll [33], dérive du dépôt précipitation, mais au cours de la précipitation, différents agents réducteurs sont ajoutés afin d'obtenir de l'or métallique sans traitement thermique. Les agents réducteurs utilisés sont $NaBH_4$, l'hydrazine, le formaldéhyde ou l'éthanol [34], ou encore, une réduction photochimique où la suspension or-support est irradiée par un rayonnement UV afin de déposer le métal photochimiquement [35].

Conclusion

La DPU est la méthode la plus adaptée pour la préparation de catalyseurs monométalliques à base d'or, car elle permet de :

- contrôler le taux de dépôt de l'or jusqu'à des teneurs de 8%.

- obtenir des nanoparticules bien dispersées et de taille $< 3\text{nm}$ [21].

IV. Caractérisation des catalyseurs à base d'or

Les principales méthodes d'analyse des catalyseurs monométalliques à base d'or sont les suivantes :

- La microscopie électronique à balayage (MEB)
- La microscopie électronique en transmission (MET)
- Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX)
- Spectroscopie UV-Visible du solide

IV.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, et qui permet l'observation directe d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible, avec une profondeur de champ importante ce qui donne accès à la topographie et la morphologie de l'échantillon.

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'une énergie de quelques keV et la détection des électrons réémis par l'échantillon. Ce faisceau peut balayer la surface de l'objet en deux dimensions. Le signal détecté est transmis pour être visualisé sur un écran où le balayage est synchronisé avec celui du faisceau. Afin de créer et focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon, l'analyse doit être réalisée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille de l'échantillon à analyser, problèmes de charge avec les échantillons isolants, ou les tissus vivants.....

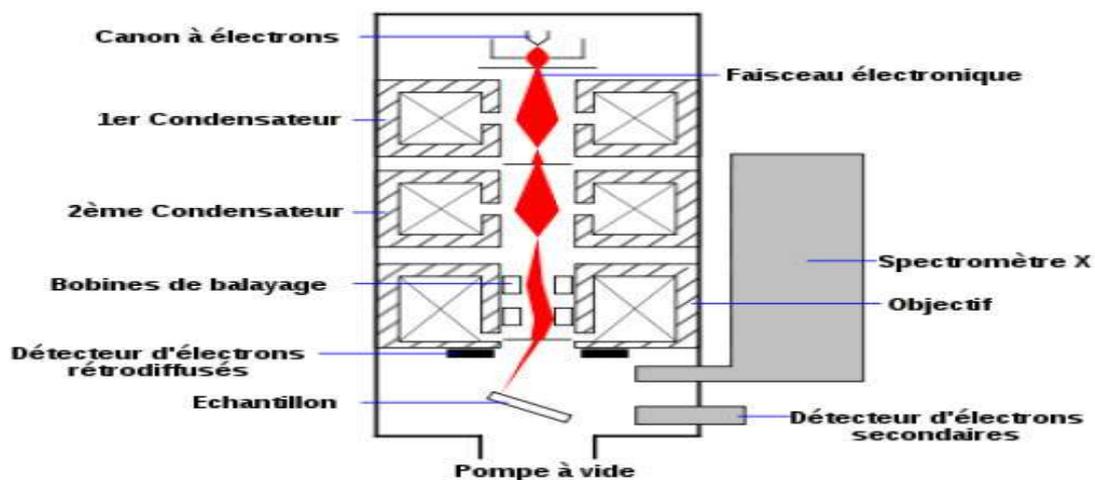


Figure 3. Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » [36]

Les échantillons non conducteurs sont revêtus d'une couche de matériau conducteur, afin d'écouler les charges accumulées sous bombardement électronique. Cette étape est appelée métallisation de l'échantillon. L'or par exemple, donne lieu à une bonne production d'électrons secondaires, et alors une

bonne qualité d'image tout en minimisant toute interaction chimique avec l'échantillon. Il est le plus utilisé pour constituer un revêtement [36].

IV.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique de choix dans le domaine de la catalyse et de la science des matériaux.

Son principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons accélérés à 10^5 volts sur un échantillon ultra-mince (quelques centaines de nanomètres) et d'analyser le faisceau transmis. Le passage du faisceau d'électrons à travers l'échantillon permet de distinguer facilement des phases de densités électroniques différentes (exemple métal vs oxyde) et sa grande résolution (de l'ordre de quelques Å) permet de mesurer directement la taille des particules métalliques et donc de déterminer leur dispersion. Le diamètre moyen en nombre est calculé à l'aide d'un comptage de quelques centaines de particules selon la formule [37] :

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

IV.3 Spectroscopie par dispersion en énergie des rayons X (EDX ou EDS)

En combinant au microscope électronique à balayage ou à transmission un détecteur spécifique, on obtient des renseignements supplémentaires sur le matériau analysé.

Il existe 2 types de détecteurs de photons X : les spectromètres en dispersion d'énergie (EDS) et en dispersion de longueur d'onde. Le système EDS est le plus couramment associé au MEB. Son principe de base repose sur l'interaction du faisceau d'électrons incident avec l'échantillon, des photons X sont émis et captés par un détecteur Si/Li à fenêtre de Be, puis par un amplificateur et enfin transmis à une chaîne d'analyse multicanal qui va classer les différentes raies des éléments en fonction de leur énergies. Il est possible d'effectuer une analyse quantitative de tous les éléments du tableau de Mendeleïev détectés à partir du carbone [38].

IV.4 Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)

L'absorption dans les régions visible et ultraviolette est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs. La spectroscopie UV-Visible permet ainsi de caractériser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans des catalyseurs ainsi que leur modification au cours d'une réaction. Dans le cas des solides argileux, la technique de réflexion diffuse est utilisée [39].

Appareillage

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de la 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 et la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences [39].

Réflexion diffuse

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

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

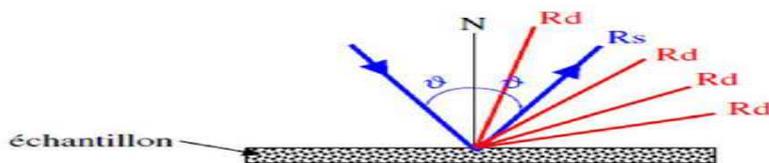


Figure 4: Les deux composantes de réflexion : spéculaire(R_s) et diffuse(R_d)

La lumière est projetée sur l'échantillon en position horizontale, la lumière réfléchi est collectée pour 20% de la surface (Chemin optique de la mante religieuse) de la sphère par 2 larges miroirs hémisphériques positionnés au-dessus. Nous utilisons une mante religieuse pour cette mesure (fig.5)



Figure 5 : Mante religieuse servant aux mesures UV-Vis pour des solides

Le faisceau est envoyé d'abord sur les deux miroirs plats, puis sur un des miroirs elliptiques qui le focalise sur l'échantillon. La seconde ellipse collecte alors la réflexion diffuse de l'échantillon. Les deux ellipses étant décalées, la partie spéculaire est réfléchi derrière l'ellipse collectrice, puis le faisceau est réfléchi sur les deux autres miroirs plats et envoyé sur le détecteur.

Comme référence nous avons utilisé MgO qui est un matériau hautement diffusant et peu absorbant. Il réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de I arrivant au détecteur. Le pourcentage de réflexion de l'échantillon est comparé à celui du composé standard, blanc dans un grand domaine de longueur [39].

IV.4.1 La bande plasmon

L'interaction d'une onde électromagnétique avec une nanoparticule métallique excite les électrons libres de la bande de conduction se trouvant à la surface de la nanoparticule. Ces électrons oscillent alors de manière cohérente avec une fréquence de résonance dépendant des conditions aux limites imposées au champ. Les oscillations électroniques créent une séparation des charges électriques à la surface de la particule (figure 6) ce qui est à l'origine de la création de moment(s) dipolaire(s) qui vont induire une forte augmentation du champ électrique à l'intérieur de la particule. Dans le cas de nanoparticules métalliques constituées de métaux nobles, cette augmentation du champ est détectée dans la région UV-Vis (500 nm et 600nm) du spectre par l'apparition d'une bande d'absorption, la bande plasmon [40].

Cet effet n'est visible que pour des tailles supérieures à 2 nm. En dessous de cette taille la surface de la nanoparticule est trop faible pour qu'un plasmon de surface se crée [41].

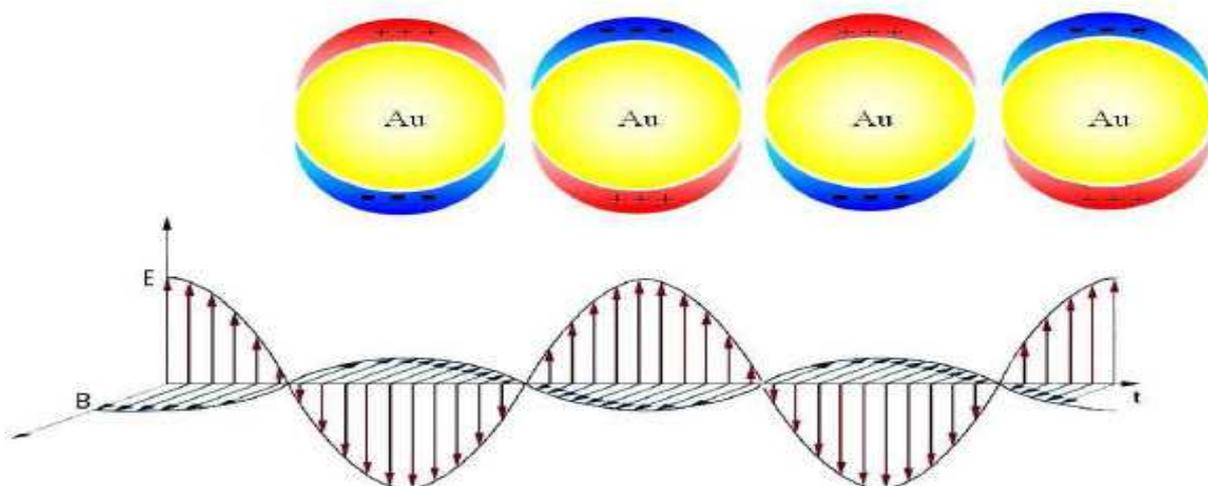


Figure 6. Oscillation des électrons de surface d'une nanoparticule sphérique soumise à un champ électromagnétique

