

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



*Mémoire présenté à*

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

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

*en Catalyse et Chimie Fine*  
par

*M<sup>lle</sup> ANTAR Yamina*

**CATALYSEURS A BASE DE NANOPARTICULES**  
**D'OR SUPPORTEES**

Soutenu : le 12 /12 2011

Devant le jury composé de :

Président :	M <sup>r</sup> BACHIR Redouane	Professeur -	Université A. B., Tlemcen
Examinatrices :	M <sup>me</sup> SID LAKHDAR Esma	Maître de Conférences A -	Université A. B., Tlemcen
	M <sup>me</sup> BENDAHOU Karima	Maître de Conférences A -	Université A. B., Tlemcen
Rapporteur :	M <sup>me</sup> MERAD BEDRANE Sumeya	Maître de Conférences A -	Université A. B., Tlemcen

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail de mémoire de magister à :*

✚ *Dieu qui m'a toujours illuminé et m'a mise sur les bonnes voies.*

*Je dédie aussi ce travail à :*

✚ *la mémoire de celle qui me manquera toujours, ma mère,*

✚ *mon père, mes sœurs et mes frères,*

✚ *toute ma famille,*

✚ *tous mes collègues et mes amies.*

# Remerciements

*Ce travail de magister à été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique(LCSCO) à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, dirigé par le Professeur BACHIR Redouane.*

*Mes premiers remerciements s'adressent à mon encadreur, Madame MERAD BEDRANE Sumeya, Maître de Conférences à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude pour la formation, les conseils et les encouragements qu'elle m'a toujours prodigué et pour son aide précieuse lors du travail expérimental.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur BACHIR Redouane, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*Je tiens également à remercier très sincèrement Mesdames SID LAKHDAR Esma et BENDAHOU Karima, Maîtres de Conférences à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, pour avoir accepté de juger mon travail et faire partie de ce jury.*

*Mes remerciements s'adressent également à Madame Catherine LOUIS et Monsieur Laurent DELANNOY du Laboratoire de Réactivité de Surface, Université Pierre et Marie Curie, France pour les caractérisations par Fluorescence X et Microscopie Electronique à Transmission, ainsi qu'à Melle BELABASSI Cherifa du laboratoire de Microscopie de l'Université de Tlemcen pour la caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage.*

*Enfin, merci 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.*

---

# S O M M A I R E

---

# Table des matières

---

<b>Introduction Générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude Bibliographique .....</b>	<b>2</b>
I-Généralités .....	2
I-1-Production dans le monde .....	4
I-2-Domains d'applications .....	5
I-3-Applications potentielles des catalyseurs à base d'or .....	5
II-Catalyseurs à base d'or .....	6
II-1-Le support. ....	7
II-1-1-Le dioxyde de titane .....	7
II-1-2-Définition du point Iso Electrique PIE ou PCN.....	8
II-2-Le sel précurseur.....	10
II-3-Méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques d'or supporté.....	11
II-3-1-Imprégnation.....	11
II-3-2-Adsorption anionique/cationique.....	12
II-3-3-Dépôt colloïdal (DC).....	12
II-3-4-Dépôt-Précipitation classique.....	14
II-3-5-Dépôt Précipitation à l'urée (DPU).....	15
II-3-6-Dépôt précipitation à l'ammoniaque (DPA).....	15
II-3-7-Co-précipitation (Cop).....	16
II-3-8-Mécanisme du dépôt de l'or sur support.....	17
II-4-Méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques à base d'or.....	18
II-4-1-Préparation en une seule étape.....	19
II-4-2-Préparation en deux étapes.....	20
II-5-Facteurs influençant la formation des nanoparticules d'or.....	21
III-Structure des nanoparticules d'or.....	25

III-1-La bande plasmon.....	25
III-2-Relation entre la taille des nanoparticules d'or et la bande plasmon .....	26
III-3-Relation entre la forme des nanoparticules d'or et la bande plasmon .....	26
IV-Applications de l'or en catalyse.....	28
IV-1-Hydrogénation sélective des composés $\alpha$ , $\beta$ insaturés.....	28
IV-2-Epoxydation du propène.....	29
IV-3-Production de précurseurs du nylon .....	29
IV-4-Oxydation sélective en phase liquide.....	30
IV-5-Purification de l'hydrogène (élimination du CO dans l'hydrogène).....	30
IV-6- Elimination des composés organiques volatils.....	31
IV-7-Réduction de NO .....	31
V-Conclusion.....	31
<b>Chapitre II : Partie Expérimentale.....</b>	<b>32</b>
II-1-Produits utilisées .....	32
II-2-Préparation des catalyseurs à base d'or.....	33
II-2-1-Préparation des catalyseurs monométalliques d'or.....	33
II-2-2-Préparation des catalyseurs monométalliques de cuivre.....	35
II-2-3-Préparation des catalyseurs bimétalliques Au-Cu/TiO <sub>2</sub> .....	35
II-3-Traitements thermiques.....	37
II-4-Techniques de caractérisation.....	39
II-4-1-Spectroscopie Ultra Violet-Visible en Réflexion Diffuse.....	39
II-4-2-Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée avec l'EDX.....	45
II-4-3-Analyse Elémentaire.....	46
II-4-4-Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	48
<b>Chapitre III : Résultats.....</b>	<b>51</b>

III-1-Caractérisation par Spectroscopie UV-Visible du liquide .....	51
II-2-Caractérisation par Fluorescence X.....	54
III-3-Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X.....	55
III-4-Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	58
III-5-Caractérisation par Spectroscopie UV -Visible du solide.....	72
III-6- Discussion et conclusion.....	80
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>82</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>84</b>

# Abréviations

---

B .R .P:	Bande résonance plasmon
C.F.C:	Cubique à faces centrées
Co-DPU :	Co-dépôt précipitation à l'urée
Co-DPU:	Co-Dépôt précipitation par l'urée
COP:	Co-précipitation
D.C:	Dépôt colloïdal
DP:	Dépôt précipitation
DPA:	Dépôt précipitation à l'ammoniac
DPU:	Dépôt précipitation à l'urée
EDX :	Analyse par Dispersion de l'Energie X
IMP :	Imprégnation
MEB-EDX:	Microscopie Electronique à Balayage couplée avec l'analyse de Dispersion de l'Energie X
MET:	Microscopie Electronique en Transmission
NPs :	Nanoparticules
PCN:	Point de charge nulle
Pds:	Poids
PIE:	Point iso électrique
PVA:	Poly vinyle alcool
PVP:	Poly vinyle pyrolydone
RPS:	Résonance de plasmon de surface
UV-Vis en DR:	Spectroscopie UV-Visible en Réflexion Diffuse
WGS:	Water Gaz Shift



---

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

L'or a depuis toujours fasciné les hommes par son aspect jaune et brillant, sa rareté et sa malléabilité. 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, c'est seulement en 1987 que le Pr. Haruta<sup>[4]</sup> et ces collaborateurs découvrirent que les particules d'or de faible taille (<5nm) supportées sur oxydes métalliques sont actives dans l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) à température ambiante et même à basse température. Ce fut le point de départ de l'énorme gain d'intérêt de la catalyse par l'or.

De nos jours, la catalyse par l'or couvre de nombreuses réactions à intérêt environnemental et industriel, comme les réactions d'oxydation, les réactions d'hydrogénation ou déshydrogénation, 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 notre laboratoire, nous nous intéressons à la catalyse par l'or depuis 2008<sup>[5,136]</sup>. Ce travail s'inscrit dans le cadre de la mise au point et de la maîtrise de la synthèse de catalyseurs mono et bimétalliques à base d'or.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera dédié à une étude bibliographique qui permettra de faire le point sur l'ensemble des méthodes de préparation des catalyseurs mono et bimétalliques à base d'or décrites dans la littérature, tout en essayant de mettre en évidence les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles. Une synthèse des principales applications de l'or en catalyse et en industrie sera également abordée.

Le second chapitre sera consacré à la partie expérimentale où nous allons décrire les modes opératoires de synthèse des différents catalyseurs étudiés et présenter un descriptif de toutes les techniques de caractérisation utilisées, à savoir la Fluorescence X, les Microscopies Electroniques à Balayage et à Transmission ainsi que la Spectroscopie UV-Visible en Réflexion Diffuse.

Enfin, le dernier chapitre regroupera l'ensemble des résultats obtenus lors de ce travail et nous finirons par une conclusion générale.

---

**CHAPITRE I :**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

Ce chapitre est consacré à la définition des propriétés physico-chimiques de l'or, les différentes méthodes de préparation des catalyseurs mono et bimétalliques à base d'or, ainsi que les différentes réactions qui utilisent ce type de catalyseurs.

## **I-Généralités**

L'or est le troisième élément du groupe IB du tableau périodique. Le symbole Au vient du latin Aurum<sup>[1]</sup> avec  $Z=79$ , sa configuration électronique est  $4f^{14}5d^{10}6s^1$ .

L'or pur est un métal noble, malléable et ductile, à la fois dense et tendre, conducteur électrique et thermique. De couleur jaune brillant, il ne s'oxyde ni à l'air ni dans l'eau, et préserve tout son éclat ce qui lui a conféré l'essentiel de sa valeur chez toutes les civilisations<sup>[2,3]</sup>.

L'or est assez unique parmi les éléments métalliques. De par sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il a été longtemps considéré comme totalement inactif en catalyse. A partir de la 2<sup>ème</sup> moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, des complexes d'or ont été utilisés comme catalyseurs homogènes. Puis, Haruta et coll<sup>[4]</sup> ont découvert que les nanoparticules d'or supportées sur des oxydes métalliques présentaient des propriétés extraordinaires pour la réaction d'oxydation du CO.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de l'or [1,3,5]

Numéro atomique	79
Masse atomique (g /mole )	196,9665
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Structure cristallographique	CFC
Paramètre de maille (nm)	0,408
Rayon métallique (nm)	0,14420
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	19,32
Température de fusion (K)	1337
Température d'ébullition (K)	3081
Enthalpie de sublimation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	343±11
Première énergie d'ionisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	890
Electronégativité	2,4
E° <sub>Au+/Au0</sub>	1,691

L'état d'oxydation le plus commun de l'or est (0). Cependant, l'or peut former plusieurs complexes, avec un état d'oxydation pouvant varier de (-I) à (+V); Au (I) et Au (III) étant les états les plus rencontrés.

**a) Ion aureux :**

L'ion aureux Au(I) se rencontre avec des ligands doux tels que les thio éthers, les thiolates ou les phosphines tertiaires. Ces composés sont généralement linéaires.

Lors du traitement des sables aurifères par cyanuration, l'or est solubilisé sous forme de complexe dicyano aurate Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, dans le quel se trouve Au(I). Le dicyano aurate de potassium est un sel incolore, soluble dans l'eau et très toxique [2].

Les halogénures d'or comme AuCl forment des chaînes polymères en zig zag, propres à la coordination linéaire de Au (I). La plus part des médicaments à base d'or sont des dérivés de l'ion monovalent Au (I) <sup>[2]</sup>.

L'or à l'état oxydé Au<sup>+1</sup> n'est pas stable et se décompose facilement avec dépôt d'or métallique. Ce phénomène peut expliquer l'auto réduction observée au cours du séchage des catalyseurs <sup>[3]</sup>.

***b) Ion aurique :***

L'ion aurique Au(III) se rencontre par exemple dans la composition du chlorure d'or (III), AuCl<sub>3</sub>. Son dérivé est l'acide chloraurique H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>, qui se forme quand l'or se dissout dans l'eau régale <sup>[2]</sup>. C'est la forme la plus stable des sels d'or et la plus utilisée en catalyse.

***c) Les états d'oxydation les moins communs Au (-I), Au (II) et Au (V) :***

Fondu avec le césium, l'or forme de l'aurure de césium CsAu qui n'est pas un alliage, mais un composé ionique. L'atome d'or Au forme alors un ion négatif mono chargé <sup>[2]</sup>.

Les composés de l'or (II) sont généralement diamagnétiques et présentent des liaisons Au-Au. C'est le cas dans [Au(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> un complexe remarquable de Au(II).

Le penta fluorure d'or est l'unique exemple d'Au(V), l'état d'oxydation le plus élevé de cet élément <sup>[2]</sup>.

***I-1-Production dans le monde***

On estime que depuis la préhistoire, 145 kT d'or ont été extraits de la terre d'après le World Gold Council en 2001. Il ne subsiste que 120 kT, sous forme de lingots, médailles, bijoux, etc., le reste ayant disparu au fil du temps <sup>[6]</sup>. Aujourd'hui, on extrait environ 2,3 kT d'or par an <sup>[6-8]</sup>. Les réserves d'or, qui se chiffrent à environ 100 kT, sont trente fois moins importantes que celles d'argent et non renouvelables du fait de leur origine cosmique.

Les principaux pays producteurs d'or sont l'Afrique du Sud et les États-Unis. D'autres pays comme l'Australie, le Canada, le Japon, la Chine, l'Indonésie, la Russie et les anciennes républiques socialistes, le Ghana ou le Mali produisent également de l'or en plus faible quantité <sup>[2]</sup>.

### ***I-2-Domains d'applications***

L'or a été utilisé dans différents domaines tels que :

L'électronique, où il est très recherché à cause de son inaltérabilité et de sa bonne conductivité électronique et thermique. Il est souvent utilisé dans les circuits imprimés et composants électriques des ordinateurs et téléphones portables.

Il est également utilisé pour opacifier des organes optiques dans le cadre de techniques spatiales, et comme catalyseur dans des piles à combustibles.

Par ailleurs, certains dérivés organiques de l'or, dits « sels d'or » ont été parfois utilisés dans le traitement de certaines infections en rhumatologie (chrysothérapie) <sup>[2]</sup>. La feuille d'or ou d'argent a été utilisée comme enrobage des pilules, notamment les plus amères <sup>[9]</sup>. Plus récemment, des nanoparticules d'or ont été utilisées dans les secteurs de la cosmétique (écrans solaires, désodorisants.....), l'industrie automobile (peintures, lubrifiants.....) <sup>[10]</sup>.

### ***I-3-Applications potentielles des catalyseurs à base d'or***

Les catalyseurs à base d'or sont ou seront dans un avenir proche utilisés dans de nombreuses applications :

- ✚ *Procédés chimiques* : water-Gas Shift (WGS), oxydation sélective, hydrogénation sélective, déshydrogénation.
- ✚ *Génération d'énergie propre*: purification de l'hydrogène, électrocatalyseurs pour piles à combustible.
- ✚ *Contrôle de la pollution automobile*: réduction sélective des NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>) et des Hydrocarbures imbrulés, oxydation du CO à basse température pour diminuer les émissions toxiques des moteurs lors du démarrage à froid.

✚ *Contrôle de la pollution de l'air* : élimination de gaz toxiques et composées organiques volatils en milieu confiné: trains, avions, sous-marins, bureau, hôpitaux...ou encore en désodorisation.

✚ *Incinération de déchets capteurs* : élimination des dioxines, gaz inflammables (hydrocarbures) et toxiques (CO) <sup>[11]</sup>.

## II-Catalyseurs à base d'or

*Définition des nanoparticules*: une nanoparticule est une particule ayant une dimension inférieure à 100 nm <sup>[10]</sup>. Toutefois en catalyse, seules les particules d'or de taille moyenne inférieure à 5 nm ont montré des propriétés catalytiques intéressantes.

La catalyse par l'or a été étudiée dès les années cinquante <sup>[12,13]</sup>. En 1987, Haruta et coll<sup>[4]</sup> ont réussi pour la première fois à préparer des nanoparticules (< 5 nm) supportées sur oxydes métalliques (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et NiO). Ces catalyseurs montrèrent des propriétés catalytiques extraordinaires dans l'oxydation de CO à basse température (jusqu'à -70°C) <sup>[2]</sup>. Les catalyseurs à base d'or sont actifs dans plusieurs réactions telles que l'oxydation de CO <sup>[14]</sup>, l'oxydation préférentielle de CO en présence d'un excès d'oxygène (PROX) <sup>[15]</sup>, la réaction de déplacement du gaz à l'eau (water gaz shift) <sup>[16]</sup>, l'oxydation sélective des hydrocarbures <sup>[17]</sup>, l'hydrogénation sélective des aldéhydes et cétones insaturés et des molécules aromatiques <sup>[18-20]</sup>, la réduction des NOx <sup>[21]</sup>, la combustion des composés organiques volatils <sup>[22]</sup>, ou encore le traitement de l'eau <sup>[23]</sup> et l'oxydation en phase liquide d'aldéhydes, alcools ou sucres <sup>[24-26]</sup>.

Le point crucial pour la fabrication des catalyseurs performants à l'or est l'obtention de nanoparticules très bien dispersées et possédant une taille inférieure à 5 nm. Pour cela, la méthode de préparation est essentielle. Il s'agit de bien maîtriser l'interaction entre l'or et le support qui est influencée par de nombreux paramètres expérimentaux.



### *II-1-Le support*

Le choix du support est un paramètre essentiel selon les spécificités du catalyseur recherché. En ce qui concerne l'oxydation du CO, les supports ont été séparés par Schubert et coll <sup>[27]</sup> en deux types : les supports « actifs » et les supports « inertes »; des oxydes basiques et irréductibles comme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO et SiO<sub>2</sub>, sont peu actifs alors que les oxydes réductibles comme: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO<sub>x</sub>, CeO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub> sont actifs.

Dans le cas des catalyseurs à base d'or, le rôle principal du support est de stabiliser et de disperser les nanoparticules de métal. Pourtant, d'autres effets se produisent à l'interface métal-support c'est-à-dire les interactions entre le métal et le support. Ces dernières peuvent être classées comme interaction faible (WMSI), moyenne (MMSI), ou forte (SMSI) <sup>[28]</sup>.

Les métaux supportés sur les oxydes non réductibles (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ...) et sur carbone ou graphite ont des interactions faibles, sur zéolites ont des interactions moyennes, alors que les métaux supportés sur les oxydes réductibles (surtout TiO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub>) montrent des interactions fortes <sup>[28]</sup>.

Haruta a montré que les catalyseurs à base d'or supportés sur titane possèdent une grande stabilité thermique jusqu'à 300 °C à cause de l'interaction forte entre les particules et le support <sup>[29]</sup>.

#### *II-1-1-Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>*

TiO<sub>2</sub> existe sous trois variétés cristallines: la rutile, l'anatase et la brookite. Dans chaque structure, le titane est en coordinence octaédrique. Dans la structure rutile le titane occupe la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact. Dans l'anatase et la brookite, il occupe la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type cubique à faces centrées d'ions O<sup>2-</sup>. Les octaèdres TiO<sub>6</sub> forment des files liées par arêtes qui se raccordent entre elles par des sommets <sup>[30]</sup>.

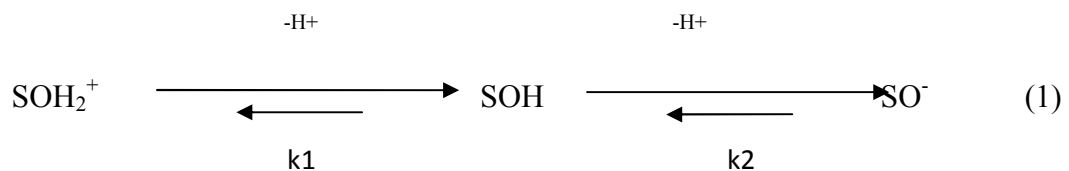
TiO<sub>2</sub> est un produit réfracteur avec une température de fusion T<sub>f</sub> = 1892 °C sous O<sub>2</sub> et 1843°C sous air car il se forme alors un composé déficitaire TiO<sub>1,985</sub>. Son utilisation en tant que pigment est due à son indice de réfraction élevé (n=2,61 à 2,9 pour la variété rutile); il remplace avantageusement ZnO (n=2,0) <sup>[30]</sup>.

Son utilisation industrielle se répartit pour 55% dans les peintures, pour 20% dans l'industrie du papier et pour 25 % dans l'industrie des céramiques, encres et matières plastiques<sup>[30]</sup>.

La demande annuelle en TiO<sub>2</sub> est supérieure à 4 Mt. Pour disposer d'une base colorante blanche on part, soit de la rutile naturelle (impure et colorée par des traces d'autres oxydes) soit du minerai ilménite FeTiO<sub>3</sub>.

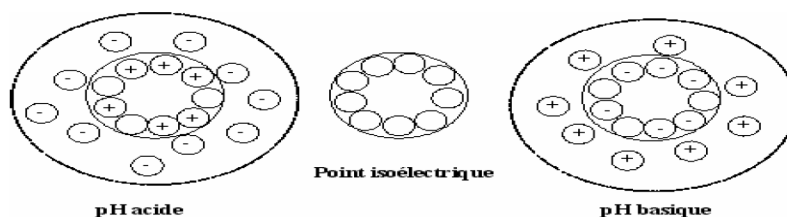
### ***II-1-2-Définition du Point Iso Electrique (PIE ou PCN)***

La surface d'un oxyde minéral « support » est chargée en raison de la dissociation amphotérique des groupes OH selon l'équation :



Où k1 et k2 sont des constantes d'acidité.

- 🚧 Quand le  $\text{pH} = (\text{Pk}_1 + \text{Pk}_2)/2$ , les charges positives compensent les charges négatives ( $[\text{SOH}_2^+] = [\text{SO}^-]$ ), cela représente le point iso électrique du support (PIE) ou point de charge nulle (PCN)<sup>[31]</sup>.
- 🚧 Quand le  $\text{pH} < \text{PIE}$ , la surface est chargée positivement, l'adsorption anionique peut se produire.
- 🚧 Quand le  $\text{pH} > \text{PIE}$ , la surface est chargée négativement, l'adsorption cationique peut se produire.



**Schéma 1** : polarisation de la surface d'un support oxyde en fonction du pH <sup>[32]</sup>

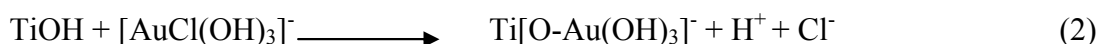
Le Tableau suivant regroupe les valeurs du PCN de quelques oxydes utilisés en catalyse :

**Tableau 2** : valeurs du point Iso Electric PIE et de la surface spécifique de quelques oxydes utilisés en catalyse.

support	Point iso électrique PIE ou PCN	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Référence
CeO <sub>2</sub>	~6,7	240	[32]
δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7-9	200	[32]
TiO <sub>2</sub>	~6	40	[32]
ZrO <sub>2</sub>	~6,7	44	[32]
MgO	12,1-12,7	25	[32]
SiO <sub>2</sub>	1-2	528	[32]
Silice-alumine	1	-	[147]
Oxyde de tungstène	1	-	[148]

Dans le cadre de notre étude, nous utiliserons l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> comme support. Son PIE est autour de 6.

Lorsque le pH est proche du PIE de l'oxyde de titane, la formation d'un complexe de surface est possible <sup>[34,35]</sup> selon l'équation suivante :



Les résultats obtenus par EXAFS montrent que l'or déposé à pH=8 est tétra coordiné et n'a pas de ligands chlorures dans sa sphère de coordination interne, mais uniquement des atomes d'oxygène <sup>[34]</sup>.

### *II-2-Le sel précurseur*

Le choix du sel précurseur est une étape très importante à l'adaptation des performances du catalyseur. Pour cela, il faut tenir compte de certains critères, lors de la sélection des sels précurseurs :

- ✚ Les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque de frittage du métal).
- ✚ Les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme inhibiteurs ou poisons du catalyseur (chlorures, sulfates....).
- ✚ Les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

Pour les catalyseurs à base d'or, plusieurs précurseurs peuvent être utilisés. La sélection du précurseur d'or dépend de la méthode de préparation; par exemple l'imprégnation à sec peut être réalisée avec tous les précurseurs d'or <sup>[3]</sup> mais l'adsorption cationique n'est possible qu'avec des précurseurs donnant lieu en solution à des espèces cationiques (telles que l'éthylène diamine d'or  $(\text{Au}(\text{en})_2)^{3+}$  sur une surface chargée négativement <sup>[34,36-38]</sup>).

Les méthodes d'imprégnation et d'adsorption anionique ne permettent pas d'éliminer efficacement les ions  $\text{Cl}^-$  qui favorisent le frittage des nanoparticules d'or pendant le traitement thermique.

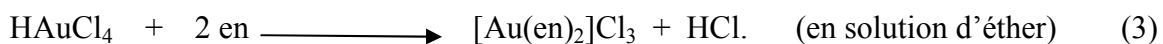
Pour la méthode de dépôt- précipitation (DP, DPA, DPU), le sel précurseur le plus utilisé est l'acide tétra chloro aurique  $\text{HAuCl}_4$  qui ne conduit à aucune perte d'or après un lavage à l'eau.

L'utilisation de son sel de sodium provoque une petite perte d'or, et la perte la plus importante se produit dans le cas de  $\text{NaAuBr}_4$  <sup>[1]</sup>. Par contre, un avantage de l'utilisation de  $\text{NaAuCl}_4$  est la formation de particules bien cristallisées <sup>[1]</sup>.

La plupart des méthodes de préparation utilisent comme précurseur d'or  $\text{HAuCl}_4$  [39,40-43] car il est le moins cher des précurseurs d'or commercialisés et est soluble dans l'eau [33], le N-N-diméthyle acétamide (DMA) [44] et le N-N-diméthyle formamide (DMF) [44,45].

### *Autres sels précurseurs*

$[\text{Au}^{\text{I}}(\text{pPh}_3)]\text{NO}_3$ ,  $(\text{Au}^{\text{I}}(\text{NO}_3)(\text{CN-tBu}))$  et  $\text{Me}_2\text{Au}^{\text{I}}(\text{acac})$  [46,47] sont d'autres sels précurseurs d'or. Ils nécessitent d'être manipulés à l'abri de l'air en milieu anhydre [33]. Il existe également l'acétate d'or  $\text{Au}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$  [48] ou le cyanure d'or  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  [42,49]. Par contre, l'or éthylène diamine  $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$  [42,50] n'est pas commercialisé et doit être préparé par le manipulateur à partir de  $\text{HAuCl}_4$  et d'éthylène diamine [51].



## ***II-3-Méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques d'or supporté***

Il existe plusieurs méthodes de préparation de catalyseurs à base d'or supporté décrites dans la littérature toutes n'aboutissant pas à des nanoparticules d'or (< 5 nm).

### ***II-3-1-Imprégnation***

#### ***a) Imprégnation à humidité naissante***

Dans cette méthode, le support est mis en contact avec une solution du précurseur d'or, dont le volume est égal au volume mouillable du support (volume de liquide qui permet de remplir l'ensemble de la porosité du support) [3].

#### ***b) Imprégnation en excès de solvant (ou imprégnation en phase liquide)***

Cette méthode consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur par suspension du support dans une grande quantité de la solution, qui sera ensuite évaporée et l'échantillon séché puis réduit ou calciné [3].

L'imprégnation en général conduit à des particules sphériques déposées sur la surface du support mais ne permet pas de produire des catalyseurs exempts de chlorures et ayant de petites particules d'or <sup>[33]</sup>.

### ***II-3-2-Adsorption anionique/cationique***

#### ***a) Adsorption cationique***

Dans cette méthode, le support est mis en contact avec la solution du précurseur d'or. Ce dernier est sous forme d'un complexe chargé positivement et peut interagir avec les groupements chargés négativement à la surface du support pour s'adsorber. Dans ce cas, le pH de la solution doit être supérieur au PCN du support. Enfin le solide est séparé, lavé et séché, avant d'être traité thermiquement <sup>[3]</sup>.

La méthode d'adsorption cationique permet d'obtenir de très petites particules (2 nm) mais avec une concentration en or ne dépassant pas 2 %.

#### ***b) Adsorption anionique***

Dans ce cas, le précurseur d'or est sous la forme d'un complexe chargé négativement pouvant interagir avec les groupements chargés positivement à la surface du support. Cette interaction a lieu lorsque le pH de la solution est inférieur au PCN du support. Le solide ainsi formé est séparé, lavé, séché, et traité thermiquement <sup>[3]</sup>.

### ***II-3-3-Dépôt colloïdal (DC)***

Cette méthode consiste à déposer des particules d'or préformées et stabilisées sous forme d'une suspension colloïdale.

La préparation par cette méthode nécessite un agent réducteur pour réduire les particules d'or à l'état métallique en solution et un agent protecteur (stabilisant) qui empêche l'agglomération des particules métalliques c-à-d: conserve les particules métalliques dans l'étape de fixation du métal sur le support.

La taille des nanoparticules d'or obtenue varie selon la nature et la concentration du sel d'or et du stabilisant, le rapport « stabilisant/or » et la nature du support.

Le stabilisant peut être un polymère comme le poly vinyle-pyrrolydone (PVP) [44,45,52-55], le poly vinyle-alcool (PVA) [52-57] ou un hydrocarbure aminé à longue chaîne comme le bromure de cétyle triméthyle ammonium (CTAB) [3], le Citrate [58], le tétra hydroxy méthyle phosphonium chlorure (THPC) [59], le N-Dodécyle-N,N-diméthyle-3-ammonio-1-propane sulfonate (SB) [60], ou le poly (diallyl diméthyle ammonium chlorure) (poly DADMAC) [61].

L'hydrazine [62], le  $\text{LiBH}_4$  [54], le  $\text{NaBH}_4$  [28,62], le DMF [45,62], les polyols comme le glycérol [62], le citrate de magnésium [63,64] ou le tri sodium citrate  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5$  [65] peuvent être utilisés comme agents réducteurs.

Dans la littérature [66], il a été montré que l'utilisation de l'agent protecteur le plus polaire (N-Dodécyle-N,N-diméthyle-3-ammonio-1-propane sulfonate (SB)), aboutit à des particules de 3 nm de taille. Le catalyseur en question a montré une activité importante dans l'oxydation de l'éthylène glycol. En revanche, par comparaison d'activité des catalyseurs Au/C préparés par différentes solutions, les auteurs ont montré que le PVA est le meilleur agent protecteur pour l'oxydation de l'éthylène glycol [66].

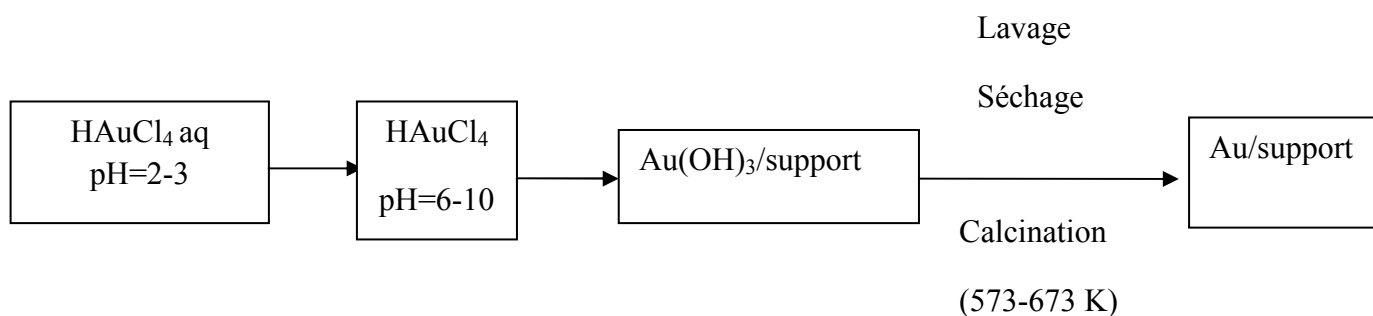
Dans les réactions catalytiques comme l'oxydation des alcools en phase liquide, les catalyseurs à base d'or supportés sur carbone actif sont performants due à leur grande résistance à l'empoisonnement [66].

Dans cette méthode, l'agent protecteur peut être enlevé par attaque avec de l'acide formique ou par un traitement thermique. Dans certains cas, où il peut résister aux conditions de réactions, l'agent protecteur n'est pas éliminé du catalyseur [5].

La méthode colloïdale forme des nano particules plus stables que le dépôt précipitation à l'urée mais cette dernière (DPU) est moins chère. De plus, les catalyseurs qui sont préparés par la méthode colloïdale sont plus stables et résistent mieux à la désactivation que les catalyseurs qui sont préparés par la précipitation [67].

### II-3-4-Dépôt-précipitation classique

Cette méthode a été largement utilisée. Elle a été mise au point par Haruta et coll. [4,68,69] et peut être décrite par le schéma suivant :



**Schéma 2:** étapes principales de préparation des catalyseurs d'or supporté par DP [29].

Une solution aqueuse d'HAuCl<sub>4</sub> est préparée puis son pH est ajusté à une valeur comprise entre 6 et 10 par ajout d'une base (NaOH) avant ou après l'ajout du support à la solution. Le mélange support/précurseur est maintenu sous agitation avec ou sans chauffage de la solution puis le solide est récupéré, lavé à l'eau distillée et séché. Enfin le solide est traité thermiquement pour éliminer les ligands.

La préparation de catalyseurs par DP permet d'obtenir après calcination de petites particules d'or mais l'inconvénient est qu'elle ne permet pas de déposer l'intégralité de l'or dans le cas des catalyseurs à forte teneur (> 1%) [70].



**Tableau 3 :** Caractéristiques de catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> et Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés par DP <sup>[33]</sup>

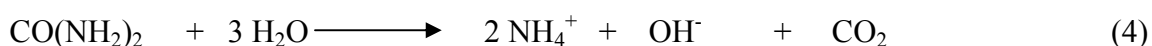
Support	pH de dépôt	Teneur réelle en Au(%)	Température de calcination	Taille moyenne des particules (nm)	Référence
TiO <sub>2</sub>	7-10	0,5 à 3,1	400 °C	3,5 -2,5	[71]
TiO <sub>2</sub>	~8	~1	n.r	2-5	[72]
TiO <sub>2</sub>	7	3,3	300°C	1,4	[70]
TiO <sub>2</sub>	8	1,8	300°C	1,8	[70]
TiO <sub>2</sub>	8	3,1	300°C	1,4	[70]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.r	0,94	200°C	2,4±1,1	[73]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	1,1	350°C	3-5	[74]

n.r : non renseigné.

La DP a également été utilisé pour la préparation de catalyseurs Au/zéolites <sup>[75,76]</sup>.

### ***II-3-5-Dépôt précipitation à l'urée (DPU)***

Cette méthode a été développée par C. Louis et coll <sup>[70]</sup>. Elle dérive du dépôt-précipitation classique à la différence de l'utilisation de l'urée comme base retard à la place de NaOH. En effet, l'urée s'hydrolyse à température supérieure à 60 °C selon la réaction :



Le DPU permet de préparer des catalyseurs sur les mêmes supports que ceux employés par le DP classique, et des tailles de particules d'or équivalentes sont obtenues. De plus, la méthode présente l'avantage de permettre le dépôt de tout le métal introduit lors de la préparation même pour des catalyseurs très chargés en or (7% pds) tout en aboutissant à de petites particules d'or (environ 1,5 nm) <sup>[70]</sup>. ainsi que la facilité de mettre en œuvre. En revanche elle consomme beaucoup d'eau <sup>[33]</sup>.

### ***II-3-6-Dépôt-Précipitation à l'ammoniaque (DPA)***

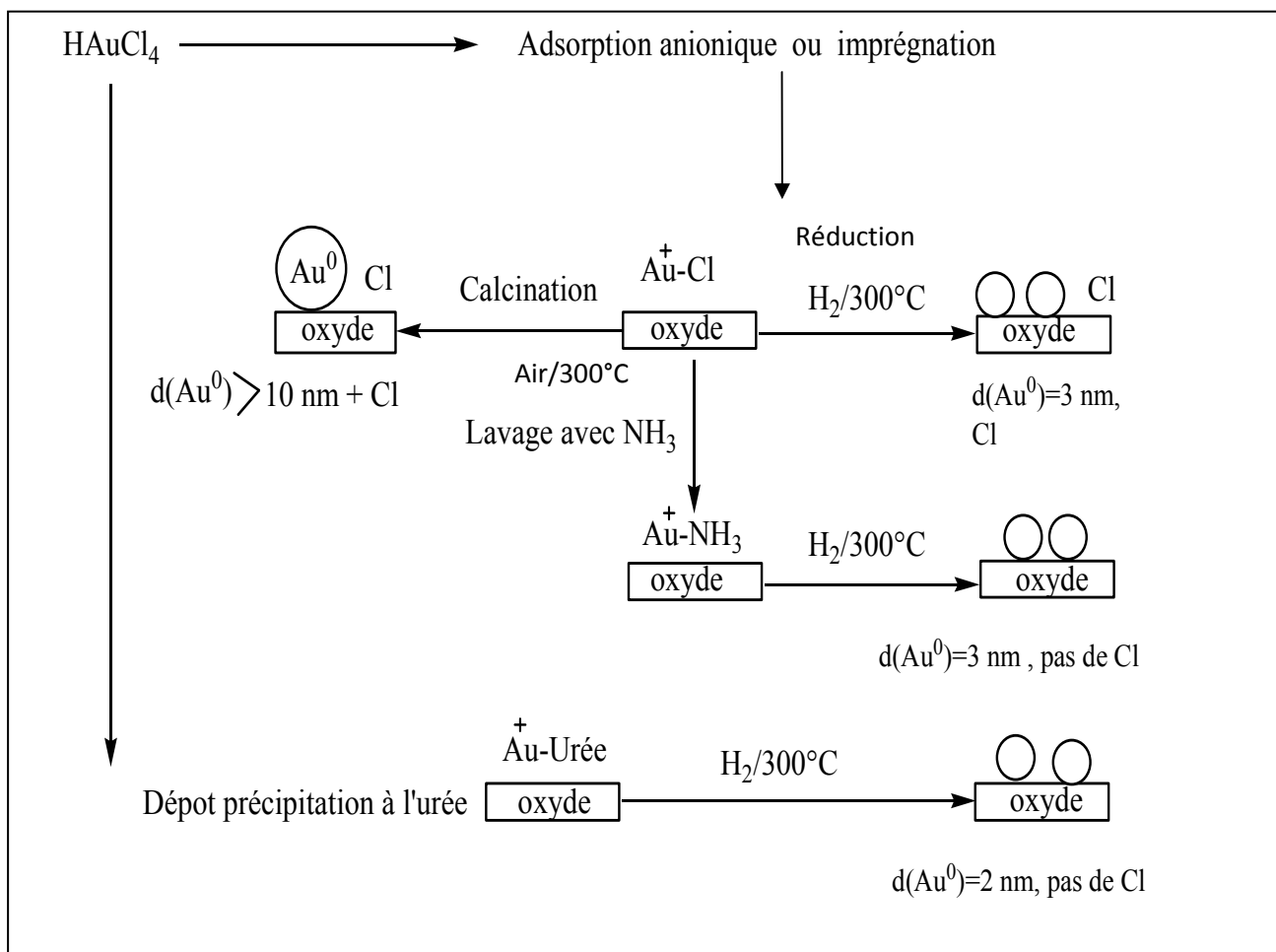
Cette méthode consiste à disperser le support sous agitation vigoureuse dans une solution aqueuse de HAuCl<sub>4</sub>, puis de l'ammoniaque (25 % en poids) est ajouté goutte à

goutte jusqu'à atteindre le pH désiré. Le solide est récupéré par décantation, filtration puis lavé plusieurs fois avec l'eau bidistillée et enfin séché à l'étuve [3].

**II-3-7-Co-précipitation(COP)**

Il s'agit d'une variante du dépôt-précipitation mais qui consiste à faire Co-précipiter le mélange des précurseurs d'or et du support en même temps par l'action d'un agent précipitant. Le précipité est récupéré, ensuite lavé et séché puis traité thermiquement [3].

Par ailleurs la DP et Co-DP conduisent à des nanoparticules hémisphériques attachées très fortement sur le support [77].