IV.4.2 Effet de taille des Nanoparticules sur la Bande plasmon

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

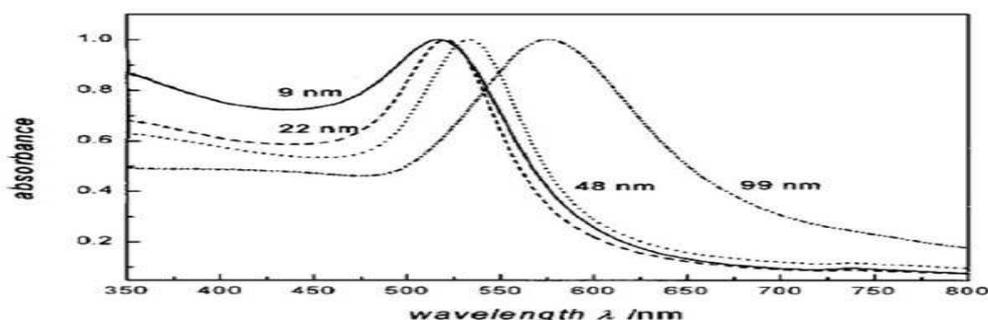


Figure 7 : Dépendance de la position de la bande plasmon en fonction de la taille des nanoparticules [39]

Plus la taille des nanoparticules est petite (avec une limite inférieure de 2nm) plus le maximum de la bande plasmon est déplacée vers le bleu. Vice versa, plus les nanoparticules sont grandes plus le maximum de la bande plasmon se situe vers le rouge du spectre. En dessous de 2 nm on n’observe plus de bande plasmon.

Par ailleurs la largeur de la bande plasmon est, quant à elle, fonction de la dispersion en forme des nanoparticules. En effet la diversité de forme engendre autant de résonances qu’il existe de formes. La mesure du spectre d’absorption étant le signal moyen de l’échantillon, plus la dispersion sera grande au sein de l’échantillon, plus la bande plasmon sera large puisqu’à chaque résonance correspond une longueur d’onde dans la bande plasmon. [39]

IV.4.3 Effet de forme (géométrie) des nanoparticules sur la bande plasmon

Suivant la géométrie de la particule, à chaque mode d’oscillation des électrons de surface va correspondre une fréquence de résonance qui va être propre à la géométrie de la particule. Par conséquent, plus la géométrie des particules sera complexe, plus il y aura de fréquences de résonance qui composeront la bande plasmon. Par exemple, pour une géométrie sphérique, il existe un seul mode propre de résonance. Il n’y aura donc qu’une fréquence de résonance associée.

Pour une forme ellipsoïdale, il existe deux modes de résonance des électrons dus à l’existence de deux axes de symétrie. La bande plasmon est alors composée de deux bandes d’absorption dont les positions correspondent aux fréquences d’oscillation du mode transverse et du mode longitudinal (figure8).

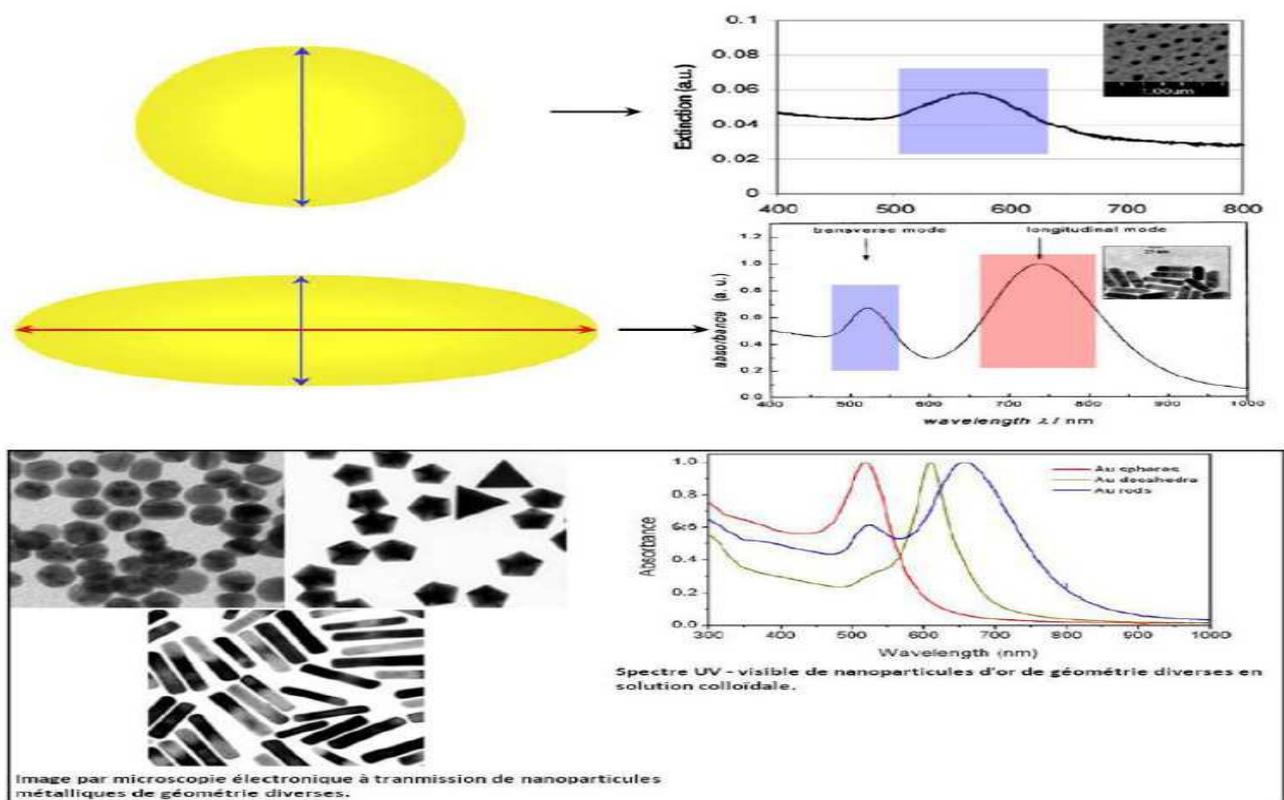


Figure 8. Bande plasmon et géométrie des nanoparticules [42]

Références :

- [1] H. Breuer, Encyclopédies d'aujourd'hui, 205 (2000)
- [2] S. Ivanova, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France (2004)
- [3] Dossier du Centre National de la Recherche Scientifique, France (2006) "les propriétés uniques de l'or dans les nanotechnologies"
- [4] Fiche catalyse n° 48 l'actualité chimique. janvier (2005), n° 282, page49
- [5] M.S. Chen, D.W. Goodman, Catalysis Today 111 (2006) 22
- [6] X. Bokhimi, R. Zanella, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 2525
- [7] T. Keel, Gold Bulletin 43 (2010) 2
- [8] N. El-Kolli, thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris (2010)
- [9] J. H. Fernandez et al, Materials Science and Engineering B, 174 (2010) 13
- [10] C. Baatz, U. Prube, Catalysis Today 122 (2007) 325
- [11] M. Lamlem et al, Catalysis Today 137 (2008) 367
- [12] L. Delannoy et al, Applied Catalysis B: Environmental 94 (2010) 117
- [13] B. C. Campo et al, Catalysis Today 133 (2008) 661
- [14] P. J. Murphy and M. S. LaGrange, Geochimica et Cosmochimica Acta, 62 (1998) 3515
- [15] S. J Lee, A Gavriilidis, Journal of Catalysis 206 (2002) 305–313
- [16] P. J. Murphy, G. Stevens, M. S. LaGrange, Geochimica et Cosmochimica Acta, 64 (2000) 479
- [17] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, and C. Louis, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 7634
- [18] C. K. Costello, M. C. Kung, H. S. Oh, Y. Wang, and H. H. Kung, Applied Catalysis A: General, 232 (2002) 159
- [19] A. Wolf and F. Schuth, Applied Catalysis A: General, 226 (2002) 1
- [20] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, and M. Haruta, Journal of Catalysis, 202 (2001) 256
- [21] R. Zanella, L. Delannoy, and C. Louis, Applied Catalysis A: General, 291 (2005) 62
- [22] Geoffrey C. Bond, Catherine Louis, David T. Thompson, Catalytic science series – Vol.6: Catalysis by Gold (2006) p 83
- [23] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, Catalysis Today 61 (2000) 165–172
- [24] N. J. Ossipoff, N. W. Cant, Topics in Catalysis 8 (1999) 161–169
- [25] M. A. Bollinger, M. A. Vannice, Applied Catalysis B: Environmental, 8 (1996) 417
- [26] R. J. Wu, T. Y. Chou, C. T. Yeh, Applied Catalysis B: Environmental, 6 (1995) 105
- [27] S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 256 (2006) 278
- [28] G. Riahi, D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin, A. A. Khodadadi, J. Fraissard, Catalysis Today, 72 (2002) 115
- [29] Y.M. Kang, B.Z. Wan, Applied Catalysis A: General, 128 (1995) 53
- [30] N.Ameur, Mémoire de magister, Université Aboubekr-Belkaid, Tlemcen (2010)

- [31] E. Seker, E. Gulari, *Applied Catalysis A: General*, 232 (2002) 203-217
- [32] E. Seker, E. Gulari, R. H. Hammerle, C. Lambert, J. Leerat, S. Osuwan, *Applied Catalysis A: General*, 226 (2002) 183
- [33] K. Mallick, M. S. Scurrall, *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 527
- [34] A. Venugopal, M. S. Scurrall, *Applied Catalysis A: General*, 258 (2004) 241
- [35] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 89 (1995) 177
- [36] W. Djeghboub, Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine (2010)
- [37] K. Zimny, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy, France (2010)
- [38] http://www.lrcp.com/index.php?option=com_zoo&task=item&item_id=136&Itemid=8
- [39] A. Ouzounian, thèse de doctorat, Ecole POLYTECHNIQUE-Palaiseau, France (2009)
- [40] S. K. L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *Phys. Chem. B*. 107 (2003) 668
- [41] S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, *Phys. Chem. B*. 101 (1997) 3713
- [42] M.A. El-Sayed, S. Link, *Phys. Chem. B* 103 (1999) 8410

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Préparation des catalyseurs monométalliques à base d'or

L'ensemble des catalyseurs utilisés dans ce travail a été préparé par Nadia EL-KOLLI dans la cadre de sa thèse de doctorat réalisée au Laboratoire de Réactivité de Surface à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris6. Dans la partie qui suit, sont décrits les différents protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation des catalyseurs Au/TiO₂ et Au/Al₂O₃.

Les protocoles expérimentaux suivants décrivent la préparation de 3g de catalyseur monométallique à 1% poids d'or.

I.1 Synthèse par dépôt précipitation à l'urée (DPU)

La préparation de catalyseurs par la méthode DPU est réalisée dans un réacteur en verre à double parois, permettant d'obtenir une température très homogène et bien contrôlée.

Dans un bécher, 3g de support sont mis en suspension dans 100ml d'eau distillée à l'aide d'un agitateur magnétique. Le bécher est ensuite placé dans un bain à ultrasons pendant au moins 2 minutes afin de disperser au mieux les grains de solide en suspension. Cette étape permet ensuite d'obtenir une répartition plus homogène des particules métalliques sur le support.

La suspension est alors introduite dans le réacteur à double parois, complétée avec 190ml d'eau distillée, puis chauffée à 80°C. Lorsque le réacteur atteint une température stable, l'équivalent de 60.0mg de H₂AuCl₄, soit 6.0ml d'une solution "mère" de concentration 10 g/l, sont ajoutés sous vive agitation. 900 mg d'urée solide, sont alors introduits très rapidement après l'ajout de la solution d'or, conduisant à une concentration d'urée 100 fois plus importante que celle de H₂AuCl₄. Le réacteur est alors laissé sous vive agitation, à l'abri de la lumière pendant 16h à T=80°C. La solution résultante est récupérée, puis centrifugée à 11000 tr/min pendant 10 min. Le solide est alors lavé à l'eau distillée (300ml, 4 fois), puis séché sous vide. Ce protocole sera appliqué à toutes les préparations.

Le pH de chaque surnageant est mesuré, puis des tests à NaBH₄ et AgNO₃ sont effectués afin de confirmer que l'intégralité de l'or a été déposée et d'estimer la présence de chlorures restants en solution. Généralement, les tests au nitrate d'argent sont négatifs après trois lavages [1].

Les catalyseurs préparés par cette méthode sont les suivants :

Code	Support	Temps de contact (h)	Teneur théorique (%Au poids)
NE109	TiO ₂	16	8
NE13	Al ₂ O ₃	16	1
NE98	TiO ₂	1	1
NE123 ^a	Al ₂ O ₃	16	1

NE7 ^b	Al ₂ O ₃	16	1
------------------	--------------------------------	----	---

a : ajout de THPC ; b : préparé à partir de KAuCl₄

I.2 Synthèse par voie colloïdale au PVA

Cette méthode de synthèse est inspirée de la méthode développée par Prati et al [2] sur des catalyseurs monométalliques et bimétalliques Au-Pd supportés sur carbone.

La synthèse par voie colloïdale PVA (alcool polyvinylique, utilisé comme agent stabilisant) consiste à préparer un sol de colloïdes d'or réduits puis de le déposer sur le support. Dans un bécher, 6ml de HAuCl₄ (10g/l) sont dilués dans 200ml d'eau distillée auxquels sont ajoutés 1,5ml de PVA (solution à 2% en poids) sous vive agitation (rapport molaire $n_{Au}/n_{PVA} = 50$). Après 3 minutes d'agitation, 4,5ml d'une solution de NaBH₄ 0,1M fraîchement préparée sont ajoutés au mélange (rapport molaire $n_{NaBH_4}/n_{Au} = 3$). Un changement de couleur du jaune clair au rouge est immédiatement observé révélant la réduction des ions Au³⁺ en Au⁰. 3g de support sont ensuite ajoutés au mélange et le tout est maintenu sous vive agitation à température ambiante pendant deux heures. Une centrifugation du mélange ainsi que plusieurs lavages à l'eau du solide pour éliminer les chlorures Cl⁻ (test AgNO₃ négatif sur le surnageant) sont effectués, et enfin le solide est séché sous vide [1].

I.3 Synthèse par voie colloïdale au THPC

A la différence de la synthèse par voie colloïdale PVA qui utilise un agent réducteur NaBH₄ et un agent stabilisant PVA, cette préparation consiste à préparer un sol de colloïdes d'or réduits et stabilisés par le THPC (de tetrakis (hydroxyméthyl) phosphonium).

Dans un bécher sont mis 150ml d'eau distillée auxquels sont ajoutés 4,5ml de NaOH (solution à 0,2 M fraîchement préparée) sous vive agitation. Après 5 minutes, 3ml d'une solution de THPC 0,05M sont ajoutés au mélange suivis par 6ml de HAuCl₄ (10g/l). Un changement de couleur de l'incolore au marron est immédiatement observé révélant que l'or est sous forme réduite. 3g de support sont ensuite ajoutés au mélange et le tout est maintenu sous vive agitation à température ambiante pendant deux heures. Une centrifugation du mélange ainsi que plusieurs lavages du solide pour éliminer les chlorures Cl⁻ (test AgNO₃ négatif sur le surnageant) sont effectués [1].

Les catalyseurs préparés par ces deux méthodes sont les suivants :

Code	Support	Stabilisant	Teneur théorique (%Au poids)
NE89	TiO ₂	PVA	1
NE84	TiO ₂	PVA	1
NE121	TiO ₂	THPC	1
NE85	Al ₂ O ₃	PVA	1

I.4 Synthèse par adsorption anionique

Dans un bécher, 3g de support sont mis en suspension dans 100 ml d'eau distillée à l'aide d'un agitateur magnétique. Le bécher est ensuite placé dans un bain à ultrasons pendant au moins 2 min afin de disperser au mieux le solide en suspension.

La suspension est alors placée dans un réacteur à double parois, chauffé à 80°C, puis complétée avec 190 ml d'eau distillée. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, 6,0 ml d'une solution de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de concentration 10g/l (soit 60,0 mg de précurseur, correspondant à une teneur de 1,0% en poids) sont ajoutées en goutte à goutte sous vive agitation. La suspension est laissée sous agitation pendant une heure, puis centrifugée à 11000 tr/min pendant 10 minutes. Le solide est alors séché sous vide, à l'abri de la lumière et à température ambiante.

Le pH de chaque surnageant est mesuré, puis des tests au AgNO_3 et au NaBH_4 sont effectués afin d'estimer la quantité de chlorures restants en solution et d'observer une éventuelle perte de métal [3].

Les catalyseurs préparés par cette méthode sont les suivants :

Code	Support	Teneur théorique (%Au poids)
NE1	TiO_2	1
NE77	Al_2O_3	1

I.5 Synthèse par Imprégnation en Excès de solution (IES)

Dans un ballon de 100 ml, 3g de support sont dispersés dans 24 ml d'eau distillée. Le ballon est placé dans un bain d'ultrasons pendant au moins 2 min afin de disperser au mieux le solide en suspension. Ensuite, sous vive agitation, 6,0 ml d'une solution de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de concentration 10g/l (soit 60,0 mg de précurseur) sont ajoutés en goutte à goutte à la pipette en 2 mn environ. La suspension est laissée sous agitation une heure à température ambiante, puis évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif (80°C sous pression réduite). L'étape d'évaporation dure généralement une heure. Le solide, une fois sec, est placé dans un dessiccateur sous vide à température ambiante et à l'abri de la lumière [3].

Les catalyseurs préparés par cette méthode sont les suivants :

Code	Support	Teneur théorique (%Au poids)	Lavage
NE92	TiO_2	4	Non lavé
NE95	TiO_2	4	NH_3

I.6 Synthèse par dépôt précipitation à la soude

Dans un ballon tri col couvert, 6ml de HAuCl_4 sont dilués dans 250 ml d'eau distillée après avoir ajusté le pH à 6 avec une solution de NaOH (0,1M).

Après chauffage à 80°C , une masse de 2,97g de support sont ajoutés. Le mélange, est maintenu sous agitation pendant 1h, après refroidissement, et lavage à l'eau distillée, le solide est séché à 100°C [4].

Le catalyseur préparé par cette méthode est le suivant :

Code	Support	Teneur théorique (%Au poids)	Temps de contact (h)
NE18	Al_2O_3	1	16

I.7 Synthèse par adsorption cationique

Zanella et coll. [4] ont étudié l'adsorption cationique de $[\text{Au}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_3$ sur TiO_2 P25. 34,8 ml de solution aqueuse de $[\text{Au}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_3$ ($4,2 \cdot 10^{-3}$ M) est préparée puis le pH de la solution initialement égal à 2 est ajusté à 9,3 ou 10,4 par ajout goutte à goutte d'éthylènediamine (1 M). 2.97g du support sont ensuite ajoutés à la solution de précurseur.