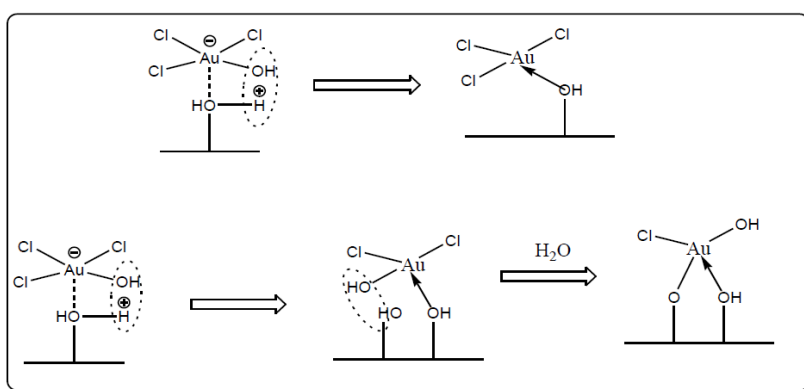


**Schéma 3:** Récapitulatif des principales étapes de préparation des catalyseurs monométalliques d'or [5].

**II-3-8-Mécanisme du dépôt de l'or sur support**

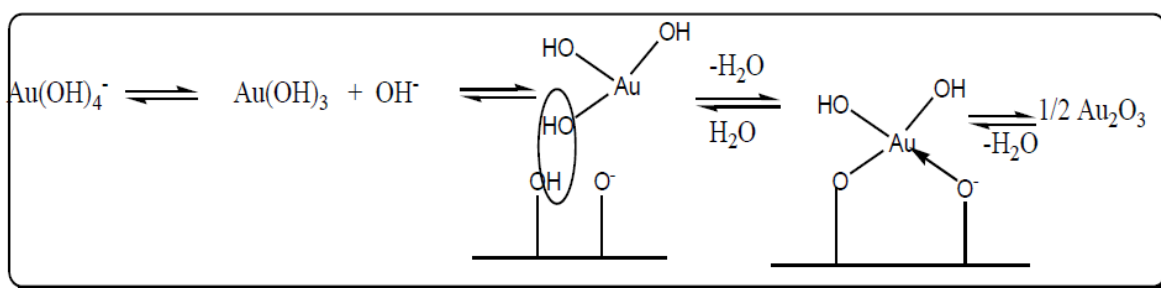
F. Moreau et coll [35,78] ont proposé que le support (TiO<sub>2</sub>) soit chargé positivement (présence des espèces H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> ads) dans un milieu acide (pH < 4,5-6,3). Les espèces d'or en solution sont sous forme de complexe [AuCl<sub>x</sub>(OH)<sub>4-x</sub>]<sup>-</sup> (x=1-4).

Lorsque le pH est entre 2 et 5 l'espèce AuCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O est majoritaire. Cette espèce peut s'attacher à un ou deux centres positifs (schéma 4).



**Schéma 4 :** Adsorption de l'or à la surface de TiO<sub>2</sub> chargé positivement

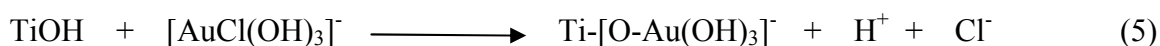
Lorsque le pH est supérieur à 6 (supérieur au PCN de TiO<sub>2</sub>), la surface du support et le précurseur d'or sont chargés négativement. Dans ce cas, il a été proposé que l'adsorption des espèces d'or neutres Au(OH)<sub>3</sub> se fait sur des espèces AuCl(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, préalablement adsorbées à faible pH et appelés sites de nucléation (schéma 5).



**Schéma 5 :** Adsorption de Au(OH)<sub>3</sub> à la surface de TiO<sub>2</sub> chargé négativement

Quand le pH arrive à 10, la solubilité des espèces  $\text{Au}(\text{OH})_3$  augmente et ces dernières repassent en solution sous forme de  $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ . En conséquent, la quantité d'or déposée sur le support diminue.

Quand le pH est voisin du PCN de  $\text{TiO}_2$  (6), la capacité d'adsorption du support est maximale. Par ailleurs, les auteurs ont remarqué qu'en augmentant le temps d'agitation, le pH diminue à cause de la formation d' $\text{HCl}$  au cours du dépôt <sup>[34,78]</sup>.



#### ***II-4-Méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques à base d'or***

L'utilisation de catalyseurs bimétalliques a pour but de créer des particules possédant deux métaux actifs. Un système bimétallique à base d'or peut modifier les chemins réactionnels d'une réaction en vue d'améliorer la sélectivité, l'activité ou la durée de vie du catalyseur <sup>[79]</sup>.

A titre d'exemple, des nanoparticules Au-Pd sur  $\text{TiO}_2$  montrent une activité plus élevée pour l'oxydation du monoxyde de carbone que les catalyseurs monométalliques d'au et de Pd seuls <sup>[80]</sup>. Les catalyseurs bimétalliques Ni-Au/ $\text{SiO}_2$  et Ni-Au/ $\text{TiO}_2$  sont plus actifs et sélectifs dans la réaction d'hydrogénation du 2,4-dichloro phénol <sup>[81]</sup> que leurs homologues monométalliques. En revanche, dans certains cas (plus rares), un phénomène de synergie inverse a été observé où le catalyseur bimétallique est moins actif/sélectif que les catalyseurs parents <sup>[82]</sup>. Ceci dépend bien sur de la réaction à catalyser, de la nature des deux métaux mais également de toutes les interactions métal/métal et métal/support.

En réalité, plusieurs cas de figure peuvent se présenter :

- ✚ les deux métaux ne sont pas en contact au sein d'une même particule: il ya ségrégation des deux métaux.
- ✚ les deux métaux sont en contact au sein de la même particule bimétallique. Dans ce cas, trois structures peuvent se présenter :
  1. Structure de type alliage (les deux métaux sont parfaitement mélangés).

2. Structure de type cœur-coquille, où l'un des deux métaux forme une particule complètement enrobée du second métal.
3. Structure intermédiaire entre les deux précédentes: enrichissement de surface des particules par l'un des deux métaux <sup>[33]</sup>.

### ***II-4-1-Préparations en une seule étape***

#### ***II-4-1-1-Co-imprégnation (Co-IMP)***

Dans cette méthode, le support est mis en contact avec une solution contenant les précurseurs des deux métaux <sup>[83]</sup>.

Des catalyseurs Pt-Au/SiO<sub>2</sub> ont été préparés par cette méthode par plusieurs équipes de recherche <sup>[84-86]</sup> en utilisant H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Toutefois, après réduction thermique, de grosses particules sont obtenues (>20 nm) et une ségrégation des métaux a été observée.

#### ***II-4-1-2- Co-Dépôt précipitation à l'urée (Co-DPU)***

Cette méthode repose sur le même principe que le DPU, à la différence d'utiliser les deux sels précurseurs des métaux en même temps.

Exemple: des catalyseurs Pd-Au et Pt-Au (rapport M/Au = 5/95) sur silice et oxyde de titane ont été préparés par cette méthode. Après calcination à 400°C de petites particules sont obtenues (< 5 nm) et aucune particule monométallique de palladium ou de platine n'a été observée <sup>[87]</sup>. Toutefois des études plus récentes ont montrés, que le dépôt du Pd est très inférieur à la teneur théorique et ont expliqué ce phénomène par la formation d'un complexe Pd-urée soluble dans l'eau qui réduit considérablement la proportion de Pd déposé <sup>[33]</sup>.

#### ***II-4-1-3 Co adsorption cationique***

Des préparations par co-adsorption de cations [Au(en)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> et [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> se sont révélées être intéressantes <sup>[88]</sup> après adsorption sur silice, sans ajustement de pH. De petites particules de type alliage (<5 nm) ont été obtenues après réduction à 350°C. Le

même résultat est obtenu en maintenant le pH à 10. Ce pendant, à pH=7 et après une réduction du catalyseur à 300°C, des particules de types cœur d'or décoré de palladium ont été observées <sup>[89]</sup>.

#### ***II-4-1-4-Adsorption de complexes bimétalliques***

Dans cette méthode, le support est mis en contact avec la solution d'un précurseur bimétallique, comme l'adsorption de complexes organométalliques (Pt<sub>2</sub>Au<sub>4</sub>C-c<sup>t bu</sup>)<sub>8</sub>) sur silice <sup>[84]</sup> qui après oxydation à 250°C afin d'éliminer les ligands, permet d'obtenir un catalyseur ayant des particules bimétalliques homogène et petites (environ 2,5 nm).

#### ***II-4-1-5-Dépôt de colloïdes bimétalliques***

Des particules colloïdales bimétalliques peuvent être générées par réduction « simultanée » des précurseurs des deux métaux. Leur composition peut-être facilement contrôlée, en modifiant les proportions des précurseurs initiaux des deux métaux, et en jouant sur la nature des espèces réductrices et des agents stabilisants <sup>[90]</sup>. Après avoir déposé les colloïdes sur le support, les catalyseurs sont donc généralement calcinés sous air (entre 300°C et 400°C, afin d'éliminer les stabilisants) puis réduits à nouveau sous H<sub>2</sub>.

### ***II-4-2- Préparation en deux étapes***

#### ***II-4-2-1-Méthode redox directe***

Un premier catalyseur monométallique M1/support est préparé. Le second métal M2 est introduit sous forme d'un complexe ayant un potentiel électrochimique plus élevé que M1 qui joue le rôle de réducteur <sup>[82]</sup>.

Exemple : les ions AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> E<sup>0</sup> (AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>/Au = 1,0 V) sont réduits par des particules de Pd<sup>0</sup> supporté, E<sup>0</sup>(PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Pd) = 0,62 V).

De cette manière, des catalyseurs Au-Pd /SiO<sub>2</sub> <sup>[91]</sup> et Au-Pd /C <sup>[92]</sup> ont été préparés.

L'or étant déposé après le palladium, ces catalyseurs présentent le plus souvent une structure cœur Pd-coquille Au ou un enrichissement de surface en Au.

### *II-4-2-2-Méthode redox*

Comme pour la méthode précédente, un catalyseur monométallique M1/support est d'abord préparé. Ensuite, de l'hydrogène est chimisorbé sur les particules M1. Le second métal M2 est réduit par contact avec les atomes H chimisorbés. Dans ce cas, M2 doit avoir un potentiel électrochimique supérieur à celui de l'hydrogène.

Des catalyseurs Au-Pt/SiO<sub>2</sub> <sup>[93]</sup>, Au-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>[94]</sup> et Au-pd/C <sup>[95]</sup> ont ainsi été préparés avec de l'hydrogène adsorbé sur le Pt ou le Pd. Il a été observé que l'or se dépose complètement sur le catalyseur en formant des particules bimétalliques de structure cœur-coquille ou présentant un enrichissement de surface en Au.

## *II-5-Facteurs influençant la formation des nanoparticules d'or*

### *II-5-1-Effet de la méthode de préparation*

La méthode de préparation est un paramètre très important pour la production de nanoparticules de petite taille possédant des performances catalytiques. Selon Ivanova<sup>[1]</sup>, la taille des particules d'or est fonction de la méthode de préparation et pour les catalyseurs obtenus par les méthodes conventionnelles, la taille suit la séquence suivante :

Imprégnation > sol gel > dépôt précipitation à l'urée > dépôt précipitation au carbonate de sodium <sup>[1]</sup>.

En réalité, les choses sont plus complexes que ce simple classement car de très nombreux paramètres influencent la formation des nanoparticules d'or supportées: le pH, la température et le temps de contact, l'agitation, la nature du sel précurseur, le support, .....

### *II-5-2-Effet de la température :*

L'hydrolyse des complexes d'or est influencée par la température de la préparation. Par exemple, (AuCl<sub>4</sub>)<sup>-</sup> formé à 21°C se transforme en (Au(OH)Cl<sub>3</sub>)<sup>-</sup> à 50 °C <sup>[96]</sup>.

***II-5-3- Effet de l'agitation***

Elle influe directement sur la dispersion des particules d'or en solution et par conséquent sur leur dépôt sur le support.

***II-5-4-Effet du temps de contact***

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, mais influe sur la taille des particules d'or formées <sup>[3]</sup>.

***II-5-5- Effet de l'agent précipitant***

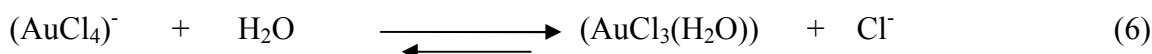
La nature de la base (soude, potasse, ammoniacque, carbonate de sodium ou urée) peut influencer la formation des nanoparticules supportées. Par exemple, l'utilisation du carbonate de sodium diminue le taux de dépôt de l'or à cause de la compétition entre les complexes anioniques de l'or et des ions  $\text{CO}_3^-$  <sup>[97]</sup>.

De plus, l'utilisation de NaOH ne dépose pas l'intégralité de l'or présent en solution sur le support, notamment à forte teneur en Au, ce qui n'est pas le cas avec l'urée <sup>[70]</sup>.

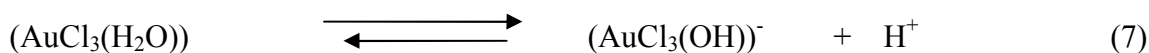
***II-5-6-Effet du pH de dépôt***

Le pH de dépôt est un facteur très important qui influe sur le taux de dépôt de l'or et sur la taille des particules d'or formées comme cela a été décrit par de nombreux auteurs.

Belevantsev et coll <sup>[98]</sup> ont montré que l'acide tétrachloraurique peut être hydrolysé dans un milieu aqueux en donnant différents complexes d'or en fonction de la température et du pH. Comme réaction principale à température ambiante, ils proposent :

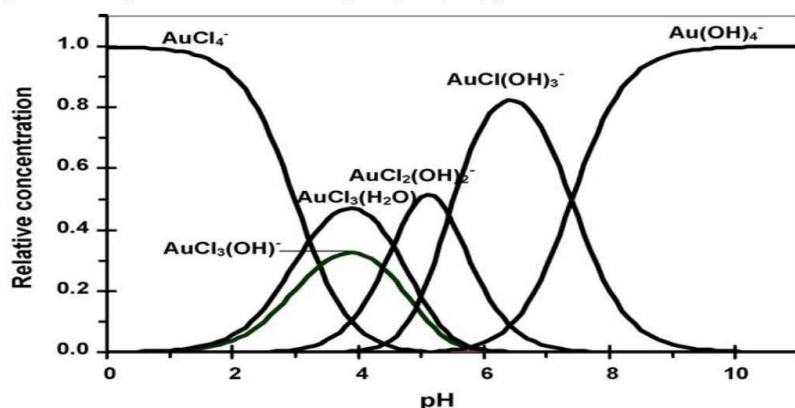
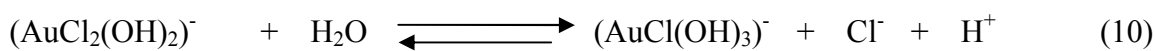
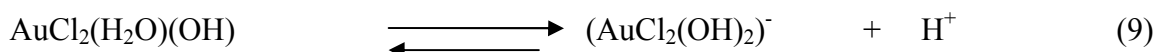
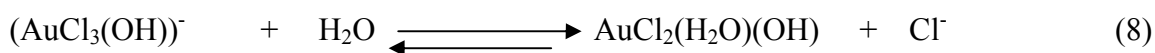


Suivie par une déprotonation du complexe aquo décrite comme l'étape limitant de l'hydrolyse :





Cette étape est favorisée par chauffage. La concentration d'ions  $(\text{AuCl}_4)^-$  diminue avec l'augmentation du pH et différentes espèces hydrolysées sont obtenues:



**Schéma 6** : processus d'hydrolyse du complexe  $[\text{AuCl}_4^-]$  en fonction du pH <sup>[99]</sup>.

Dans ces équilibres les auteurs ont remarqué les phénomènes suivants : remplacement des ions  $\text{Cl}^-$  présents dans le complexe par l'eau (hydrolyse) donnant des espèces neutres, perte d'un proton dans les ions hydrates neutres, hydrolyse par remplacement des  $\text{Cl}^-$  par  $\text{OH}^-$ . Nechayev et Nikolenko<sup>[100]</sup> ont conclu que dans l'intervalle de pH [3-4], l'espèce neutre  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est prédominante. A pH=7, l'espèce  $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$  est probablement dominante et à pH  $\geq 10$ , l'anion  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$  est dominant.

Remarque :

Le vieillissement des solutions d'or à pH fixe et à température ambiante a aussi une influence sur la distribution des espèces, car l'équilibre entre les différentes espèces est atteint lentement <sup>[78,101-103]</sup> notamment à température ambiante.

Le pH optimal de dépôt se trouve entre 7 et 8 et correspond au meilleur compromis entre le taux de dépôt et la taille des particules d'or <sup>[3]</sup>.

***II-5-7-Effet des additifs***

Par exemple, le citrate de magnésium permet de réduire les cations  $\text{Au}^{+3}$  en or métallique  $\text{Au}^0$  [63,64] et empêche le frittage des particules pendant la calcination. Il joue le rôle de stabilisant et de réducteur à la fois [63,104,105].

***II-5-8-Effet du chlore***

Dans les préparations des catalyseurs à base d'or, les précurseurs chlorés comme  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{NaAuCl}_4$  sont largement utilisés. Ce pendant, l'importante quantité de chlore générée par ces précurseurs n'est pas sans effet sur le catalyseur préparé.

En effet, la formation de grosses particules est généralement attribuée dans la littérature à la présence de chlorures, favorisant la mobilité et l'agglomération des espèces d'or lors du traitement thermique [29,48,106]. Ces chlorures restent présents sur le support, même après calcination à  $600^\circ\text{C}$  [107], mais il semble que sous hydrogène, les chlorures soient susceptibles d'être éliminés sous forme d' $\text{HCl}$  [29].

Il paraît important de différencier les chlorures présents à la surface du support des chlorures présents dans la sphère de coordination de l'or. Si la présence de chlorures au sein du complexe de l'or semble être un facteur favorisant le frittage des particules, ce n'est pas nécessairement le cas pour les chlorures en interaction avec la surface du support [33].

Par ailleurs, les ions  $\text{Cl}^-$  sont connus pour être inhibiteurs d'activité catalytique par empoisonnement des sites actifs ou compétition avec les autres réactifs [48].

***II-5-9- Effet du mode de lavage***

Il est décrit que dans toutes les méthodes de préparation comme l'imprégnation ou l'échange anionique utilisant des précurseurs chlorés que la présence d'ions  $\text{Cl}^-$  favoriserait le frittage des particules d'or pendant le traitement thermique [39,102]. Alors qu'un lavage du catalyseur à l'ammoniaque avant le prétraitement permet d'éliminer ces ions chlorures et d'obtenir de petites particules d'or [102,108,109].

***Les différents agents de lavage :***

Plusieurs agents de lavage ont été utilisés pour éliminer les chlorures qui sont fixés avec l'or sur le support.

1) *L'eau froide* : est utilisée pour laver les catalyseurs préparés par DPU ou l'imprégnation suivie de lavage <sup>[33]</sup>.

2) *L'eau chaude*: est utilisée dans la préparation des catalyseurs par DP NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> <sup>[3,33]</sup>.

3) *L'ammoniaque*: l'utilisation de cette solution pose des problèmes, il a été reporté dans la littérature que l'utilisation simultanée de précurseurs d'or et d'ammoniaque peut entraîner la formation de composés à base d'or très instables, le « fluminating gold », complexe d'or et de ligands azotés très instable et explosif <sup>[110-112]</sup>.

**4) *La soude (NaOH) et l'urée (CON<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) :***

Ces bases peuvent être utilisées pour éliminer les chlorures avant le traitement thermique. S. Ivanova a effectué ces lavages sur des catalyseurs à base d'or supporté sur alumine, et a trouvé que l'utilisation de ces bases provoque une énorme perte d'or surtout dans le cas de la soude <sup>[1]</sup>.

Les catalyseurs supportés sur l'oxyde de fer sont utilisés en général pour la réaction de gaz à l'eau ou ils se sont montrés très actifs à basse température <sup>[113-115]</sup>.

**III-Structure des nanoparticules d'or**

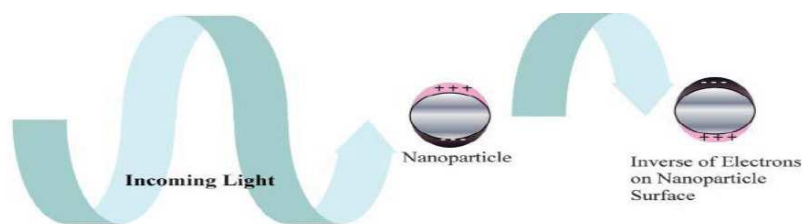
L'apparition d'une bande de résonance plasmon de surface (RPS) vers 550 nm peut expliquer l'état d'oxydation, la forme, la taille et l'environnement de nanoparticules d'or.