Le mélange est ensuite chauffé sous agitation à 25°C ou 80°C pendant 1 à 16 h. Le solide est ensuite séparé de la solution par centrifugation (11000 tours/min pendant 10min), lavé à l'eau plusieurs fois puis séché sous vide à 100°C pendant 2 h [5].

Le catalyseur préparé par cette méthode est le suivant :

Code	Support	Teneur théorique (%Au poids)
NE37	Al_2O_3	1

I.8 Synthèse par Imprégnation en humidité naissante (IHN)

Zanella et coll [5], ont étudié l'imprégnation en humidité naissante de HAuCl_4 sur TiO_2 P25. 1,3 ml d'une solution aqueuse de HAuCl_4 de concentration 0,04M est ajoutés par gramme de TiO_2 . Le pH de la solution est inférieur à 1. Le solide subit un vieillissement dans une chambre de température pendant 1 h, puis lavé à l'ammoniaque avant d'être séché et calciné à 300°C .

Le catalyseur préparé par cette méthode est le suivant :

Code	Support	Teneur théorique (%Au poids)	Lavage
NE58	Al_2O_3	1	NH_3

II Traitements thermiques des catalyseurs

Tous les catalyseurs préparés subissent un traitement thermique qui consiste en une réduction sous hydrogène avec un débit de (10 ml/min) et à 300°C (vitesse de montée : 2°C/min, palier : 60min) afin d'obtenir des particules métalliques réduites, à l'exception des catalyseurs préparés par voie colloïdale où l'or a été réduit chimiquement (par NaBH₄ ou THPC).

III Caractérisation

III.1 La microscopie Electronique à Balayage

L'étude a été réalisée à l'Université de Aboubekr Belkaïd à Tlemcen (pôle Chetouane). Les observations des images ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque HITACHI-TM1000 avec un agrandissement possible maximal de 10000 fois couplé à un détecteur de rayons X. La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Une petite quantité de cette poudre est déposée sur un plot métallique porte échantillon à l'aide d'un pinceau. Le porte échantillon est introduit dans la chambre à objets du microscope à travers un sas de pression.

III.2 Spectrométrie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)

L'étude a été réalisée au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique à l'Université de Abou bekr Belkaïd à Tlemcen.

L'appareil utilisé est un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 800 utilisé en mode réflexion diffuse couvrant la zone spectrale 200-800 nm avec un temps d'intégration de 0,96 s, une vitesse de balayage de 60 nm/min et une fente de 2 nm.

La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine à l'aide d'un mortier, avant d'introduire la poudre dans le porte échantillon. Le remplissage doit être uniforme de manière à optimiser la pénétration du faisceau et minimiser les distorsions.

Le porte échantillon est placé contre la fenêtre afin d'optimiser la radiation de l'échantillon.

Références

- [1] N. El-Kolli, thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris(2010)
- [2] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, *Catalysis Today* 61 (2000) 165–172
- [3] A.Hugon, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France (2008)
- [4] A. Hakkoum, Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen (2010)
- [5] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, and C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7635

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre sont résumés les principaux résultats obtenus lors de notre étude. Il s'agit de la caractérisation des catalyseurs monométalliques à base d'or : Au/TiO₂ et Au/Al₂O₃ par :

- microscopie électronique à balayage (MEB)
- spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX)
- spectroscopie UV-Visible du solide

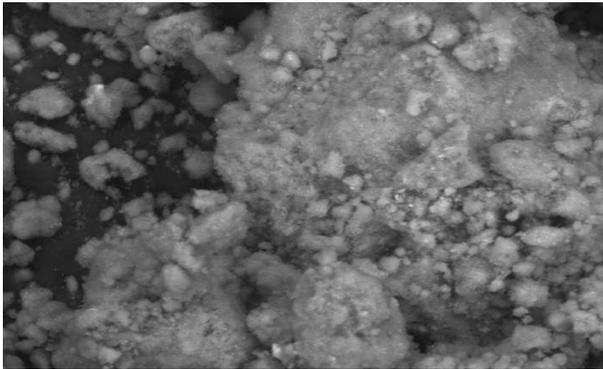
Le tableau suivant résume les caractéristiques de synthèse des catalyseurs étudiés. La teneur réelle en or a été déterminée par spectrométrie d'émission atomique (SEA-PCI) au Service Central d'Analyse du Centre National de la Recherche Scientifique Français à Vernaison, France.

Code du catalyseur	Support	Teneur réelle en Au	Méthode de préparation
NE1	TiO ₂	0,1 %	Adsorption anionique
NE7	Al ₂ O ₃	0,90 %	Dépôt précipitation à l'urée
NE13	Al ₂ O ₃	0,69 %	Dépôt précipitation à l'urée
NE18	Al ₂ O ₃	156 ppm	Dépôt précipitation à la soude
NE37	Al ₂ O ₃	292 ppm	Adsorption cationique
NE58	Al ₂ O ₃	0,8 %	Imprégnation en humidité naissante
NE77	Al ₂ O ₃	0,90 %	Adsorption anionique
NE84	TiO ₂	0,95 %	Voie colloïdale (PVA)
NE85	Al ₂ O ₃	0,99 %	Voie colloïdale (PVA)
NE89	TiO ₂	/	Voie colloïdale (PVA)
NE92	TiO ₂	3,6 %	Imprégnation en excès de solvant (non lavé)
NE95	TiO ₂	3,4 %	Imprégnation en excès de solvant (lavé)
NE98	TiO ₂	0,9 %	Dépôt précipitation à l'urée
NE109	TiO ₂	6,81 %	Dépôt précipitation à l'urée
NE121	TiO ₂	0,88 %	Voie colloïdale (THPC)
NE123	Al ₂ O ₃	0,86 %	Dépôt précipitation à l'urée-THPC

I. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

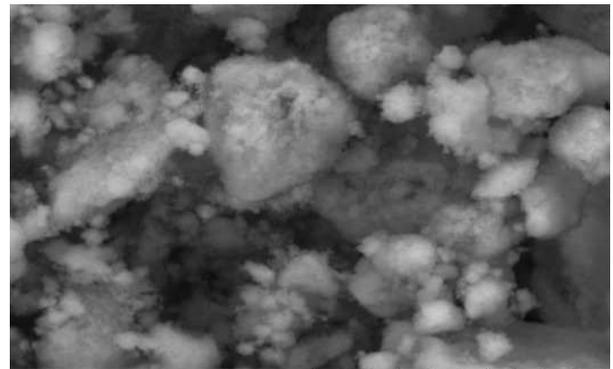
Dans cette partie nous décrivons d'abord les catalyseurs à base d'or supportés sur le dioxyde de titane, puis les catalyseurs à base d'or supportés sur alumine.

NE 95



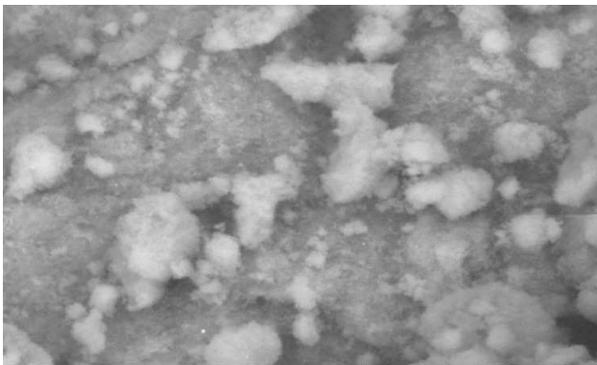
2011/04/18 09:45 L D6.3 x2.0k 30 um
TM1000-0035-04-11

NE 84



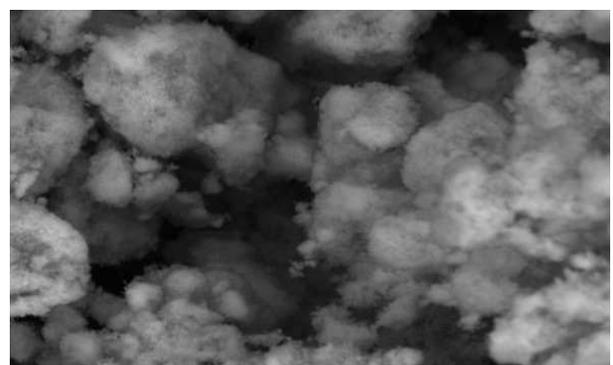
2011/04/18 11:11 L D4.8 x5.0k 20 um
TM1000-0055-04-11

NE109



2011/03/06 11:13 L D5.7 x5.0k 20 um
TM1000-0017-03-11

NE 121



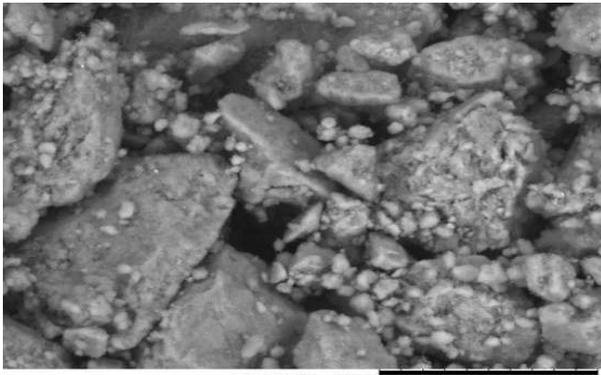
2011/04/18 13:39 L D6.0 x2.5k 30 um
TM1000-0060-04-11

Figure.1: Micrographies MEB des échantillons Au/TiO₂ (NE95, NE84, NE92, NE121)

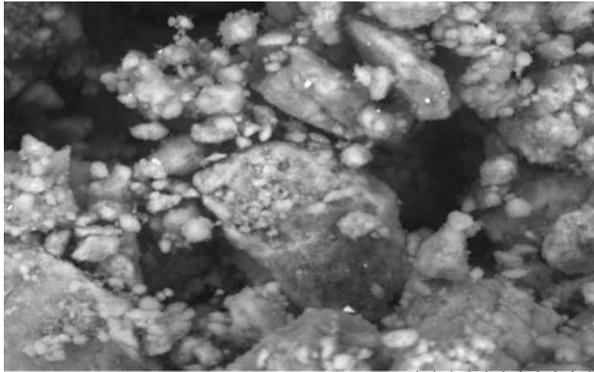
La Figure1 montre une vue globale des échantillons Au/TiO₂. Chacun se présente sous forme de grains assez sphériques de taille de l'ordre de 3µm qui coexistent avec des grains plus large allant de 10 à 30µm. Un important vide intergranulaire est observé (en noir) dans l'ensemble des échantillons.