***III-1-La bande plasmon***

L'interaction d'une onde électromagnétique avec une nanoparticule excite les électrons libres de la bande de conduction qui se trouvent à la surface de la nanoparticule.

Ces électrons oscillent 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 7), 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'intérieure 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-600 nm) du spectre par l'apparition d'une bande d'adsorption ; la bande plasmon <sup>[116-118]</sup>. Ce phénomène 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 puisse être créé <sup>[119]</sup>.



**Schéma 7:** oscillation des électrons de surface d'une nanoparticule sphérique soumise à un champ électromagnétique <sup>[120]</sup>.

### ***III-2-Relation entre la taille des nanoparticules d'or et 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 (Schéma 8).

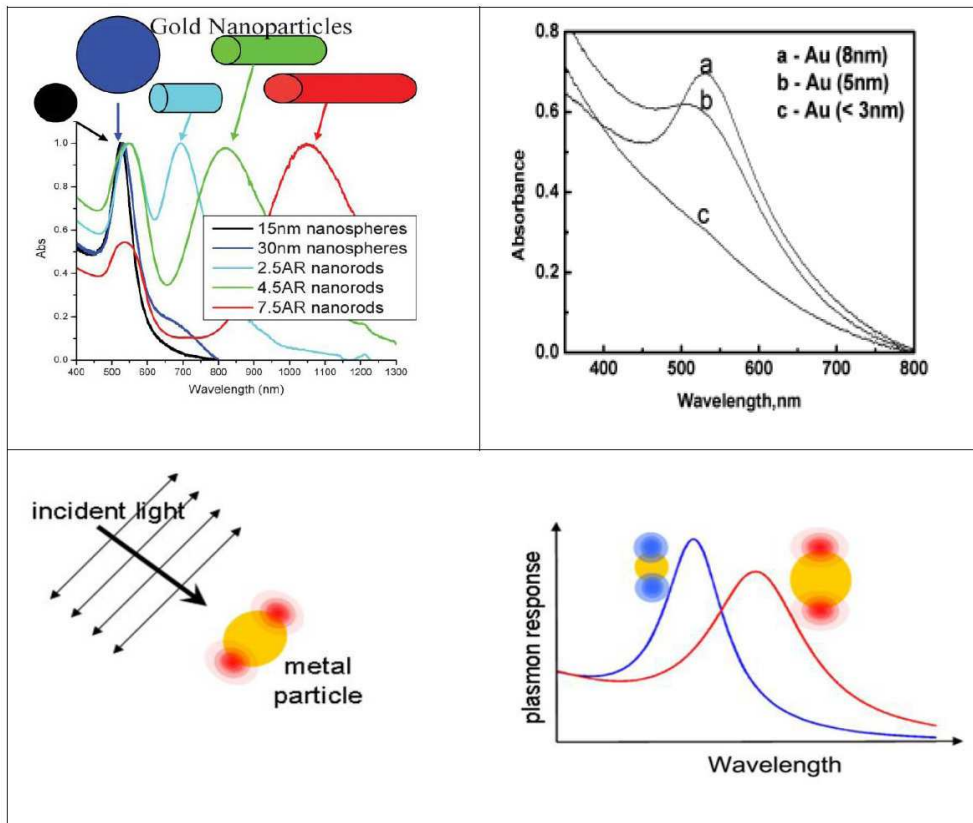
Plus la taille des nanoparticules est petite (avec une limite inférieure de 2nm), plus le maximum de la bande plasmon est déplacée vers le bleu. Vice versa, plus les nanoparticules sont grandes plus le maximum de la bande de résonance plasmon se situe vers le rouge du spectre <sup>[120-125]</sup>. En dessous de 2 nm, on n'observe plus de bande plasmon car la surface est trop faible pour qu'un plasmon puisse apparaître.

### ***III-3-Relation entre la forme des nanoparticules d'or et la bande plasmon***

La largeur de la bande plasmon est liée à la forme des nanoparticules. En effet la diversité de forme engendre autant de résonances qu'il existe de formes; plus la dispersion sera grande au sein de l'échantillon, plus la bande RPS sera large <sup>[119]</sup>.

Suivant la géométrie de la particule, à chaque mode d'oscillation des électrons de surface va correspondre une fréquence de résonance qui va être propre à la géométrie de

la particule. Par conséquent, plus la géométrie des particules sera complexe, plus il y aura de fréquences de résonance qui composent la bande plasmon.



**Schéma 8 :** Influence de la géométrie et la taille des nanoparticules sur la bande de résonance plasmon <sup>[120,124,125]</sup>.

## IV-Applications de l'or en catalyse

Les catalyseurs à base d'or se sont avérés actifs et sélectifs dans un grand nombre de réactions, allant des applications à intérêt environnemental; oxydation de CO, purification de l'hydrogène (PROX, WGS), oxydation des composés organiques volatils (COV) élimination des oxydes d'azotes, ... à des applications de chimie fine comme l'hydrogénation sélective de composés  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturés, l'époxydation du propène ou encore la synthèse d'intermédiaires du nylon.

### IV-1-Hydrogénation sélective de composés $\alpha$ , $\beta$ insaturés

L'hydrogénation sélective de composés  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturés est une réaction de grande importance car ces derniers posent un problème de sélectivité à cause de la présence de deux fonctions (C=C, C=O). Le produit désiré de cette réaction est l'alcool insaturé qui possède un intérêt industriel.

Les alcools insaturés sont largement utilisés dans l'industrie chimique (parfumerie, droguerie....).

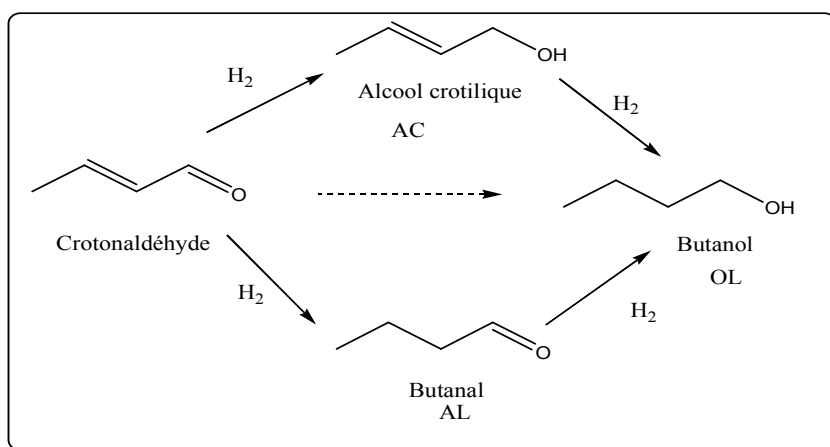


Schéma 9 : hydrogénation sélective du crotonaldéhyde.

L'hydrogénation du crotonaldéhyde a été étudiée sur des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> préparés par la méthode de dépôt-précipitation à l'urée (DPU) <sup>[126]</sup>. La sélectivité en alcool insaturé est voisine de 60-70% pour des conversions inférieures à 50% et sa valeur dépend peu de la taille des particules d'or. En revanche l'activité intrinsèque est très

sensible à la taille des particules et atteint un maximum pour des tailles voisines de 2 nm. Les catalyseurs d'or sous forme de particules de tailles voisines de 2 nm sont également très sélectifs pour la réaction d'hydrogénation du butadiène en 1-butène <sup>[127]</sup>.

### *IV-2-Epoxydation du propène*

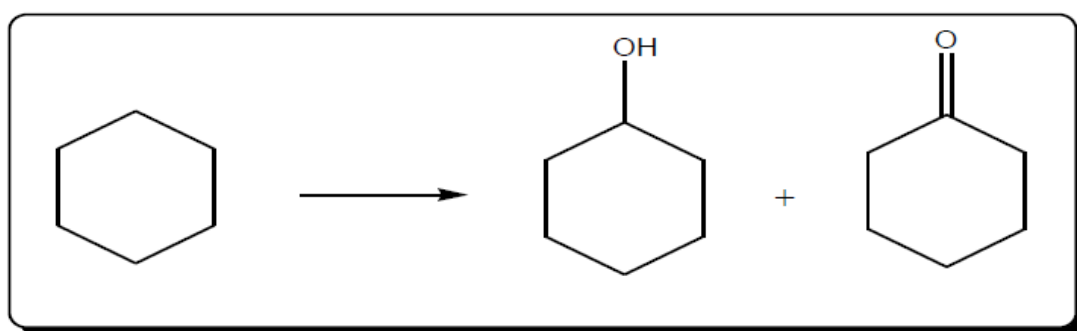
Le but est de pouvoir réaliser cette réaction en une seule étape, au lieu des deux procédés industriels actuels qui de plus produisent des résidus indésirables, chlorés ou organiques.

Le groupe du Pr. Iouis a montré la faisabilité de cette réaction en une étape, avec de l'or supporté sur des titano-silicates et à partir d'un mélange de propène, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> <sup>[111]</sup>.

Le catalyseur bimétallique Au-Ag /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le meilleur candidat pour l'époxydation de l'éthylène <sup>[128]</sup>.

### *IV-3-Production de précurseurs du nylon*

Les catalyseurs à base d'or peuvent être utilisés dans l'oxydation du cyclo hexane en cyclo hexanol et cyclo hexanone (phase liquide) en présence d'oxygène <sup>[129,130]</sup>. Le mélange on-ol obtenu est un intermédiaire clé dans la synthèse du nylon.

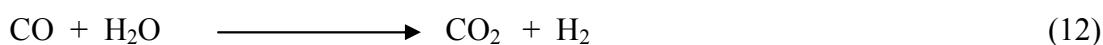


***IV-4-Oxydation sélective en phase liquide***

Le groupe Italien du Pr Prati<sup>[66]</sup> a 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  $\alpha$ -hydroxy (composés d'intérêts pour les industries cosmétique et alimentaire, et pour la chimie des polymères).

***IV-5-Purification de l'hydrogène (élimination du CO dans l'hydrogène)***

La production d'hydrogène à partir de la biomasse conduit presque toujours à la formation de CO qui est un vrai poison pour les électrodes des piles à combustibles. Ce CO doit donc être éliminé à posteriori.

***IV-5-1- Réaction de déplacement du gaz à l'eau (water gaz shift)***

Cette réaction se fait à plus basse température avec des catalyseurs à l'or supporté sur  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (< 200 °C) qu'avec des catalyseurs commerciaux au Ni (600 °C) ou au Cu (300°C).

Les différents supports qui sont utilisés dans la préparation des catalyseurs à base d'or, pour la production du l'hydrogène par WGS sont:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>[113,131,132]</sup>.

***IV-5-2-Réaction d'oxydation préférentielle du CO (PROX)***

Par rapport aux autres métaux nobles, les catalyseurs à l'or supporté sur oxydes ou sur zéolithes permettent d'oxyder à plus basse température et beaucoup plus sélectivement le CO que l'hydrogène.

La comparaison entre les données de FTIR et l'UV-vis a montré que le traitement sous  $\text{H}_2$  ne change pas complètement la contribution des charges ( $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}_n^{+\delta}$ ). Cet état oxydé reste due à la stabilisation de la structure de zéolite et les interactions fortes entre



le support et le métal <sup>[133]</sup>. En effet, les clusters d'or sont responsables de l'oxydation du CO à basse température, alors que les nanoparticules d'or oxydent CO à température plus élevée <sup>[133]</sup>.

#### ***IV-6-Elimination des Composés Organiques Volatils***

Les catalyseurs à base d'or sont actifs dans les réactions de combustion complète telles que la combustion du méthane et des hydrocarbures de la famille des composés organiques volatils (n-hexane, benzène, propan-2-ol, ...). L'or est le plus souvent associé à des oxydes de métaux de transition, eux-mêmes supportés sur des oxydes, tels que : TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>[11]</sup>.

#### ***IV-7-Réduction de NO***

La réduction de NO en N<sub>2</sub> par les hydrocarbures peut être catalysée par l'or. La réaction est plus efficace en présence d'oxygène et d'eau et si l'hydrocarbure est un alcène. Une conversion de 98% de NO a pu être atteinte à 350°C avec du propène et un catalyseur bifonctionnel constitué d'un mélange de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, connu pour catalyser l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>, et de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui catalyse la réduction de NO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> <sup>[11]</sup>.

### **V-Conclusion**

L'intérêt de l'utilisation de catalyseurs d'or supporté dans un grand nombre de réactions d'oxydations, d'hydrogénations et d'époxydations n'est plus à démontrer. Les propriétés catalytiques de l'or sont intimement liées à la taille et à la morphologie des particules d'or qui doivent souvent être inférieures à 5 nm, ce qui nécessite le développement d'un savoir faire en matière de préparation des catalyseurs. Le challenge est de mettre au point des méthodes simples, reproductibles et peu coûteuses pour les applications industrielles.

---

**CHAPITRE II :**  
**PARTIE EXPERIMENTALE**

---

Ce chapitre permettra de présenter les différents matériaux utilisés lors de ce travail, de détailler les modes opératoires pour les différentes synthèses et enfin de donner un aperçu sur les techniques de caractérisation physico-chimiques employées.

## **II-1-Produits utilisés**

### ***II-1-1-Précurseurs métalliques***

Le précurseur d'or utilisé est l'acide tétrachloroaurique tri hydraté  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , fourni par « SIGMA ALDRICHE ». Il se présente sous forme de cristaux oranges, très hygroscopiques, corrosifs car très acides et réputés sensibles à la lumière. La manipulation de ce composé est réalisée à l'aide d'outils en verre.

Dès ouverture du flacon, le précurseur solide est mis en solution aqueuse (solution mère) de concentration égale à 10 g/l. Cette précaution évite de manipuler le solide hygroscopique et d'éviter les erreurs lors de la pesée. De plus, la solution mère est conservée dans un flacon recouvert de film aluminium à l'abri de la lumière.

Le précurseur de cuivre est le nitrate de cuivre (II) tri hydraté:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , fourni par « BIOCHEM ». Il se présente sous forme de cristaux bleus, hygroscopiques. Il est également utilisé sous forme de solution aqueuse de concentration égale à 10 g/l.

### ***II-1-2-L'oxyde support***

L'oxyde de titane (IV)  $\text{TiO}_2$  est fourni par « SIGMA ALDRICH ». C'est un solide blanc finement divisé et constitué uniquement de l'anatase.

### ***II-1-3-Autres produits***

L'urée,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , est fournie par « BIOCHEM », c'est un solide blanc de 99,0 % pureté.

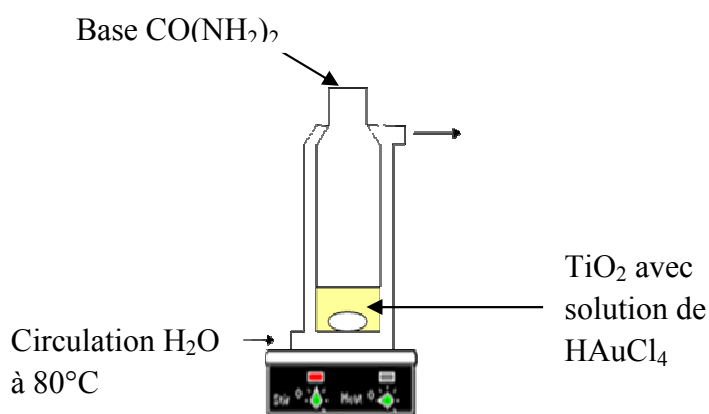
Le tétra hydro borate de sodium  $\text{NaBH}_4$  utilisé dans les testes qualitatifs est fourni par Riedel-de Haen. C'est un solide blanc de 95% de pureté. Ce composé réagit immédiatement avec l'eau en libérant du  $\text{H}_2$  gazeux, Il est donc toujours utilisé sous forme solide.

Le nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  utilisé dans les tests qualitatifs est fourni par FLUKA. C'est un solide blanc de pureté  $\geq 99\%$ .

## II-2-Préparation des catalyseurs à base d'or

### II-2-1- Préparation des catalyseurs monométalliques d'or

Les catalyseurs monométalliques d'or sont préparés par dépôt-précipitation à l'urée (DPU). La synthèse est réalisée sur le montage illustré en schéma 1 :



*Schéma 1* : préparation des catalyseurs par DPU.

La synthèse des catalyseurs par Dépôt-Précipitation à l'urée se fait dans un réacteur à double proies permettant une circulation continue de l'eau thermostatée à  $80^\circ\text{C}$  tout autour du réacteur. En effet, une température stable et homogène tout au long de la synthèse est indispensable pour espérer former des nanoparticules d'or.

A titre d'exemple, voici les étapes de synthèse de 2 g de catalyseur à 1% pds d'or :

✚ dans un réacteur double proies contenant 50 ml d'eau bidistillée, sont introduits 1,98 g de  $\text{TiO}_2$ . Une forte agitation magnétique est assurée pendant 30 minutes afin de bien disperser le solide dans l'eau.

✚ 150 ml d'eau bidistillée sont ensuite rajoutés dans le réacteur et la température de circulation d'eau est fixée à 80 °C.

✚ une fois la température stabilisée à 80°C, 4ml de la solution mère de  $\text{HAuCl}_4$  (concentration 10 g /L) sont introduits dans le réacteur.

✚ 5 minutes après, 0,6 g d'urée sont ajoutées.

✚ après 16 h, le solide est récupéré par centrifugation, lavé par l'eau bidistillée (4fois) puis séché à 100 °C dans l'étuve pendant 24 h.

#### ***Les tests d' $\text{AgNO}_3$ et $\text{NaBH}_4$ :***

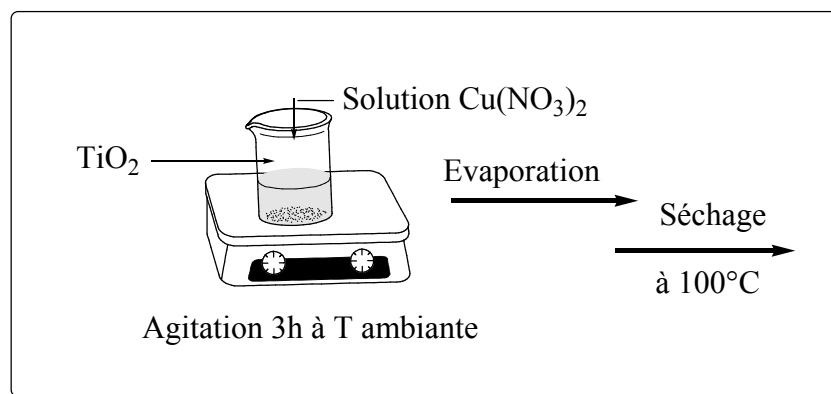
Les filtrats récupérés dans l'étape de centrifugation et les solutions de lavage sont testés avec  $\text{AgNO}_3$  pour vérifier la présence des chlorures. Ce test a montré dans tous les cas un changement de couleur blanc vers le noir dans le filtrat et les solutions de lavage (lavage1 à lavage4), mais le dernier test est négatif (la solution reste transparente).

Le deuxième test a été réalisé pour vérifier les pertes en or, en utilisant un agent réducteur  $\text{NaBH}_4$ , ce dernier réduit instantanément l'or de son état oxydé  $\text{Au}^{+3}$  (le précurseur en solution de couleur jaune) à l'état réduit ( $\text{Au}_0$ ) de couleur rose à violette selon sa concentration .

Ces tests réalisés sur le filtrat et les solutions de lavage ont montré que les pertes en or sont négligeables.

### II-2-2-Préparation des catalyseurs monométalliques de cuivre

Les catalyseurs monométalliques de cuivre sont préparés par imprégnation. La synthèse est schématisée comme suit :



*Schéma 2* : préparation des catalyseurs Cu/TiO<sub>2</sub> par imprégnation.

A titre d'exemple, voici les étapes de la synthèse de 3 g de catalyseur 1% pds Cu/TiO<sub>2</sub> :

- ✚ 2,97 g du support sont introduits dans un bécher avec 7,6 ml de la solution mère Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10 g/l) .
- ✚ Le mélange est maintenu sous agitation pendant 3 heures, à T ambiante.
- ✚ L'excès d'eau est évaporé (sur une plaque chauffante à environ 50°C) .
- ✚ Après 30 minutes, le solide est séché dans l'étuve à 100 °C pendant 24 heures.

### II-2-3-Préparation des catalyseurs bimétalliques Au-Cu/TiO<sub>2</sub>

#### II-2-3-1-Synthèse en une seule étape

Cette synthèse se fait par Co-dépôt précipitation. Elle est réalisée dans le montage décrit dans le schéma 1.

A titre d'exemple, voici les étapes de la synthèse de 2 g de catalyseur 1%Au-1%Cu/TiO<sub>2</sub> :

✚ Dans un réacteur double proies contenant 50 ml d'eau bidistillé, sont introduits 1,98 g de TiO<sub>2</sub>. Une forte agitation magnétique est assurée pendant 30 minutes pour bien disperser le solide dans l'eau.

✚ 150ml d'eau bidistillée sont rajoutés dans le réacteur et la température de circulation d'eau est fixée à 80 °C.

✚ Une fois la température stabilisée à 80°C, 4 ml de la solution mère de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> (concentration 10 g/l) et 7,6 ml de la solution mère de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (concentration 10 g/l) sont introduits dans le réacteur.

✚ 5 minutes après, 1,2 g d'urée sont ajoutés.

✚ Après 16 h, le solide est récupéré par centrifugation, lavé par l'eau bidistillée (4fois), puis séché à 100 °C dans l'étuve pendant 24 h .

### **II-2-3-2-Synthèse en deux étapes**

Dans cette méthode, un catalyseur monométallique Au/TiO<sub>2</sub> est préparé dans un premier temps selon la méthode décrite en II-2-1. Le cuivre est ajouté en deuxième étape par imprégnation.

Pour préparer 2 g de catalyseur 1%Au-1%Cu /TiO<sub>2</sub> par cette méthode on suit les étapes suivantes :

✚ Dans un bécher contenant 28 ml d'eau bidistillée, sont introduits 2 g du catalyseur monométallique 1%Au /TiO<sub>2</sub> .

✚ 0,08 g du nitrate de cuivre est rajouté dans le bécher.

✚ Le mélange est maintenu sous agitation pendant 4 h à T ambiante.

✚ L'excès d'eau est évaporé (sur une plaque chauffante à environ 50°C)

✚ Après 30 minutes, le solide est séché dans l'étuve à 100 °C pendant 24 h.

### II-3-traitements thermiques

Les catalyseurs 1%Au/TiO<sub>2</sub>, 1%Au-1%Cu /TiO<sub>2</sub> (Co-DPU), 1%Au-1%Cu/TiO<sub>2</sub> (imprégnation) ont subi un séchage dans l'étuve à 100 °C pendant 24 h, puis une réduction à 300 °C sous H<sub>2</sub> pendant 4 h. Le catalyseur de 2% pds en or a subi un séchage à 100 °C dans l'étuve pendant 24 h. en suite un réduction sous H<sub>2</sub> à différentes températures (200, 300, 400 et 500°C) pendant 4 h.

Concernant le catalyseur mono métallique à base de cuivre: il a subi un séchage à 100 °C, après une calcination sous air à 300 °C (1,5 °C/ 1 min) pendant 4 h avant d'être réduit à 300 °C sous H<sub>2</sub> pendant 4 h.

#### *1/ Théorie :*

Le solide obtenu à la suite de la synthèse (après l'étape du séchage) ne peut être considéré comme un catalyseur métallique du fait de l'existence du complexe de métal déposé sur le support. Ce matériau doit donc subir divers traitements thermiques d'activation afin d'ajuster ces propriétés physiques et chimiques (texture, morphologie ...). La température du traitement thermique doit être toujours supérieure ou égale à la température de la réaction afin d'éviter que le catalyseur ne subisse des modifications texturales ou structurales ultérieures.

#### *La calcination :*

C'est une étape qui a pour but la rupture de la liaison métal-ligand du complexe métallique déposé sur le support et le transformer en oxyde métallique stable, facilement réductible, elle se fait sous air ou avec un débit N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (80/20 %) à une température donnée.

#### *La réduction :*

Comme son nom l'indique, elle permet la réduction du métal à l'état 0. C'est une étape indispensable dans la préparation des catalyseurs que ce soit à l'échelle laboratoire ou industrielle. Elle dépend essentiellement des conditions opératoires (le débit d'hydrogène, la température, la texture, la granulométrie du catalyseur.....).



### 2/ Dispositif expérimental :

Le montage utilisé pour le traitement thermique des catalyseurs est représenté sur la figure 3.

Le montage est constitué d'un four tubulaire vertical contrôlé par un programmeur de température. Le catalyseur est placé sur un fritté dans un réacteur en pyrex. Le réacteur est positionné de telle sorte que le catalyseur soit au centre du four. Le débit des gaz utilisés ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ) est réglé en utilisant des vannes manuelles, puis mesurés à la sortie du réacteur à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon.

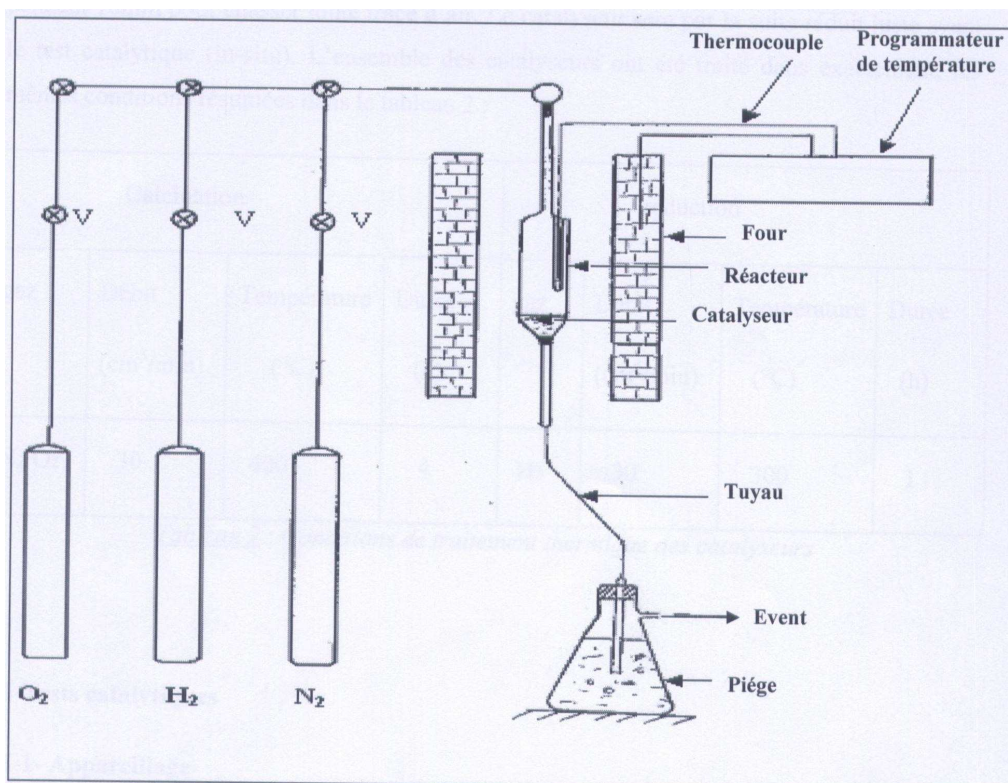


Figure 3 : Montage du traitement thermique

### *3/ Mode opératoire :*

Une quantité du catalyseur est introduite sur le fritté du réacteur et ce dernier est placé dans un four tubulaire. Le réacteur est purgé par l'azote à la température ambiante pendant 15 minutes, puis le mélange N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (80 /20%) avec un débit de 1cm<sup>3</sup>/s est envoyé sur le catalyseur. Le four est chauffé progressivement jusqu'à la température de calcination voulue, après 4 heures de calcination, le réacteur est refroidi sous les mêmes conditions jusqu'à la température ambiante.

Ensuite le système est purgé à l'azote une autre fois pour éliminer toutes les traces d'air avant d'effectuer la réduction sous hydrogène dans les mêmes conditions opératoires.

## **II-4-Techniques de caractérisation**

Quatre méthodes de caractérisation ont été utilisées lors de ce travail; la spectroscopie Ultra violet-visible (UV-Vis) en réflexion diffuse, la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie (MEB-EDX) et l'analyse élémentaire (analyse chimique par fluorescence X).

### *II-4-1-Spectroscopie ultra violet-visible en réflexion diffuse*

L'absorption dans les régions du visible et de l'ultra violet est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs.

Cette méthode de caractérisation permet de :

- ✚ déterminer la nature et l'état d'oxydation des espèces présentes dans les catalyseurs monométalliques et bimétalliques.

- ✚ Avoir une indication sur la forme des nanoparticules d'or supportés et étudier l'effet de l'ajout du second métal.

**1) Théorie :**

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

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

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

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

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

$$\mathbf{E_{totale}=E_{translation}+E_{rotation}+E_{vibration}+E_{electronique}} \quad (3)$$

De par les valeurs mises en jeu, les niveaux d'énergie électronique se situent dans la partie UV-Visible du spectre électromagnétique. Pour cette raison, la spectroscopie électronique est appelée Spectroscopie UV-Visible; elle correspond aux changements dans la répartition des électrons de valence (les électrons moins liés) et ces sauts entre divers orbitales moléculaires; elle ne concerne pas les électrons des couches internes trop fortement liés et pour lesquelles des énergies très grandes sont nécessaires pour provoquer un changement dans leur répartition <sup>[1]</sup>.

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

Les transitions **d-d** se rencontrent dans le cas des ions des métaux de transition.

Les transferts de charge impliquent un transfert d'électrons d'une orbitale occupée à une orbitale non occupée.

Les transitions  $\pi\text{-}\pi^*$  et  $n\text{-}\pi^*$  impliquent les sauts d'électrons  $\pi$  ou d'électrons orbitales moléculaires des molécules organiques.

**2) Appareillage et modes opératoires :**

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



**Figure 2:** Spectrophotomètre Ultraviolet-visible

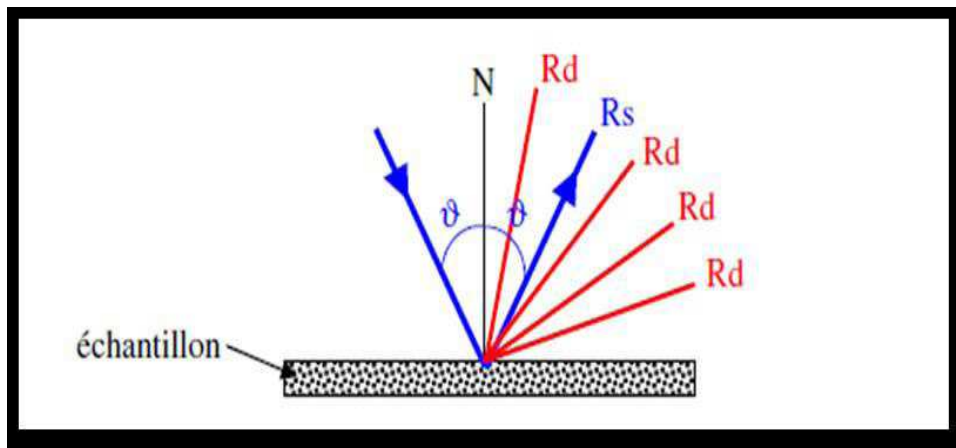


**Figure3 :** Mante religieuse servant aux mesures UV-Vis des solides

a) Réflexion diffuse :

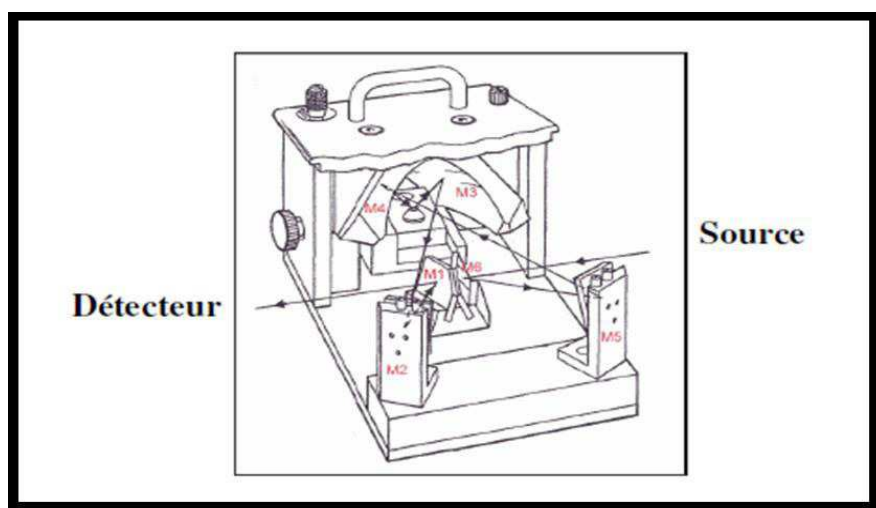
La réflexion diffuse sert à la mesure des spectres de réflexion diffuse pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes (car position horizontale du porte échantillon).

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



**Figure4** : les deux composantes de réflexion : spéculaire ( $R_s$ ) et diffuse ( $R_d$ )

La lumière est projetée sur l'échantillon en position horizontale, la lumière réfléchie est collectée pour 20% de la surface (chemin optique de la mante religieuse) de la sphère par 2 larges miroirs hémisphériques positionnés au-dessus. Nous utilisons une mante religieuse pour cette mesure (fig 3).



**Figure 5:** Schéma du système utilisant la réflexion diffuse.

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

Comme référence nous avons utilisé  $\text{BaSO}_4$ . Il réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de  $i$  arrivant au détecteur. Le pourcentage de réflexion de l'échantillon est comparé à celui du composé standard, blanc dans un grand domaine de longueur.

Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre « lambda 800 UV/VIS spectromètre » entre 200 et 800 nm avec un temps d'intégration de 0,96 s, une vitesse de balayage de 60 nm/min et une fente de 2 nm <sup>[5]</sup>.

#### b) Transmission :

C'est la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorption, à une longueur d'onde et concentration  $C$  des molécules qui absorbent. Si l'intensité du rayonnement à la longueur d'onde, ayant traversée de la cellule est  $I^0$ , l'intensité après traversée de la cellule <sup>[134]</sup>, sera  $I$  par la relation :

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

Ou encore  $A_{\lambda} = \log_{10} I_{0\lambda} / I_{\lambda} = \xi_{\lambda} l c$

avec A : Absorbance du milieu à la longueur d'onde  $\lambda$ , exprimée en nm dans l'UV-Vis,






$\xi$  : Coefficient spécifique d'absorption molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

L : Trajet optique de la cellule en cm .

C concentration en  $mol \cdot L^{-1}$  des molécules qui absorbent à la longueur d'onde  $\lambda$ .

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

### *2/Mode opératoire :*

-  Tout d'abord, l'appareille et l'échantillon doivent être conditionnés
-  BaSO<sub>4</sub> est utilisé comme référence
-  Faire l'étalonnage
-  La poudre est broyée et introduite dans le porte-objet à l'aide d'une spatule
-  Le porte-objet est placé dans la Mante religieuse.

### ***II-4-2- Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec l'EDX***

La Microscopie Electronique à Balayage est utilisée pour obtenir des images et déterminer la morphologie externe des solides.

La Spectrométrie à Dispersion d'énergie (EDX) permet une analyse quantitative des éléments chimiques. Elle a été utilisée pour vérifier les teneurs réelles en métal déposé sur chacun des catalyseurs.

#### ***1/ Théorie :***

La Microscopie Electronique à Balayage est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs, basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisés, d'énergie comprise entre 0,5 et 35 kV.

Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons secondaires, électrons rétro diffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéités de composition élémentaire et locales respectivement). Cette technique nous fournit des renseignements sur la morphologie externe des particules constituant les poudres de matériaux. Dans le cas de matériaux macroporeux, on peut ainsi observer la macro porosité des particules synthétisées. De plus, l'aspect extérieur des particules donne des indications sur la présence d'éventuelles phases cristallines <sup>[135]</sup>.

#### ***2/ Mode opératoire :***

- ✚ Avant observation, les échantillons doivent être conditionnés.
- ✚ La poudre, finement broyée est mise sur porte-échantillon à l'aide de colles.
- ✚ Le porte-échantillon est introduit dans l'appareil via un sas de pression



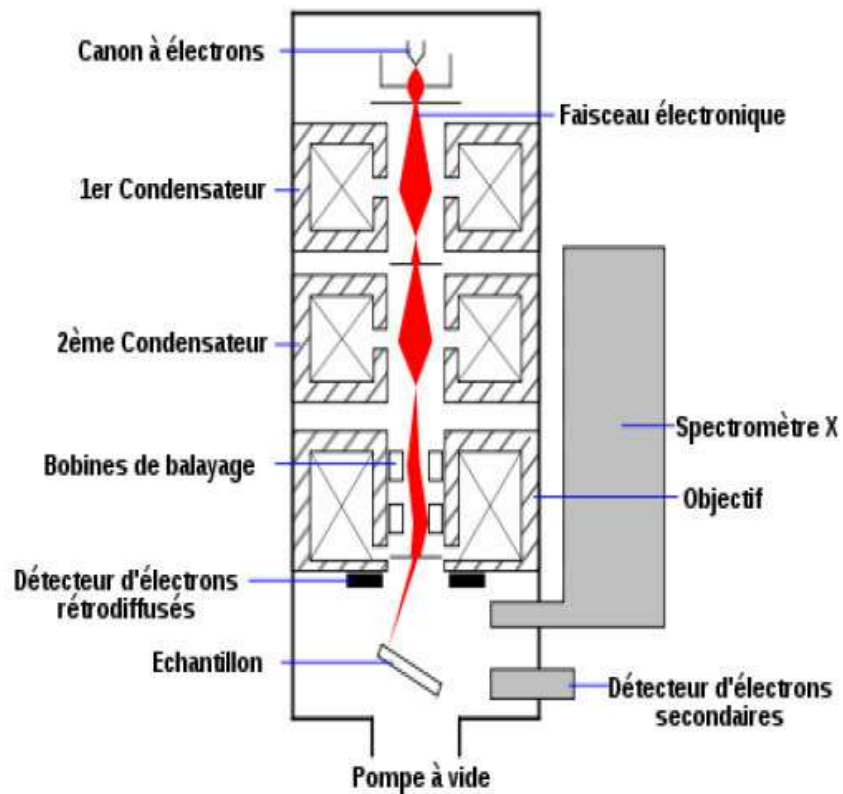


Figure 6 : microscopie électronique a balayage :<sup>[136]</sup>

Les micrographies par Microscopie Electronique à Balayage ont été réalisées grâce à un appareil HITACHI TM-1000.