NE 98

NE 89



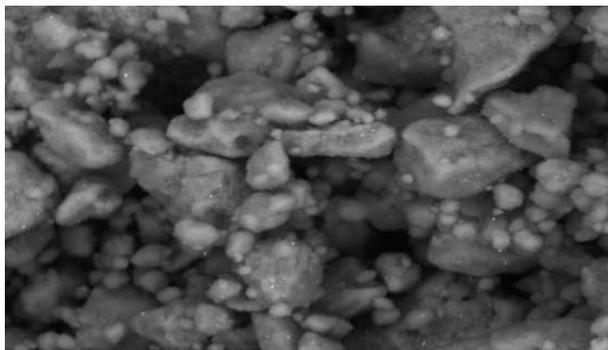
TM1000-0064-04-11



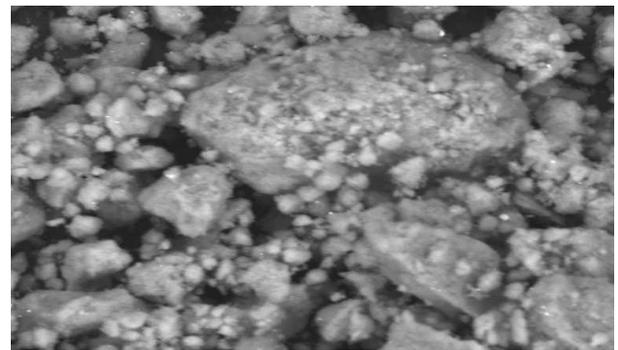
TM1000-0122-04-11

NE 1

NE 92



TM1000-0391-05-11



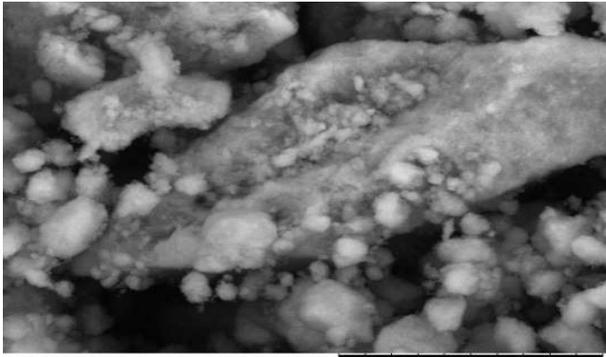
TM1000-0373-05-11

Figure.2: Micrographies MEB des échantillons Au/TiO₂ (NE98, NE89, NE1, NE109)

Contrairement aux échantillons précédents, les échantillons NE98, NE89, NE1, NE109 représentés sur la figure 2 se présentent sous forme de grains géométriques à facettes entourés de particules plus petites (1 à 5µm).

NE 85

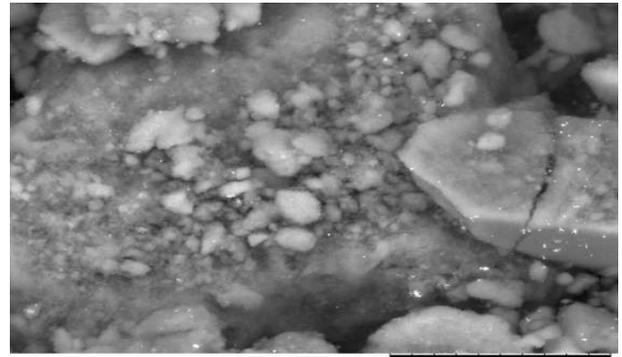
NE 77



2011/04/18 10:20 L D5.5 x3.0k 30 um

TM1000-0042-04-11

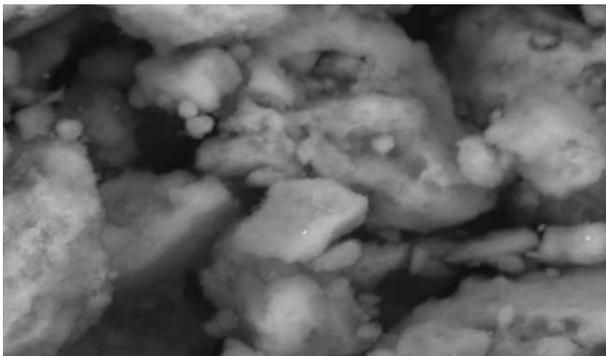
NE123



2011/04/18 10:44 L D5.6 x2.5k 30 um

TM1000-0048-04-11

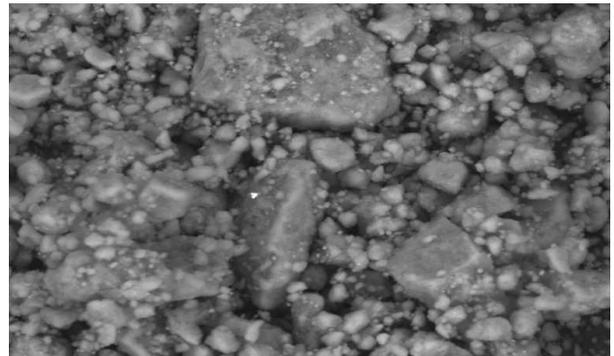
NE13



2011/04/18 14:27 L D6.0 x3.0k 30 um

TM1000-0072-04-11

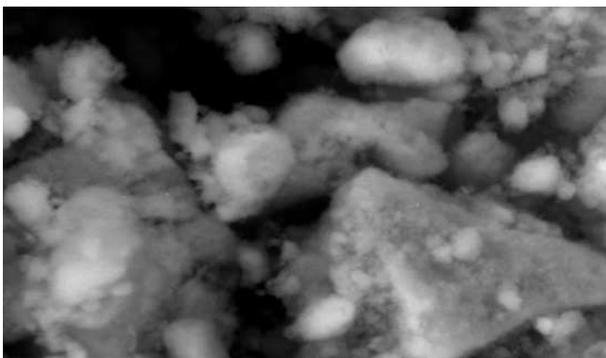
NE58



2011/04/25 10:01 D6.7 x1.2k 50 um

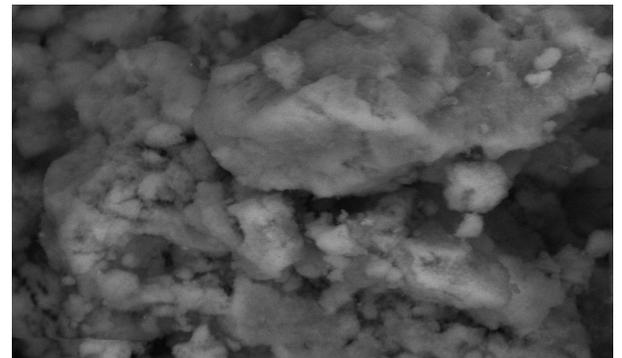
TM1000-0109-04-11

NE37



2011/04/25 11:46 D6.0 x5.0k 20 um

TM1000-0135-04-11



2011/05/30 09:41 D6.4 x2.0k 30 um

TM1000-0379-05-11

NE18

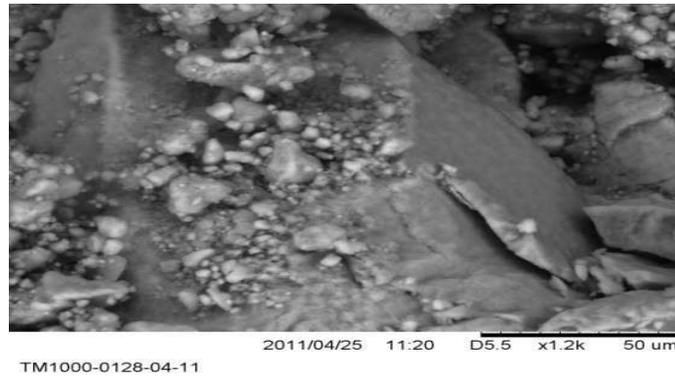


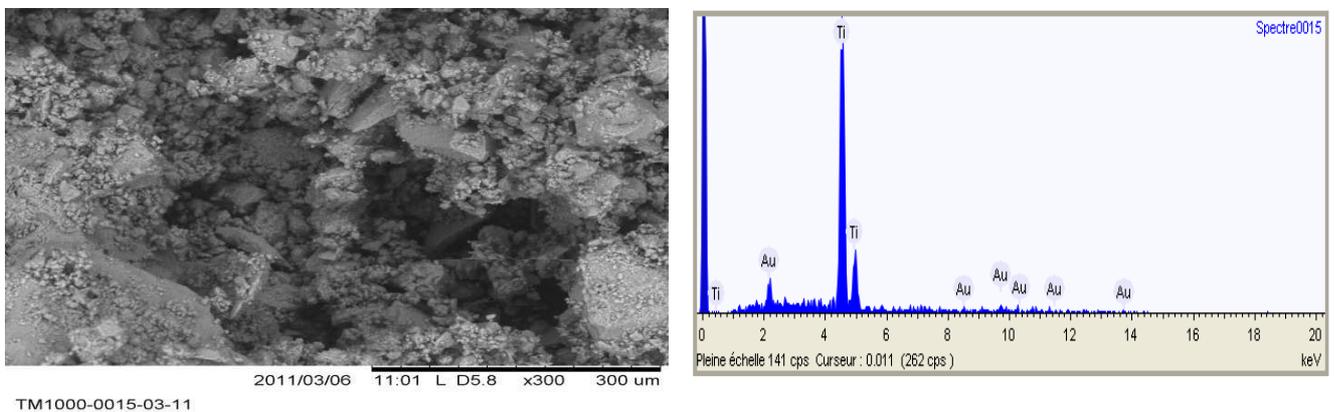
Figure.3: Micrographies MEB des échantillons Au/Al₂O₃ (NE85, NE77, NE123, NE13, NE58, NE18, NE37)

Les échantillons Au/Al₂O₃ présentés sur la figure 3 se montrent également sous forme de grains géométriques bien cristallisés sur lesquels se trouvent des particules beaucoup plus petites (1 à 3µm) laissant d'importants vides intergranulaires. Malheureusement, il nous est impossible d'observer la porosité du support ou encore les particules d'or à cause de la très faible résolution du microscope.