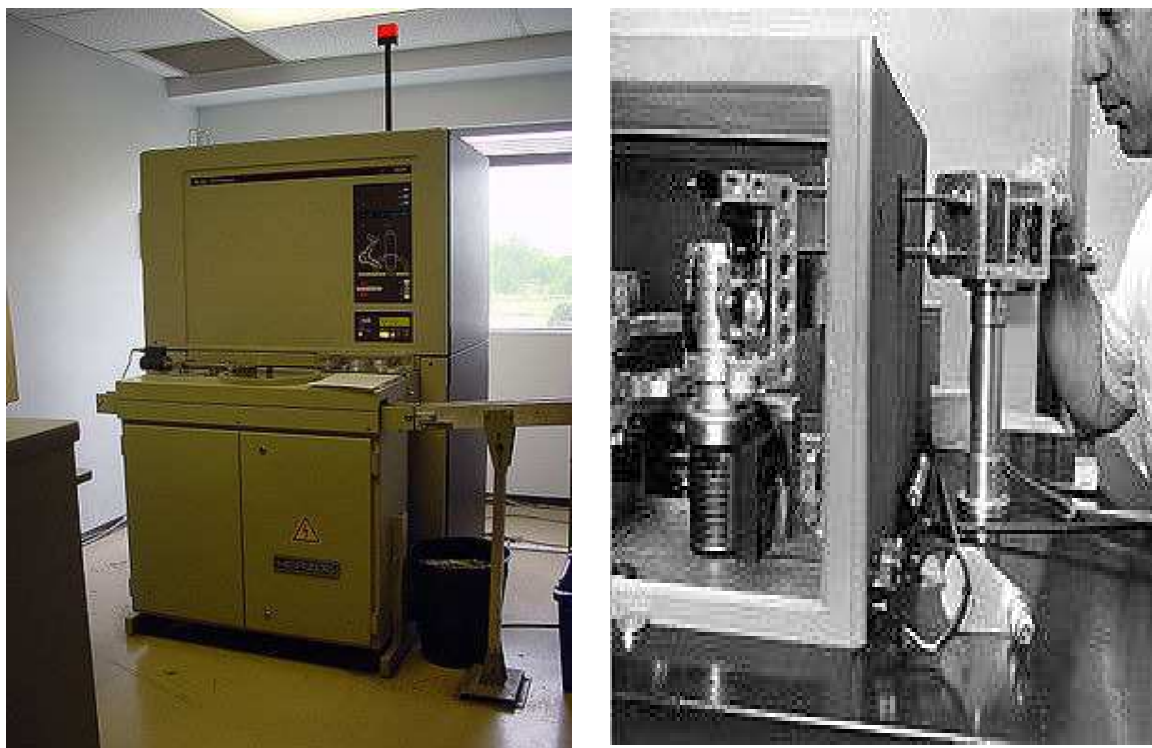
### II-4-3-Analyse élémentaire

Cette méthode de caractérisation permet de quantifier les différents éléments présents dans le solide. Ainsi, la teneur réelle en phase active (Au, Cu) et la concentration résiduelle en chlore.

L'appareil utilisé est un Spectrophotomètre de Fluorescence X de marque XEPOS. Il utilise un tube X à anticathode de Pd d'une puissance de 50 W. En raison de

la puissance du tube, les éléments au-delà du Cs sont détectés via les transitions de type  $L\alpha$ .

Sur le trajet entre la source et l'échantillon est positionné un passeur de 8 cibles dites soit de polarisation, soit secondaires. Ces cibles permettent d'augmenter le rapport signal/bruit et d'optimiser la détection des éléments.




*Figure7* : Spectrophotomètre de fluorescence X (Philips PW1606) à manutention automatique d'échantillons<sup>[137]</sup>.

Cette analyse chimique a été réalisée sur un Spectrophotomètre XEPOS au Laboratoire de Réactivité de Surface à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.

#### ***II-4-4- Microscopie électronique à transmission(MET)***

La Microscopie Electronique 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 [3].

 Cette méthode est utilisée pour déterminer la taille moyenne des particules métalliques et estimer la dispersion du métal.

##### ***1/ Théorie :***

Cette méthode de caractérisation permet d'observer directement les catalyseurs à l'échelle nanométrique et renseigne sur la forme et la répartition des particules métalliques à la surface du support.

Il est également possible d'estimer la distribution de taille des particules métalliques et d'apprécier l'homogénéité ou l'hétérogénéité de l'échantillon.

La taille moyenne des particules métalliques peut être estimée, après mesure d'un grand nombre de particules, par traçage des histogrammes de répartition en taille des ces particules.

La relation suivante :  $d_{\text{moy}} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$  permet de calculer le diamètre moyen des particules d'or.

Où:  $n_i$  est le nombre de particules  $i$  de diamètre  $d_i$  [5].

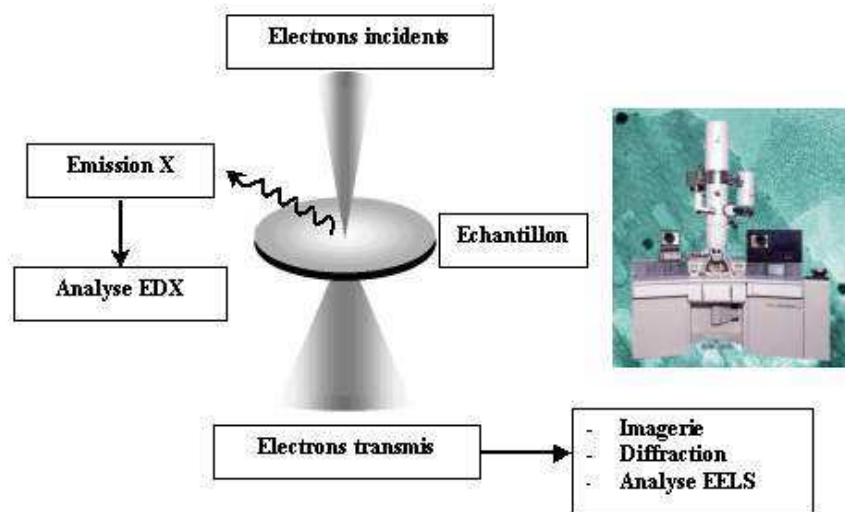


Figure 8 : Principe de la Microscopie Electronique à Transmission (MET) [3]



Figure 9 : Microscope électronique à transmission (MET) [5]

### 2 / Mode opératoire :

- ✚ Avant observation, les échantillons doivent être conditionnés.
- ✚ La poudre est broyée finement 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-échantillon en cuivre préalablement recouverte d'un film de carbone.

✚ Ensuite la grille est placée sous une lampe infrarouge pour évaporer l'éthanol [3].

✚ Le porte-échantillon est enfin introduit dans le microscope à travers un sas de pression

Cette étude a été réalisée à l'aide d'un microscope JOELJEM-100CXII avec une résolution de 0,3 nm à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.

---

# **CHAPITRE III :**

# **RESULTATS**

---

### Introduction

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par les techniques suivantes :

- ✚ Analyse chimique par Fluorescence X
- ✚ Microscopie Electronique à Balayage couplée avec la Spectrométrie à Dispersion d'Energie (MEB-EDX)
- ✚ Microscopie Electronique à Transmission (MET)
- ✚ Spectroscopie Ultra Violet-Visible en Réflexion Diffuse (UV-VIS en RD)

Par souci de simplification, nous avons attribué à chaque catalyseur un code, comme suit :

**Tableau 1:** Identification des catalyseurs

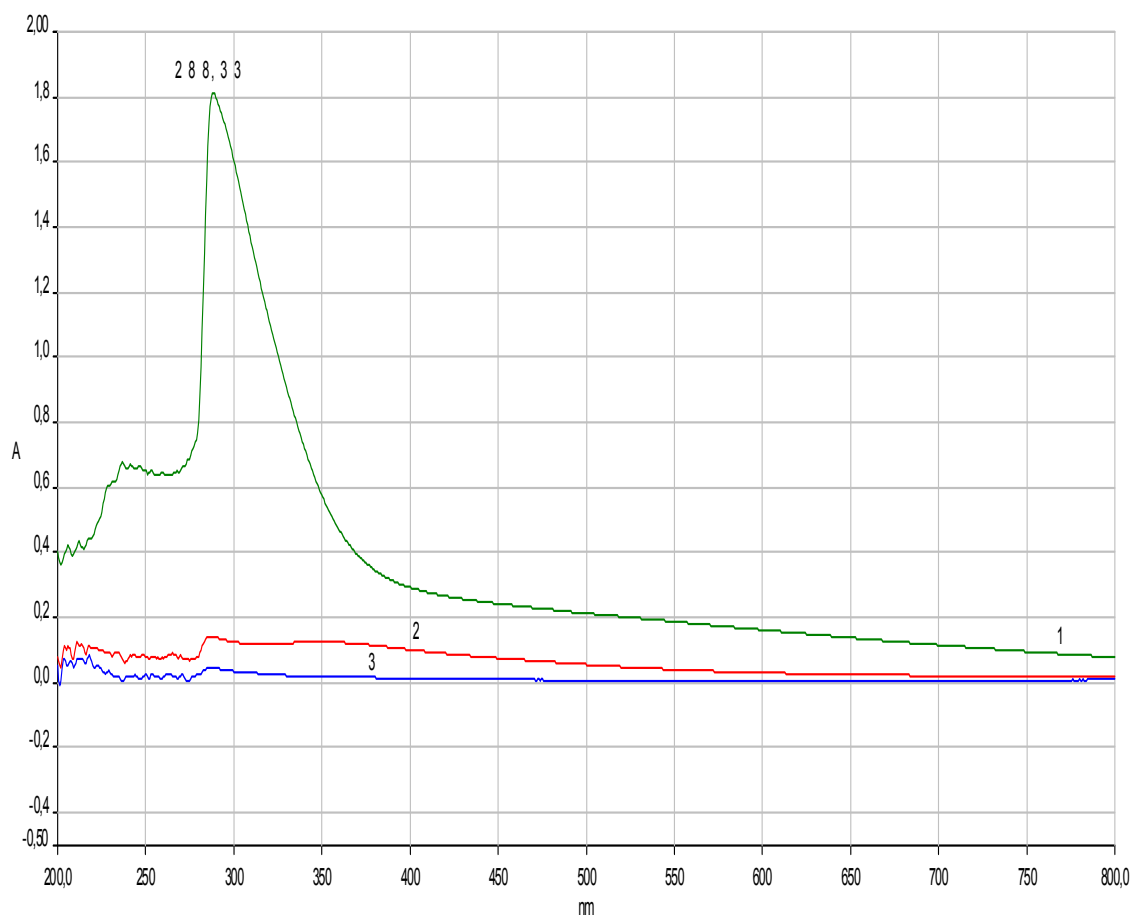
Code	Catalyseur *	Méthode de Préparation
Au2T	2%Au/TiO <sub>2</sub>	DPU
Au1T	1%Au/TiO <sub>2</sub>	DPU
Cu1T	1%Cu/TiO <sub>2</sub>	imprégnation
Au1Cu1T1	1%Au-1%Cu/TiO <sub>2</sub>	Synthèse en 1 étape (Co-DPU)
Au1Cu1T2	1%Au-1%Cu/TiO <sub>2</sub>	Synthèse en 2 étapes (DPU+imprégnation)

\* : les pourcentages indiqués ci-dessus sont les pourcentages théoriques en or et en cuivre

### III-1- Caractérisation par Spectroscopie UV-Visible du Liquide

Au cours de la synthèse des catalyseurs mono et bimétalliques d'or, les filtrats ont été récupérés pendant la préparation et caractérisés par UV-VIS du liquide. Cette caractérisation a pour but de vérifier la présence des bandes caractéristiques des sels d'or et de cuivre qui seraient indicatives de pertes de phase métallique au cours de la synthèse.

Les spectres **1, 2 et 3** représentés sur la figure 1 correspondent respectivement à la solution mère d'or (diluée) et les filtrats pour les catalyseurs Au1T et Au2T.

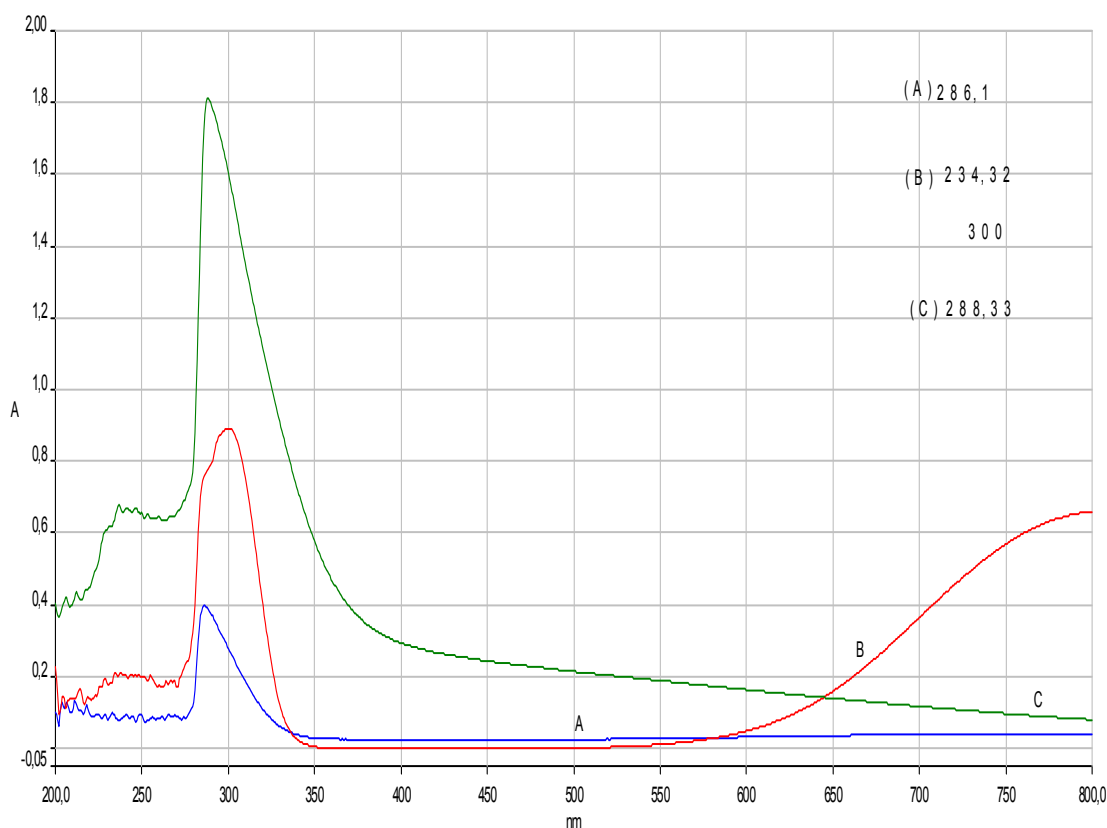


**Figure1:** Spectres UV-Visible de la solution de  $\text{HAuCl}_4$  (1) et des filtrats des échantillons Au1T (2) et Au2T (3)

Cette figure montre que le sel d'or  $\text{HAuCl}_4$  (spectre 1) présente deux bandes caractéristiques des complexes d'or ; une bande à **288 nm** qui correspond à l'espèce  $[\text{AuCl}_4]^-$ , la deuxième située à **240 nm** correspond à l'espèce  $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_y]$  en solution [103,120,138].

Les spectres des filtrats des catalyseurs monométalliques, ne possèdent pratiquement pas de bandes caractéristiques des espèces d'or en solution. Ceci confirme que pratiquement tout l'or a été déposé sur le support lors de la synthèse.





**Figure 2:** Spectres UV-visible des solutions des sels d'or (C), de cuivre (B) et du filtrat du catalyseur Au<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>T<sub>1</sub> (A)

D'après cette figure, nous remarquons que les deux sels précurseurs d'or et de cuivre présentent des bandes caractéristiques dans la région autour de 300 nm. Le filtrat du catalyseur bimétallique (spectre A) montre une bande de faible intensité vers 286 nm et pouvant être due à l'un des deux sels précurseurs. Ceci indique une légère perte de la phase active lors de la synthèse du catalyseur bimétallique.

Cette caractérisation a été réalisée à titre qualitatif. Les teneurs réelles en métal déposé sur le support pour chacun des catalyseurs synthétisés seront déterminées dans la section suivante.

*III-2-Characterisation par Fluorescence X*

Les catalyseurs mono et bimétalliques ont été caractérisés par Fluorescence X au Laboratoire de Réactivité de Surface de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris 6. Cette analyse permet de quantifier les différents éléments chimiques présents dans chaque solide. Elle a pour but de déterminer la teneur réelle en or, en cuivre et en chlorures des catalyseurs étudiés. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant.

**Tableau 2:** Composition théorique et réelle des catalyseurs

Code	Catalyseur	Teneur théorique (%)		Teneur réelle (%)		Teneur en chlore (ppm)
		Au	Cu	Au	Cu	
Au2T	Au/TiO <sub>2</sub>	2	-	0,5	-	214
Au1T	Au/TiO <sub>2</sub>	1	-	0,28	-	657
Au1Cu1T1	Au-Cu/ TiO <sub>2</sub>	1	1	0,26	1,27	263
Au1Cu1T2	Au-Cu/ TiO <sub>2</sub>	1	1	0,26	1,21	371
Cu1T	Cu/TiO <sub>2</sub>	-	1	-	-	-

A partir de ce tableau, nous remarquons que la teneur réelle en or ne représente pratiquement que le quart de la quantité théoriquement introduite lors de la synthèse. Ceci a pu être expliqué par un vieillissement de la solution mère du sel précurseur d'or (HAuCl<sub>4</sub>), qui se traduit par un dépôt solide au fond du flacon entraînant une diminution de la concentration initiale de 10g/l.

Ce phénomène n'a pas été observé avec le cuivre où la teneur réelle est légèrement supérieure à la teneur théorique (probablement due à une incertitude lors de la manipulation).

Concernant la quantité de chlorures, elle varie entre 214 et 657 ppm pour les différents catalyseurs testés. Normalement, les Cl<sup>-</sup> sont éliminés par lavage à l'eau des catalyseurs, mais qui laissent toujours des quantités résiduelles en chlore. Pour le catalyseur Au1T la présence de 657 ppm de Cl<sup>-</sup> montre que le lavage de ce catalyseur n'a pas été effectué de façon très efficace.

Pour la suite, il est recommandé d'utiliser de l'eau bidistillée ou ultra pure pour les lavages des catalyseurs.

### ***III-3- Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectrométrie de Dispersion d'Energie des Rayons X***

L'ensemble des catalyseurs étudiés a été caractérisé par Microscopie Electronique à Balayage MEB couplée à l'EDX au niveau du laboratoire de Microscopie Electronique de l'Université de Tlemcen.

Les micrographies obtenues lors de cette caractérisation sont représentées dans la figure 3.

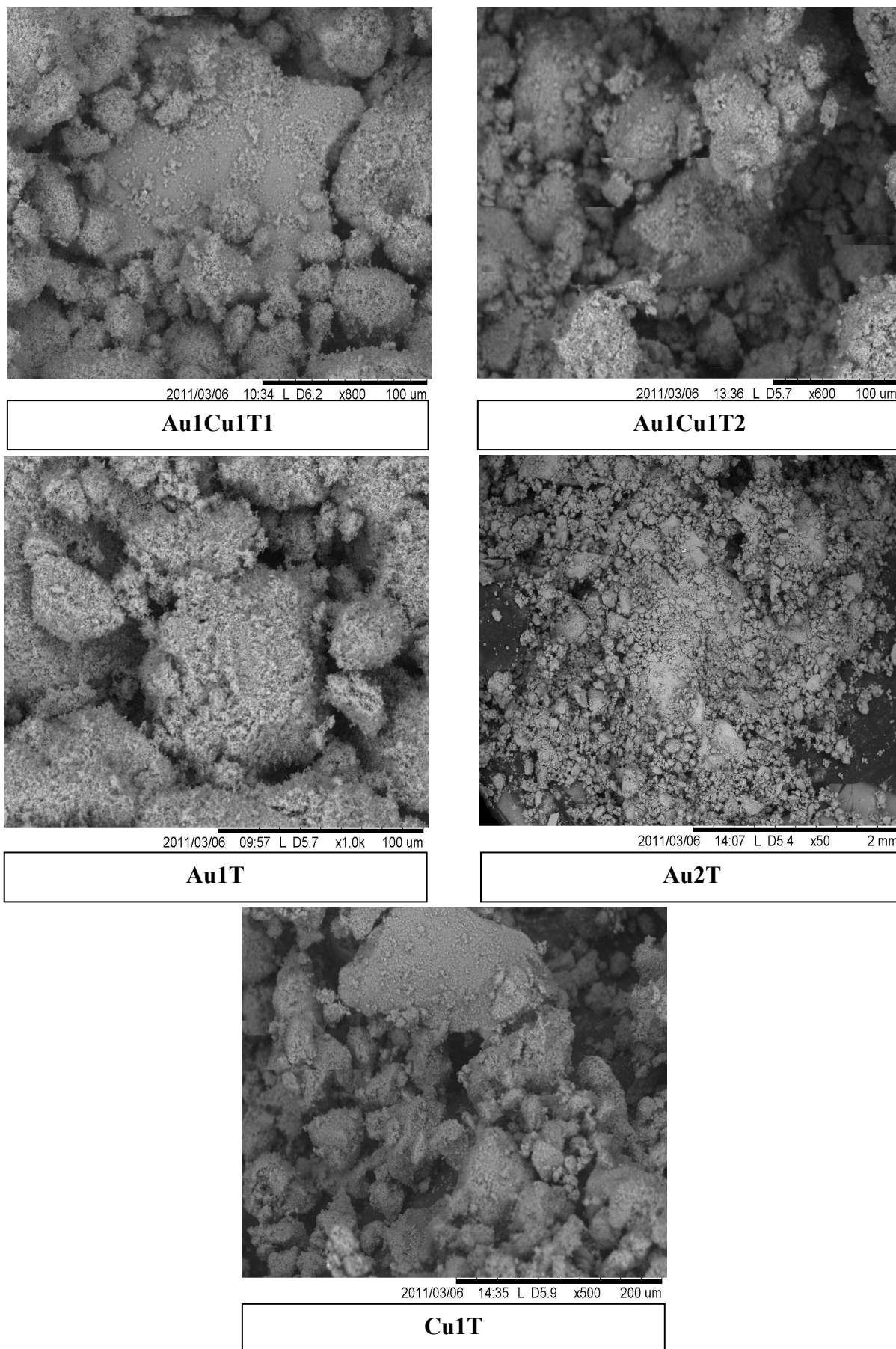
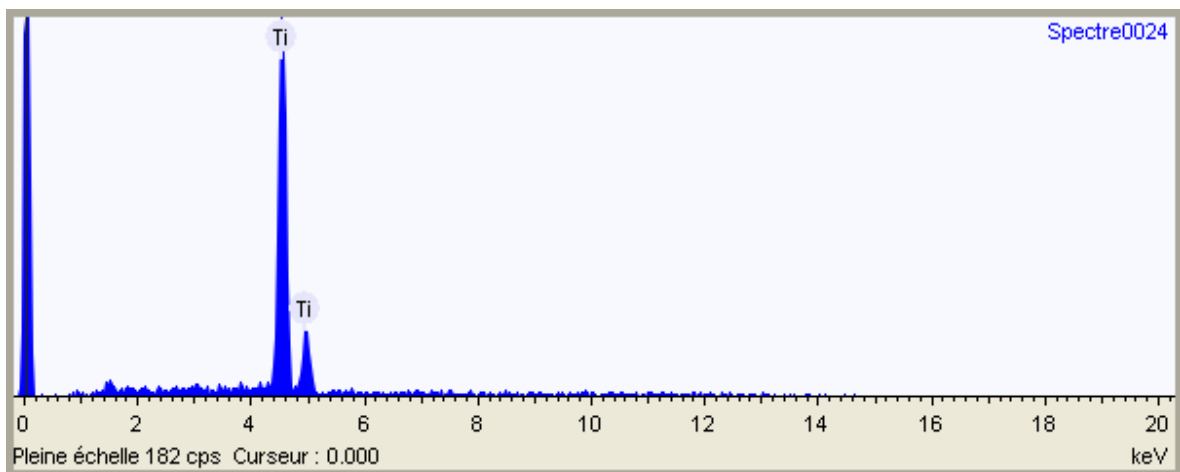


Figure 3: Micrographies MEB des catalyseurs mono et bimétalliques

Ces figures montrent que tous les échantillons se présentent sous forme de grains plutôt sphériques de plusieurs dizaines de microns composés par l'agglomération d'autres grains plus petits. D'importants vides intergranulaires apparaissent en noir. Malheureusement, la résolution de l'appareil est très faible (10 $\mu$ m) pour permettre l'observation des particules métalliques qui sont elles de l'ordre du nanomètre.

Une analyse par Spectrométrie de Dispersion en Energie des rayons X (EDX) a été effectuée sur l'ensemble des échantillons étudiés. Un exemple des spectres obtenus est représenté sur la figure 4.



**Figure 4:** Spectre EDX de l'échantillon Au2T réduit à 300 °C

Comme le montre ce spectre, nous n'avons pu détecter aucune raie de l'or ou du cuivre, et ce quel que soit l'échantillon caractérisé. Ceci est due au fait que les teneurs aux quelles nous travaillons ( $\leq 1\%$ ) sont inférieures au seuil de détection de l'appareil. En effet, une étude antérieure réalisée au laboratoire <sup>[139]</sup> a montré que seuls les catalyseurs ayant des teneurs en or supérieures à 6,8 % ont pu être détectés par l'appareil utilisé.

### *III-4-Characterisation par Microscopie Electronique à Transmission (MET)*

La microscopie électronique à balayage (MEB) ayant montré ses limites, nous avons eu recours à la Microscopie Electronique à Transmission (MET). Ces caractérisations ont été réalisées au Laboratoire de Réactivité de Surface de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, France. Le Microscope utilisé (JOEL JEM-100CXII) présente une résolution de 0,3 nm ce qui permet bien visualiser les particules métalliques et d'estimer leur taille, forme et dispersion.

Avant d'être caractérisés par Microscopie Electronique à Transmission (MET), les catalyseurs ont été préalablement réduits sous flux d'hydrogène à une température entre 200 et 500°C (juste avant l'analyse) pour éviter la réoxydation de l'or et du cuivre ce qui diminuerait le contraste entre les particules métalliques et l'oxyde support.

III-4-1-Influence de la teneur en or sur la taille des particules métalliques

III-4-1-1-Le catalyseur Au1T

La figure 5 représente deux micrographies MET de l'échantillon Au1T ainsi que l'histogramme de distribution en taille obtenu sur une statistique réalisée sur 857 particules.

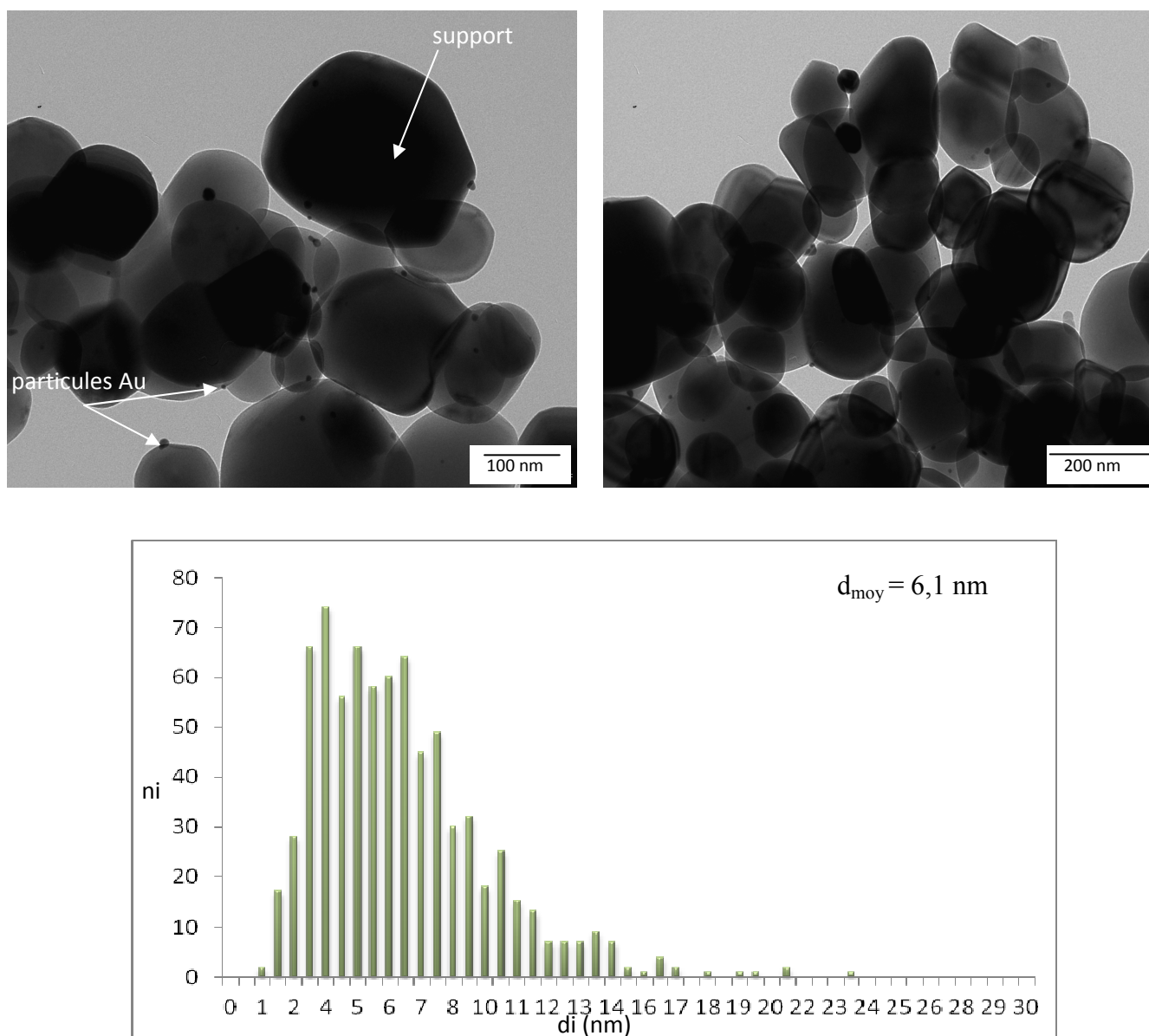


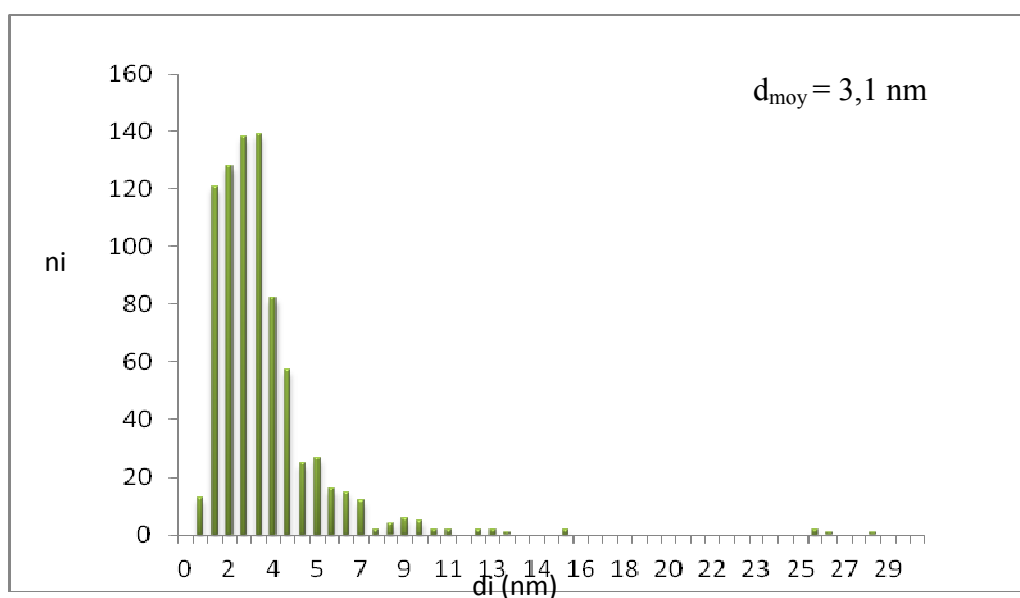
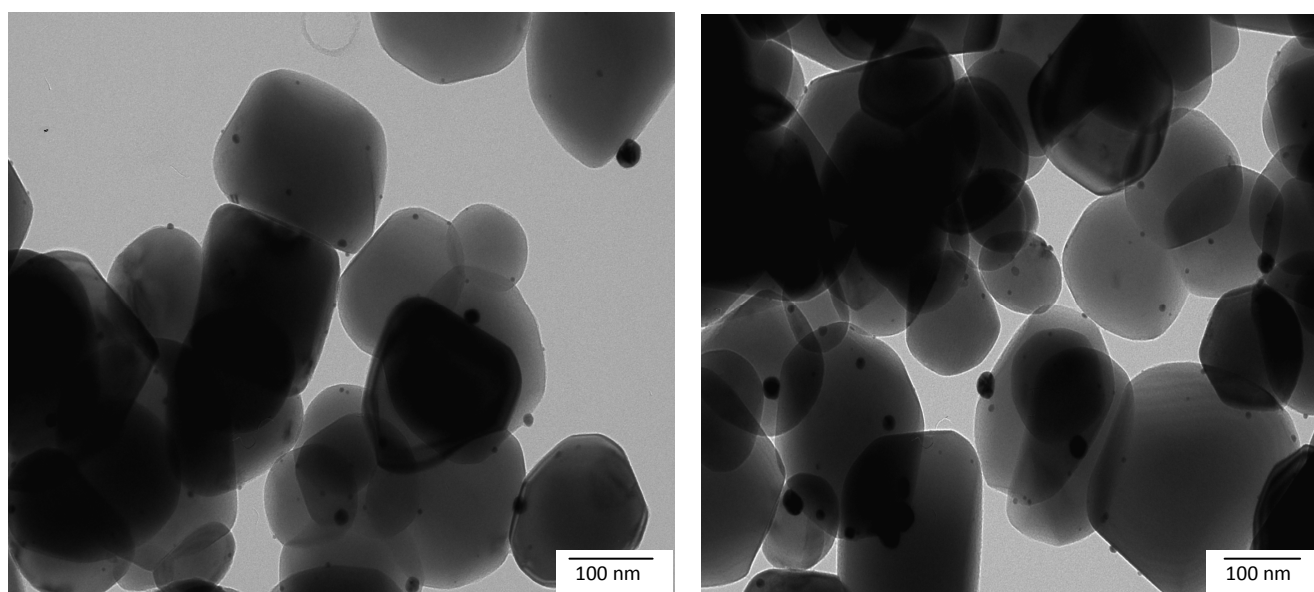
Figure 5 : Micrographies MET et histogramme de distribution en taille de l'échantillon Au1T réduit à 300°C

L'observation par Microscopie Electronique à Transmission de l'échantillon **Au1T** réduit à 300 °C sous H<sub>2</sub> indique la présence de nanoparticules d'or plus ou moins petites réparties sur l'ensemble du support. L'histogramme montre que la distribution en taille de ces particules est assez large avec des tailles allant d'environ 1 à 20 nm, avec une taille moyenne de **6,1 nm**.

#### **III-4-1-2-Le catalyseur Au2T**

La figure 6 représente les micrographies et l'histogramme de répartition en taille de l'échantillon Au2T préparé et traité dans les mêmes conditions que l'échantillon Au1T (réduction sous H<sub>2</sub> à 300°C) mais avec une teneur en or deux fois plus importante.





**Figure 6 :** Micrographies MET et histogramme de distribution en taille de l'échantillon Au<sub>2</sub>T réduit à 300°C

L'observation par MET de l'échantillon Au<sub>2</sub>T réduit à 300°C sous H<sub>2</sub> indique la présence de nanoparticules d'or plus petites réparties sur l'ensemble du support. La distribution en taille de ces particules est plus étroite et centrée autour d'une taille moyenne de **3,1 nm**, calculée sur une statistique de 805 particules.

La comparaison entre les deux échantillons Au<sub>1</sub>T et Au<sub>2</sub>T montre que c'est le premier échantillon qui présente les plus importantes tailles de nanoparticules d'or et ce

malgré une teneur en or plus faible. Ceci pourrait être expliqué par l'importante teneur en chlorures de ce catalyseur (657 ppm contre seulement 214 ppm pour l'échantillon Au2T). En effet, les ions  $\text{Cl}^-$  favorisent le frittage des particules métalliques lors du traitement thermique [39,102].

#### **III-4-2-Influence de la température de réduction sur la taille des particules d'or**

Afin d'étudier l'influence éventuelle du traitement thermique sur la taille moyenne des nanoparticules d'or, l'échantillon Au2T a été divisé en quatre lots traités respectivement aux conditions suivantes :

Au2T-200 : réduction sous hydrogène à 200°C

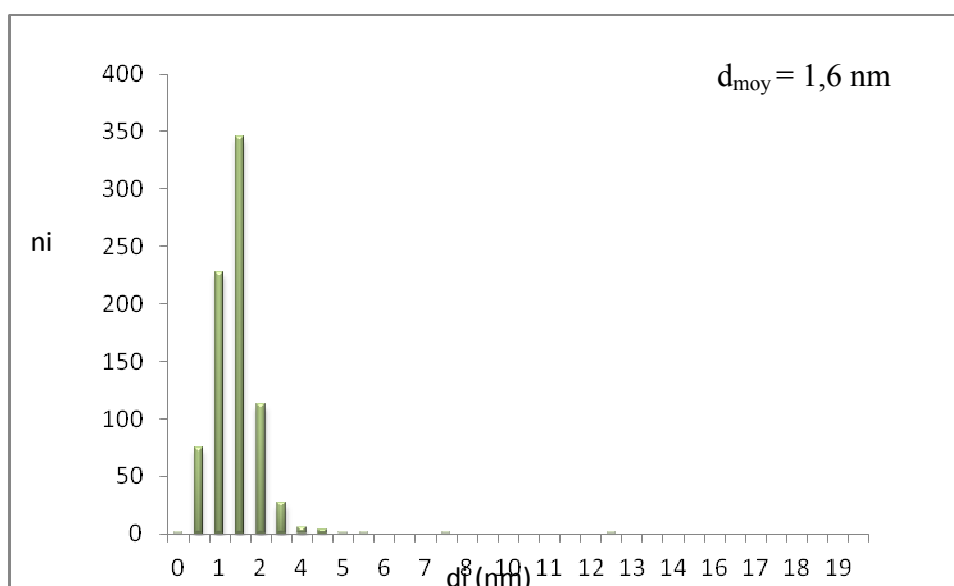
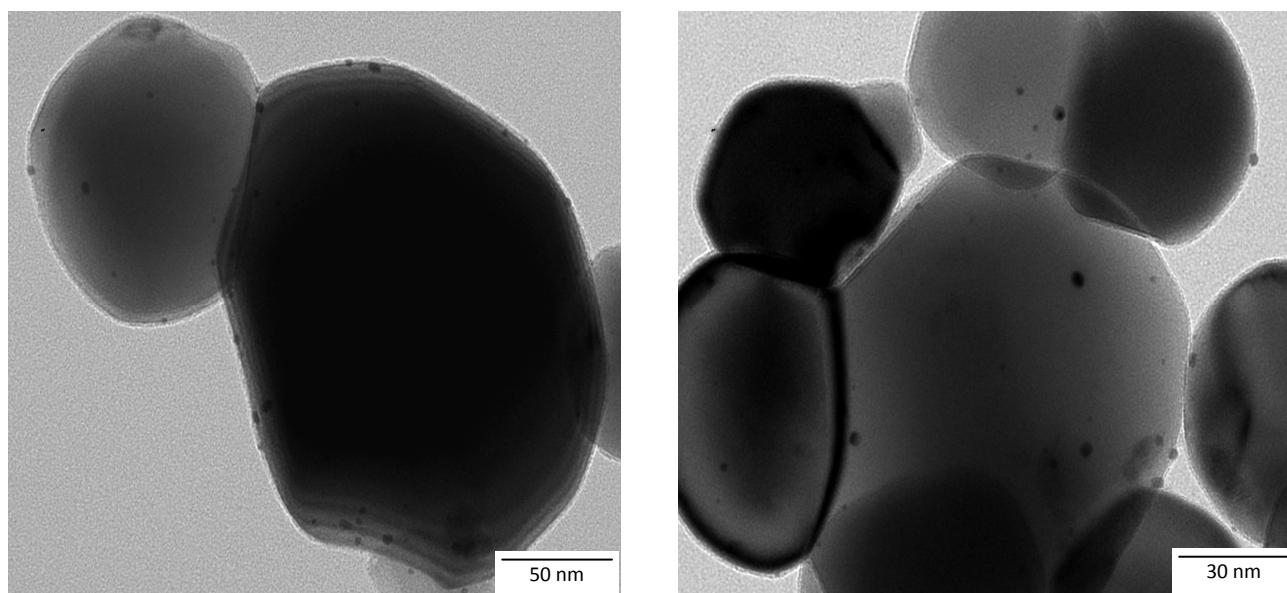
Au2T-300 : réduction sous hydrogène à 300°C

Au2T-400 : réduction sous hydrogène à 400°C

Au2T-500 : réduction sous hydrogène à 500°C

##### **III-4-2-1-Le catalyseur Au2T-200**

Les micrographies et l'histogramme de répartition en taille des particules d'or de l'échantillon Au2T-200 sont représentés sur la figure 7.