II Caractérisation par dispersion en énergie des rayons X (EDX)

L'ensemble des catalyseurs étudiés a été caractérisé par EDX. Cette technique qui permet une analyse quantitative des éléments chimiques a été utilisée pour vérifier les teneurs réelles en or déposé sur chacun des catalyseurs. De plus, comme nous disposons d'une large gamme de teneurs en or allant de quelques ppm à 6,8%, nous avons voulu vérifier le seuil de détection de l'appareil.

En effet, seul l'or présent sur le catalyseur NE109 (teneur réelle = 6,8% en poids de Au) a pu être détecté par notre appareil. Un exemple de spectre obtenu est présenté dans la figure 4. En revanche, le catalyseur NE92 (avec une teneur réelle =3,6% en poids de Au) n'a montré aucune raie de l'or, ce qui nous permet de situer le seuil de détection du spectromètre EDX entre 3,6 et 6,8% en Au.



Élément	% massique
---------	------------

Titane	90,9
Or	9,1

Figure.4: spectre EDX de l'échantillon NE109 et image de la zone analysée

Calcul de la teneur en or :

Comme le spectromètre EDX ne permet pas de détecter l'oxygène, seul le rapport massique Au/Ti est obtenu. Le calcul suivant est donc nécessaire pour remonter à la teneur x en or du catalyseur Au/TiO₂. La teneur est définie comme le pourcentage d'or présent dans 1 gramme de catalyseur.

$$\begin{array}{l}
 \text{Ti} \longrightarrow \text{TiO}_2 \\
 M_{\text{Ti}}=47,68\text{g/mol} \longrightarrow M_{\text{TiO}_2}=79,86\text{g/mol} \\
 m_{\text{Ti}}=90,9\text{g} \longrightarrow m_{\text{TiO}_2}=151,67\text{g} \\
 m_{\text{Au/TiO}_2} = m_{\text{Au}} + m_{\text{TiO}_2} \\
 = 9,1\text{g} + 151,67\text{g} \\
 = 160,77\text{g} \\
 m_{\text{Au/TiO}_2} = 160,77\text{g} \longrightarrow m_{\text{Au}} = 9,1\text{g} \\
 m_{\text{Au/TiO}_2} = 1\text{g} \longrightarrow m_{\text{Au}} = ? \\
 \text{Donc : } m_{\text{Au}} = 0,056\text{g} \\
 \% \text{ Au en poids} = 5,6\%
 \end{array}$$

Différentes zones ont été analysées et la teneur moyenne en or sur l'ensemble du catalyseur est de 5,1%. Sachant que la teneur réelle de ce catalyseur (déterminée par PCI au CNRS de Vernaison, France) est de 6,8%, cela nous donne un écart de 1,7% par rapport à notre mesure, ce qui est trop important par rapport aux pourcentages couramment utilisés en catalyse (de l'ordre de 1 % pour les métaux précieux).

III Caractérisation par UV-Vis en réflexion diffuse

Cette technique est utilisée pour suivre l'évolution de l'état d'oxydation des nanoparticules d'or au cours des différentes étapes de la préparation. Ainsi, nous avons caractérisé les catalyseurs avant réduction sous H₂ (catalyseur séché) et après réduction sous H₂ à 300°C (catalyseur réduit). Toutefois, avant de voir le détail de ces spectres, il est important de connaître les raies UV-Visible des deux supports TiO₂ et Al₂O₃.

D'après la littérature, l'oxyde de titane présente quatre bandes caractéristiques de la phase anatase. Une bande à 212,97 nm qui correspond aux cations Ti⁴⁺ dans un environnement tétraédrique due à la transition électronique entre Ti⁴⁺ et un ligand oxygène, et trois autres bandes à 273,5 nm, 312 nm et 333 nm caractéristiques des cations Ti⁴⁺ dans un environnement octaédrique [1,2]. Pour Al₂O₃, une

seule bande caractéristique de l'espèce Al^{3+} apparaît à 262,88 nm [3]. Les bandes caractéristiques de l'or à l'état oxydé se trouvent dans la zone 200-380 nm [4].

III.1 Seuil de détection de l'appareil

Afin de vérifier la limite inférieure de détection de l'or par le spectromètre Perkin-Elmer Lambda 800, nous avons caractérisé deux catalyseurs Au/ Al_2O_3 à très faible teneur en or (156 et 292 ppm pour le NE18 et NE37 respectivement).

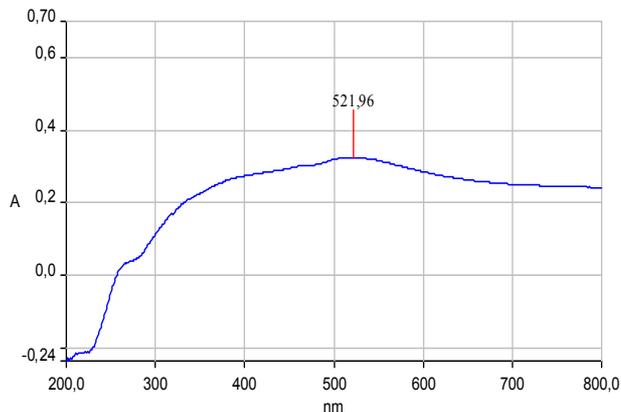


Figure 5: Spectre UV-Vis de NE37, Au/ Al_2O_3 réduit

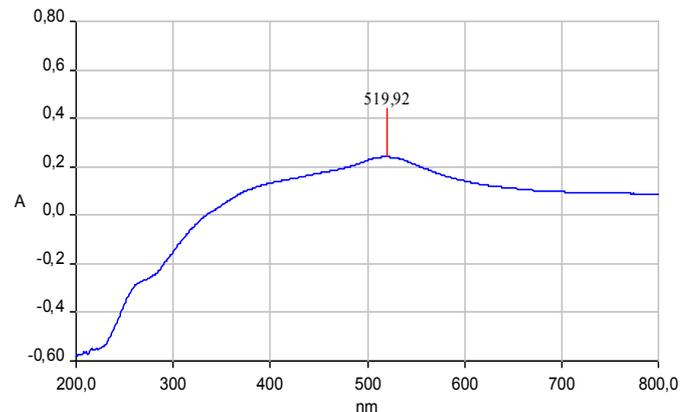


Figure 6: Spectre UV-Vis de NE18, Au/ Al_2O_3 réduit

Dans les deux spectres, nous avons remarqué que malgré les très faibles teneurs en or (292 ppm pour le NE37 et 156 ppm pour le NE18) la bande plasmon apparaît clairement dans les deux cas. Une autre bande large entre 3300 et 400 nm, pouvant être attribuée aux espèces Au^{n+} et/ou au support, est également observée. Ceci indique que le seuil de détection de l'appareil est inférieur à 156 ppm en or. De même, nous avons caractérisé un échantillon avec une importante teneur en or (NE109 avec 6,8 % en or) pour vérifier l'influence d'une si forte teneur sur la bande plasmon.

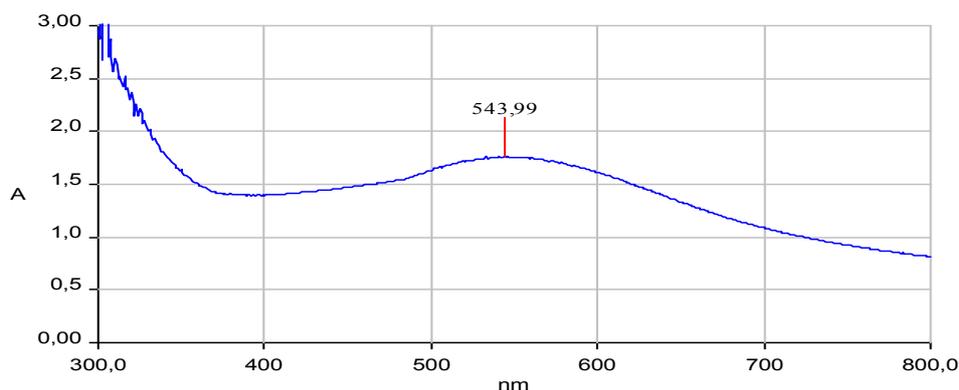


Figure 7: Spectre UV-Vis de (NE109), Au/ TiO_2 réduit

Dans cette figure7, dans la partie visible du spectre, une bande intense apparaît à 544 nm. Elle est due à la résonance de plasmon de surface des nanoparticules d'or de forme sphérique et de taille supérieure à 2 nm. L'importante teneur en or se traduit par une forte intensité de cette bande plasmon [5,6,7,8,9].

III.2 Catalyseurs réduits chimiquement

Les spectres UV-Vis des catalyseurs réduits chimiquement (par NaBH₄ ou THPC) sont les suivants :

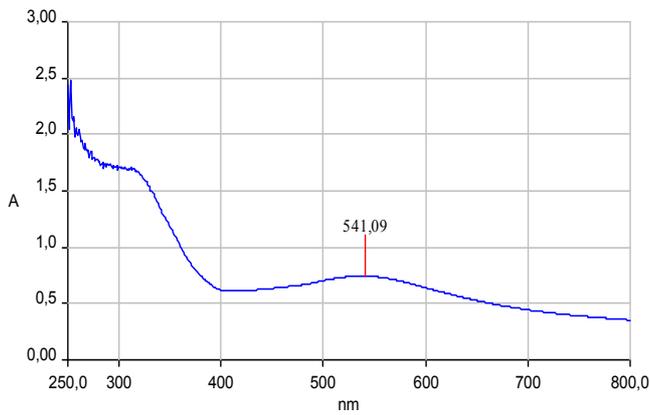


Figure 8: Spectre UV-Vis de NE89, Au/TiO₂ séché

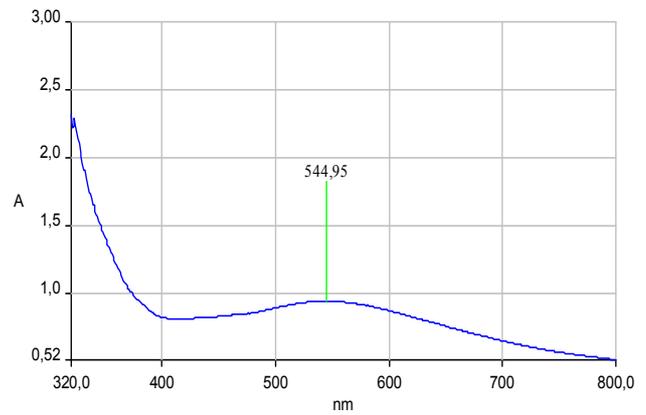


Figure 9: Spectre UV-Vis de NE121, Au/TiO₂ séché

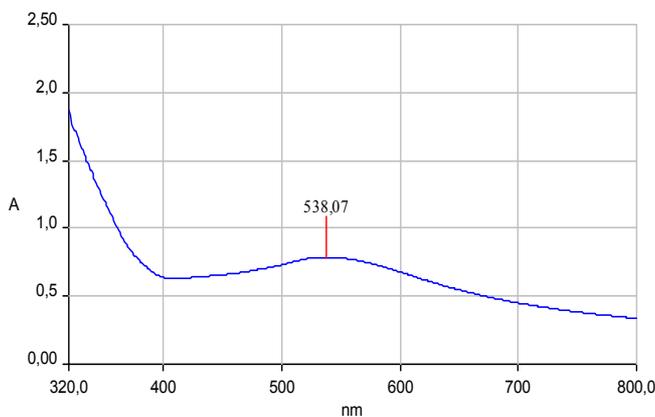


Figure 10: Spectre UV-Vis de NE84, Au/TiO₂ séché

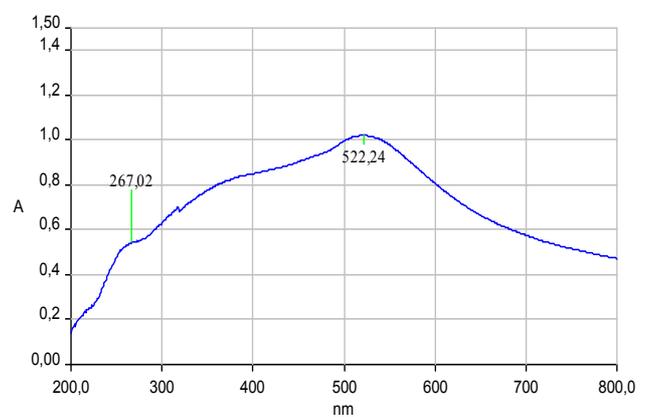


Figure 11: Spectre UV-Vis de NE85, Au/Al₂O₃ séché

Les trois premiers spectres des échantillons préparés par voie colloïdale PVA montrent une bande dans la région 500-550 nm : 541 pour NE89, 545 pour NE121 et 538 NE84 et qui correspondent à la résonance de plasmon de surface des nanoparticules d'or de forme sphérique et de taille supérieure à 2 nm [9,11]. Ces spectres confirment bien la réduction des particules d'or lors de préparation.

Le spectre de l'échantillon NE85 préparé par voie colloïdale THPC montre 2 bandes à 267 et 522nm, la 1^{ère} due aux espèces Al³⁺ du support [3], la 2nd plus intense due à la bande résonance plasmon des nanoparticules d'or réduites [7,9].

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Code	Support	Teneur réelle en Au %	Méthode de préparation	Bande plasmon (nm)	Taille* (nm)
NE85	Al ₂ O ₃	0,99	PVA	522,24	3,9
NE84	TiO ₂	0,95	PVA	538,07	3,7

NE89	TiO ₂	/	PVA	541,09	4,0
NE121	TiO ₂	0,88	THPC	544,95	2,6

* taille moyenne des particules d'or déterminée par MET

Nous remarquons à partir de ce tableau que pour ces quatre catalyseurs, la position de la bande plasmon n'évolue pas progressivement avec la taille moyenne des nanoparticules d'or contrairement à ce qui a été observé par Logunov [6].

III.3 Catalyseurs réduits thermiquement

Les spectres UV-Vis des catalyseurs traités thermiquement sous H₂ sont les suivants :

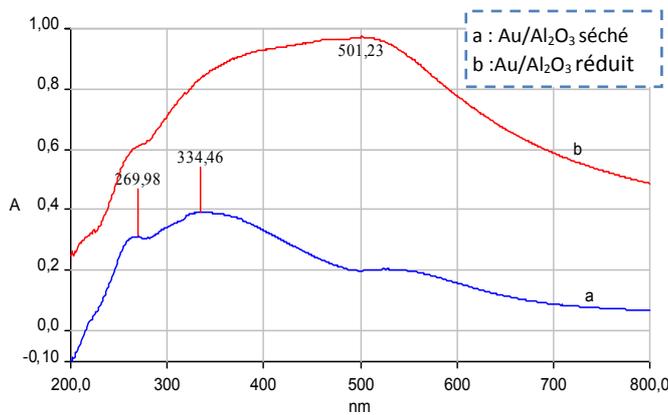


Figure 12: Spectres UV-Vis de NE13, Au/Al₂O₃ séché, et réduit

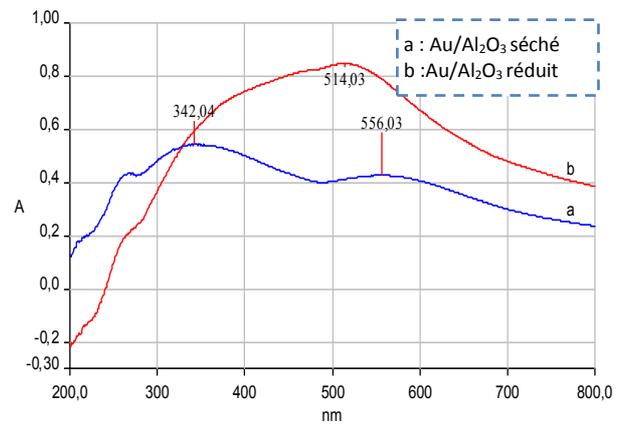


Figure 13 Spectres UV-Vis de NE7, Au/Al₂O₃ séché, et réduit

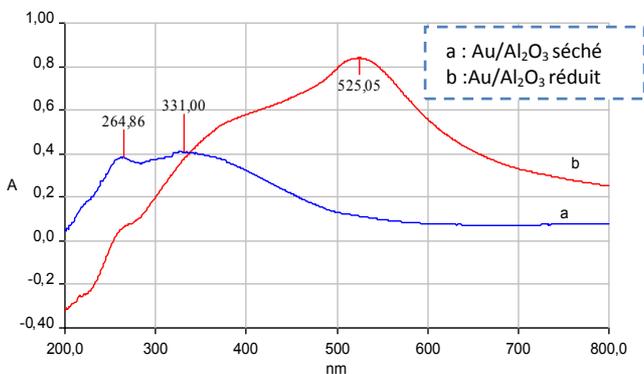


Figure 14: Spectres UV-Vis de NE123, Au/Al₂O₃ séché, et réduit

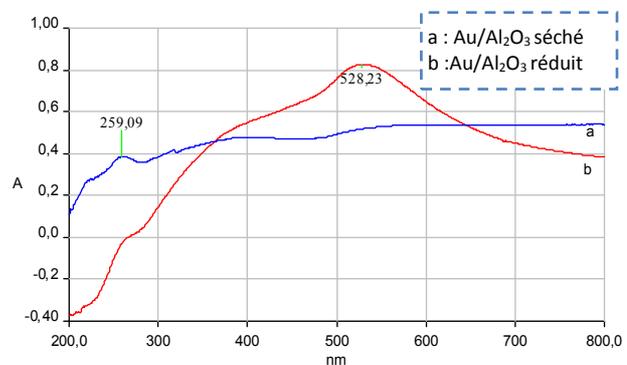


Figure 15: Spectres UV-Vis de NE77, Au/Al₂O₃ séché, et réduit

Dans les spectres de ces échantillons Au/Al₂O₃, après le dépôt de l'or (dans le cas du catalyseur séché), nous remarquons qu'il y a deux bandes qui apparaissent, la première entre 264-269 nm est due aux espèces Al³⁺ du support [3], la seconde à 331-334 nm est caractéristique des clusters d'or Au_n avec 1 < n < 10 [10,11]. Après réduction, cette dernière bande (des clusters d'or) diminue en faveur de la bande de raisonnance plasmon des Au⁰ qui apparait entre 501 et 528 nm.

Pour les échantillons NE7 et NE13 séchés, la présence de deux bandes à 342 nm (espèces d'or oxydées) et à 556 nm (particules d'or réduites) nous renseigne sur un début d'auto réduction de l'or

avant la réduction thermique. Pour NE77 la bande à 259 nm est due aux espèces Al^{3+} [7] du support et elle est légèrement décalée (par rapport à 262nm). Ce décalage pourrait être du à l'interaction métal-support [12].

Pour les spectres des échantillons Au/TiO₂, après le dépôt de l'or (avant la réduction) nous ne remarquons aucun changement dans la zone visible du spectre, donc les particules d'or déposées sont à l'état oxydé. Après réduction nous observons une bande de résonance plasmon due à l'existence des Au⁰ pour le NE92 (567 nm), pour le NE95 (546,98 nm) et NE98 (546,18 nm) [5,6,7,8,9].

Pour le NE1, nous remarquons 3 bandes ; les deux premières apparaissent avant et après la réduction à 258 et 303 nm et qui correspond au support [1,2], et une bande du plasmon d'or à 580 nm avant la réduction et la même un peu plus intense à 555 nm après la réduction. Ceci est du à l'augmentation de la concentration des particules Au⁰ [5,6,7,8,9] suite à la réduction thermique de l'échantillon.

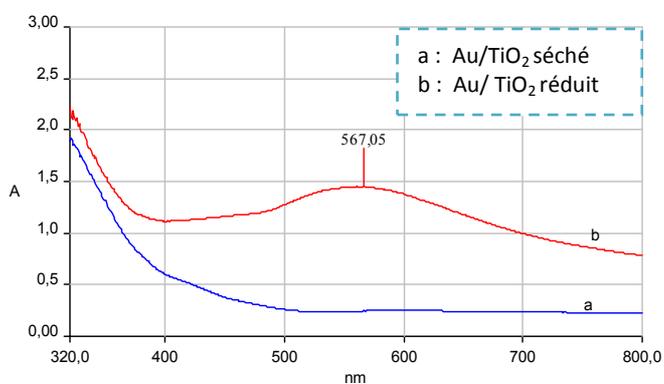


Figure 16: Spectres UV-Vis de NE92, Au/TiO₂ séché, et réduit

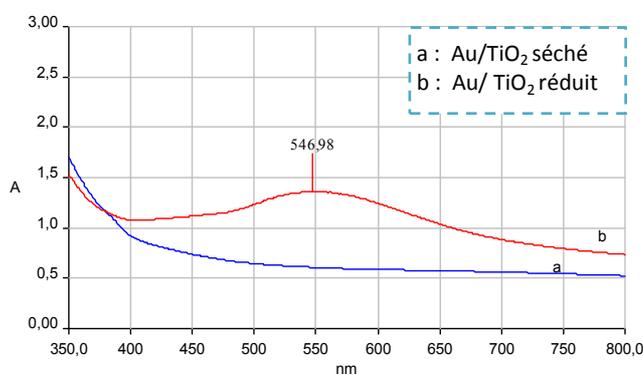


Figure 17: Spectres UV-Vis de NE95, Au/TiO₂ séché, et réduit

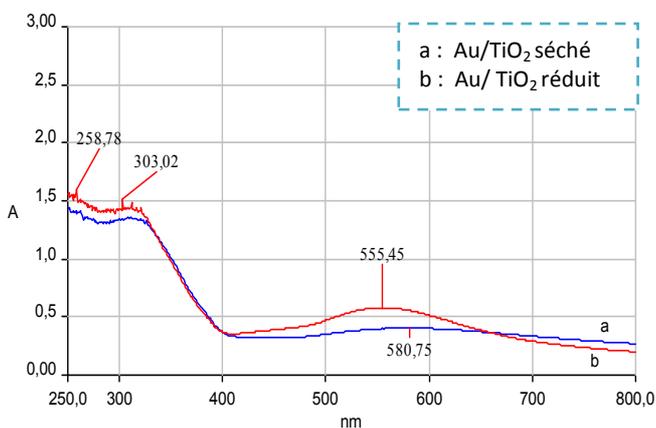


Figure 18: Spectres UV-Vis de NE1, Au/TiO₂ séché, et réduit

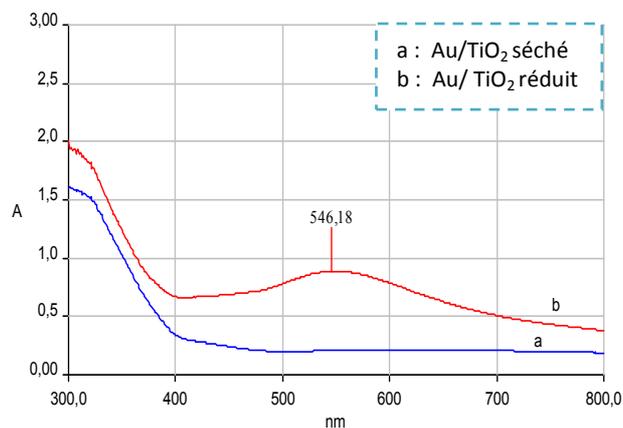


Figure 19: Spectres UV-Vis de NE92, Au/TiO₂ séché, et réduit

Les résultats des caractérisations des catalyseurs traités thermiquement sont les suivantes :

Code	Support	Teneur réelle en Au (%)	Méthode de préparation	Bande plasmon (nm)	Taille* (nm)

NE13	Al ₂ O ₃	0,69	DPU	501,23	2,3
NE7	Al ₂ O ₃	0,90	DPU	514,08	2,4
NE77	Al ₂ O ₃	0,90	AA	528,23	3,5
NE92	TiO ₂	3,6	IES non lavé	567,05	7,9
NE95	TiO ₂	3,4	IES lavé	546,98	2,8
NE98	TiO ₂	0,9	DPU	546,18	3,0
NE1	TiO ₂	0,1	AA	525,05	/

* taille moyenne des particules d'or déterminée par MET

Ce tableau montre que de manière générale, pour les faibles tailles de particules d'or (2,3-2,4nm), la bande plasmon est située vers les 500nm. A l'inverse, pour les particules d'or plus grosses (ici 7,9nm), cette bande est décalée vers les longueurs d'onde plus élevées (567nm), même si entre ces deux extrémité, nous n'avons pas pu établir de lien direct entre la taille des particules d'or et la position de la bande plasmon. Ceci est probablement dû au fait que les tailles moyennes de l'or dans les catalyseurs dont nous disposons sont très rapprochées contrairement à ce qui a été reporté par Ouzounian (avec une limite de taille de 2 nm jusqu'à 99 nm) [13].

Conclusion

A partir des tableaux présentés dans cette partie nous avons conclu que :

- La caractérisation par UV-Visible du solide est très sensible à de très faibles teneurs en or (de l'ordre de quelques ppm)
- Dans la plupart des catalyseurs nous avons constaté que la position de la bande plasmon augmente proportionnellement avec la taille des particules vers les longueurs d'ondes les plus élevées.
- L'intensité de la bande résonance plasmon augmente proportionnellement avec la teneur en or déposé.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de caractériser, par Microscopie Electronique à Balayage et Spectroscopie UV-Visible du solide, un ensemble de catalyseurs monométalliques à base d'or actifs et sélectifs pour l'hydrogénation sélective du butadiène. Les résultats montrent que pour la préparation des catalyseurs

monométalliques à base d'or, le Dépôt-précipitation à l'urée DPU semble être la meilleure méthode aboutissant à un dépôt total de l'or et des particules d'or de faible taille.

La caractérisation des différents échantillons par Microscopie Electronique à Balayage couplée à l'analyse par Spectrométrie de Dispersion d'Energie a montré que l'appareil que nous utilisons à une très faible résolution et un seuil de détection de l'or entre 3,6 et 6,8% avec une marge d'erreur de 1,7%. Ces caractéristiques ne conviennent pas à l'étude de catalyseurs à base de métaux nobles dont la teneur est généralement autour de 1%.

La caractérisation par UV-Visible du solide en RD nous a montré que :

- La présence de nanoparticules d'or réduites donne lieu à l'apparition d'une bande de résonance plasmon située entre 500 et 600 nm alors que les espèces oxydées Au^{n+} apparaissent entre 200 et 380 nm.
- Dans la plupart des catalyseurs, la position de la bande plasmon augmente proportionnellement avec la taille des particules vers les longueurs d'ondes les plus élevées.
- L'intensité de la bande résonance plasmon est directement proportionnelle à la teneur en or déposé.
- Enfin, la caractérisation par UV-Visible du solide est très sensible à de très faibles teneurs en or (de l'ordre de quelques ppm).

Références

- [1] M. A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola, *Applied Catalysis A: Gen.* 234 (2002) 65
- [2] F. Bocuzzi, G. Cerrato, F. Pinna, G. Strukul, *J. Phys. Chem.B.* 102 (1998) 5733
- [3] S. Ivanova, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France (2004)
- [4] K. R. Souza, A.F.F. de Lima, F. F. de Sousa, L. Gorenstin, *Applied Catalysis A: Gen.* 340 (2008) 133
- [5] R. J. H. Grisel, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *J.Catal.* 223 (2004) 328
- [6] S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.B.* 101 (1997) 3713
- [7] S. W. Han, Y. Kim, K. Kim, *Langmuir.* 14 (1998) 226
- [8] S. R. Johnson, Evans, S. D., Mahon, S. W., Ulman, A., *Langmuir.* 13 (1997) 51
- [9] P. Mulvaney, *Langmuir.* 12 (1996) 788
- [10] S.-J. Lee, A. Gavriilidis, *J. Catal.* 206 (2002) 305
- [11] J.-E. Park, T. Mommaa, T. Osaka, *J. Electroceram.* 17 (2006) 831

[12] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* (2005) 232

[13] A. Ouzounian, thèse de doctorat, Ecole POLYTECHNIQUE-Palaiseau, France (2009)