**Figure 7 :** Micrographies MET et histogramme de distribution en taille des particules d'or de l'échantillon Au2T réduit à 200 °C

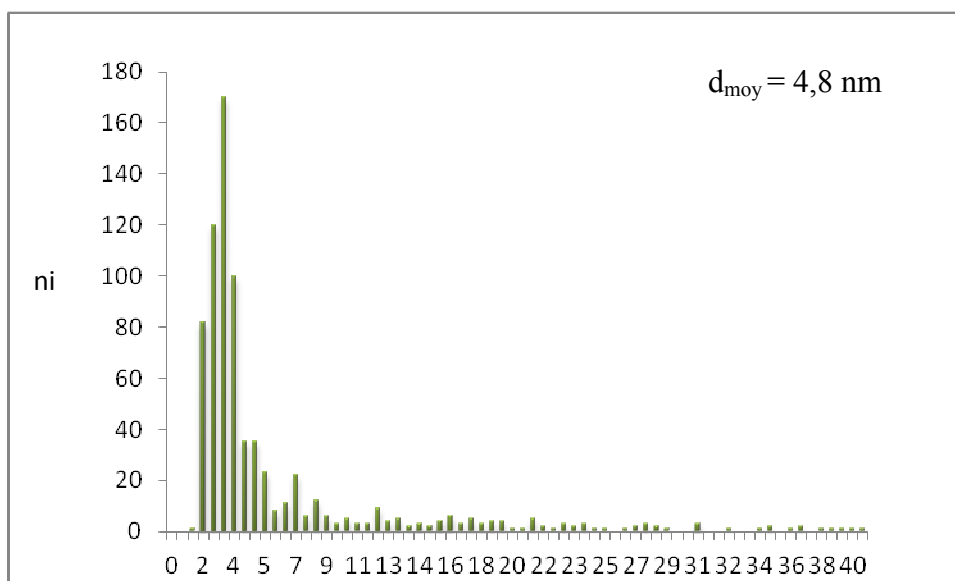
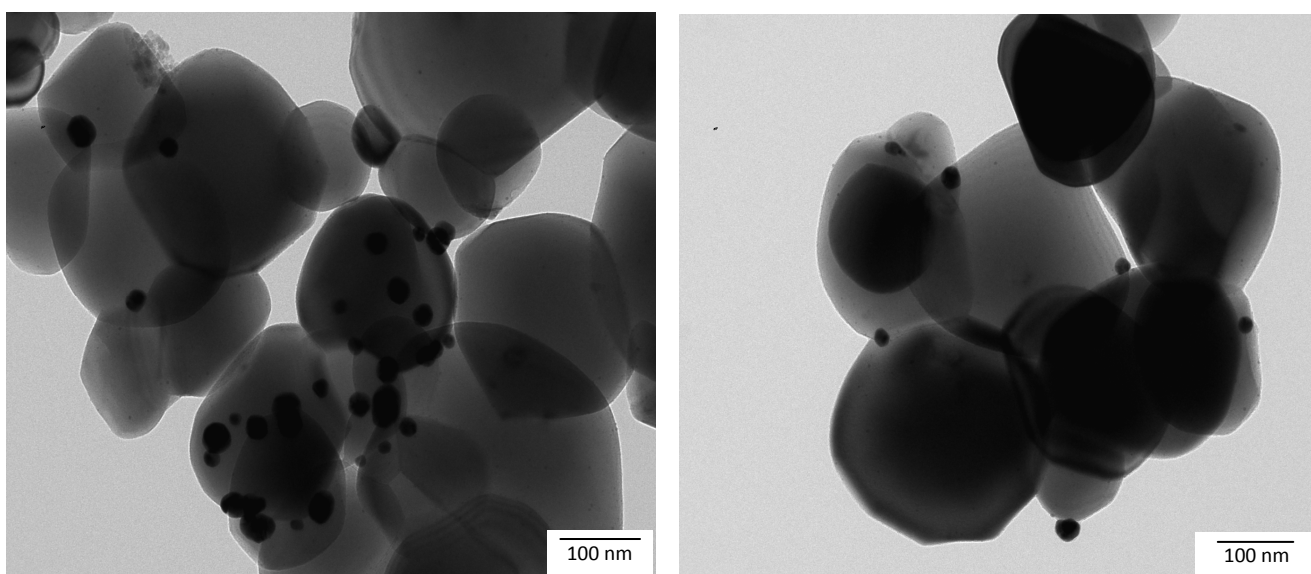
L'analyse de l'échantillon **Au2T-200** montre de très petites particules d'or homogènement réparties sur les grains du support. La répartition en taille, réalisée sur 2310 particules, est de type gaussien très restreinte et centrée autour d'une taille moyenne de **1,6 nm**.

**III-4-2-2-Le catalyseur Au2T-300**

Il s'agit du même catalyseur traité en section III-4-1-2 et qui présente une taille moyenne des particules d'or égale à 3,1 nm.

**III-4-2-3-Le catalyseur Au2T-400**

Les clichés de Microscopie Electronique à Transmission et l'histogramme de distribution en taille des particules d'or de l'échantillon Au2T réduit à 400°C sont représentés sur la figure 8.



**Figure 8 :** Micrographies MET et histogramme de distribution en taille des particules d'or de l'échantillon Au2T réduit à 400 °C

Cette figure montre un début de frittage des particules d'or sous l'effet de la température. Les particules sont plus grosses et réparties de façon irrégulière sur le support. L'histogramme montre l'apparition de quelques particules entre 10 et 40 nm même si le plus grand nombre de particules reste centré entre 2 et 5 nm. La taille moyenne, estimée sur une statistique sur 802 particules est de **4,8 nm**.

#### **III-4-2-4-Le catalyseur Au2T-500**

Le dernier lot du catalyseur Au2T a été réduit à 500°C. Les micrographies de l'échantillon ainsi que l'histogramme de répartition en taille des particules d'or sont représentés sur la figure 9.

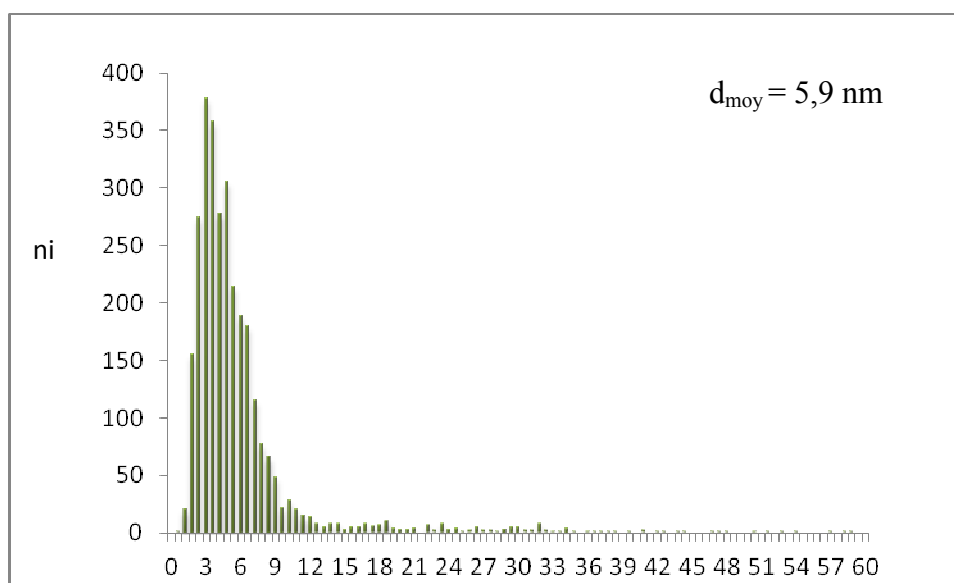
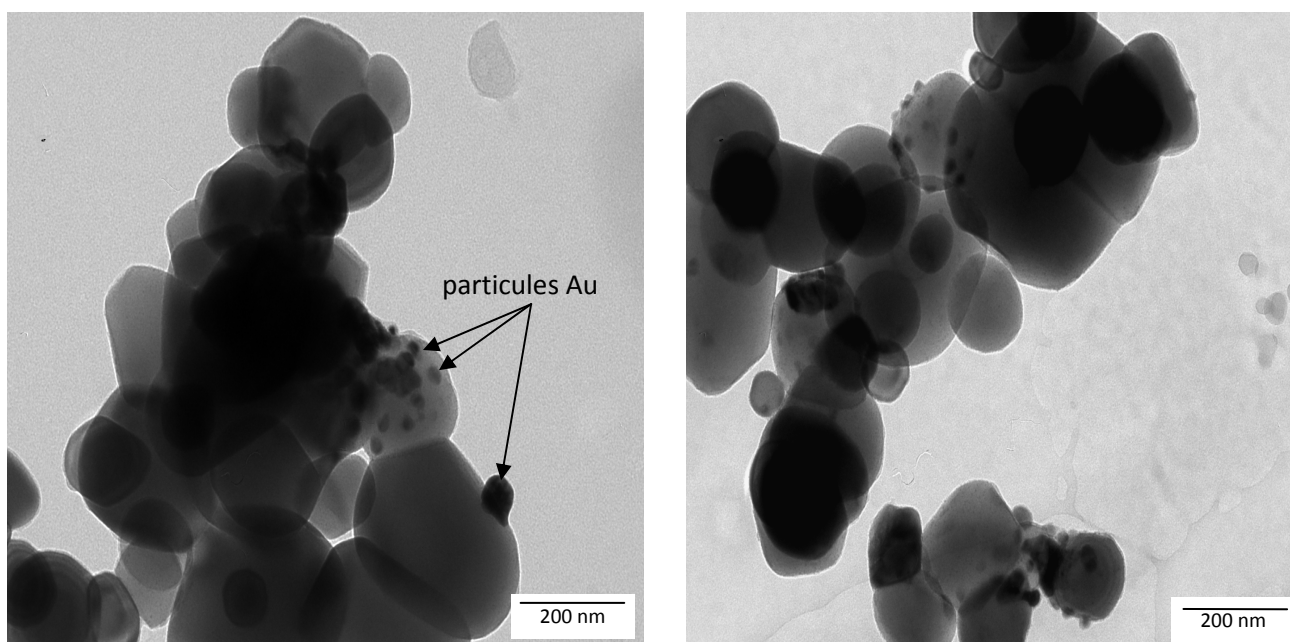


Figure 9: Micrographies MET et histogramme de distribution en taille des particules d'or de l'échantillon Au2T réduit à 500 °C

Ces micrographies montrent bien un important frittage des particules d'or après réduction à 500°C et une grande hétérogénéité des tailles et de la répartition sur le support. Néanmoins, la majorité des particules d'or possède des tailles comprises entre 2 et 12 nm. Une statistique réalisée sur 2950 particules a révélé une taille moyenne de **5,9 nm**.

L'évolution de la taille des particules d'or en fonction de la température de réduction est résumée dans le tableau suivant :

**Tableau 3:** Evolution de la taille moyenne des nanoparticules d'or en fonction de la température du traitement thermique

Catalyseur	Température de réduction (°C)	Taille moyenne des particules d'or (nm)*
Au2T-200	200	1,6
Au2T-300	300	3,1
Au2T-400	400	4,8
Au2T-500	500	5,9

\* : déterminée par microscopie électronique à transmission

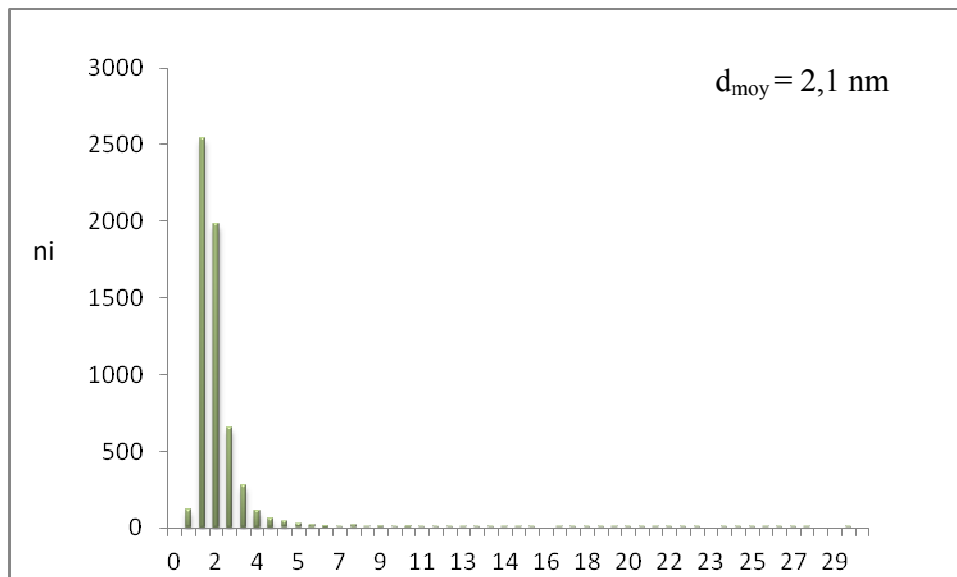
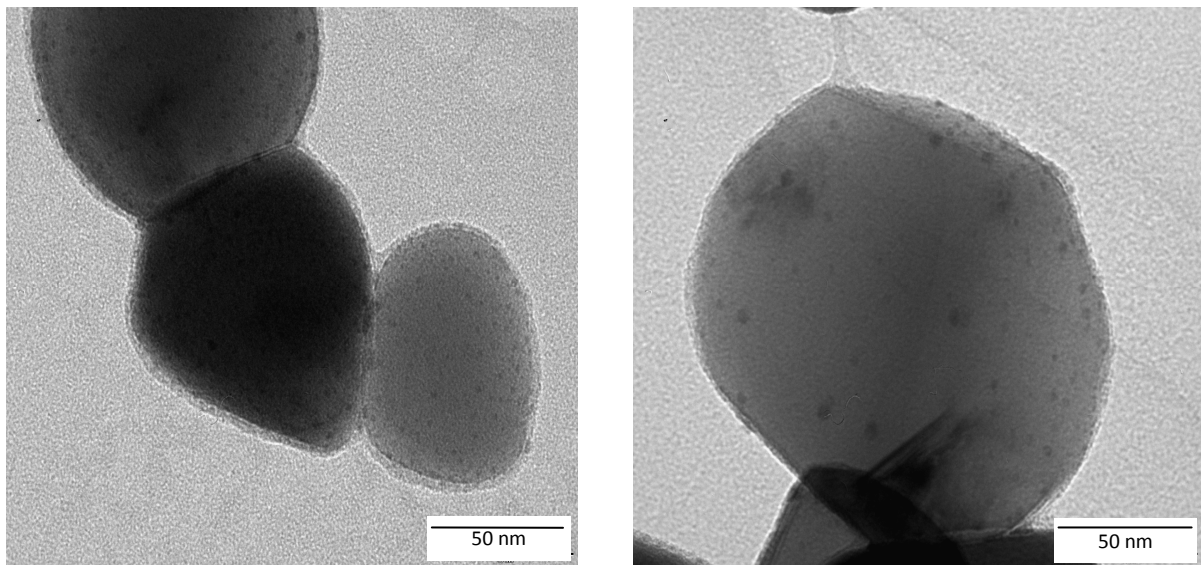
Ce tableau montre une augmentation progressive de la taille moyenne des nanoparticules d'or avec l'augmentation de la température de réduction des catalyseurs. Cette évolution peut être expliquée une augmentation de la mobilité des particules d'or avec la température ce qui favorise l'agglomération et donc le frittage des particules. Il est à noter que ce frittage reste limité puisque la taille moyenne des nanoparticules d'or ne dépasse pas les 6 nm malgré un traitement à 500°C. Des résultats semblables ont été reportés par R. Zanella et coll. [126,140], qui ont étudié l'influence de la température de réduction sous H<sub>2</sub> (entre 120 et 500 °C) sur les propriétés catalytiques de catalyseurs d'or préparés par DPU ou DP NaOH. Les auteurs ont constaté qu'entre 120 et 400°C, les nanoparticules d'or possèdent une taille moyenne autour de 1,8 nm qui augmente légèrement pour atteindre 2,5 nm pour l'échantillon réduit à 500°C. En revanche, la calcination des catalyseurs d'or a pour conséquence une augmentation drastique de la taille moyenne des particules métalliques [33]. Haruta et coll. [141] proposent deux interprétations possibles pour expliquer que le traitement sous H<sub>2</sub> favorise la formation de particules d'or plus petites :

- la réduction des particules d'or à basse température provoque une forte interaction entre le métal et le support ce qui empêche leur agglomération,
- la réduction sous hydrogène arrache les ions chlorures qui seront déposés sur la surface du support sous forme de HCl [29].

**III-4-3-Influence de la méthode de préparation des catalyseurs bimétalliques sur la taille des particules d'or****III-4-3-1-Le Catalyseur Au<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>T<sub>1</sub>**

Le catalyseur Au<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>T<sub>1</sub> préparé en une seule étape par Co-DPU a été préalablement réduit à 300°C avant analyse par Microscopie Electronique à Transmission. Les micrographies représentées sur la figure 10 montrent de très petites particules métalliques homogènement réparties sur l'ensemble du support. Toutefois, il n'a pas été possible de distinguer l'or du cuivre et de déterminer si des particules monométalliques ou bimétalliques ce sont formées. Par conséquent, nous avons fait une statistique sur l'ensemble des particules observées (Au+Cu).





**Figure 10:** Micrographies MET et histogramme de distribution en taille des particules d’or et de cuivre de l’échantillon Au1Cu1T1 réduit à 300 °C

L’histogramme ci-dessus confirme une distribution très étroite des particules d’or et de cuivre de tailles majoritairement comprises entre 1 et 4 nm. La statistique réalisée sur 6026 particules a révélé une taille moyenne de **2,1 nm**.

III-4-3-2-Le Catalyseur Au1Cu1T2

Le catalyseur Au1Cu1T2 préparé en deux étapes par DPU de l'or puis imprégnation du cuivre a été préalablement réduit à 300°C avant d'être analysé par Microscopie Electronique à Transmission.

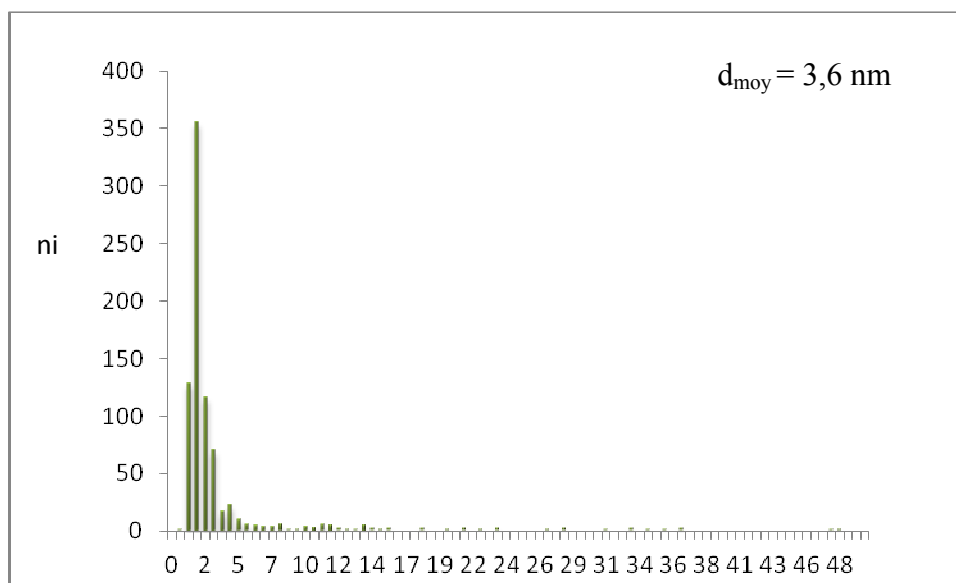
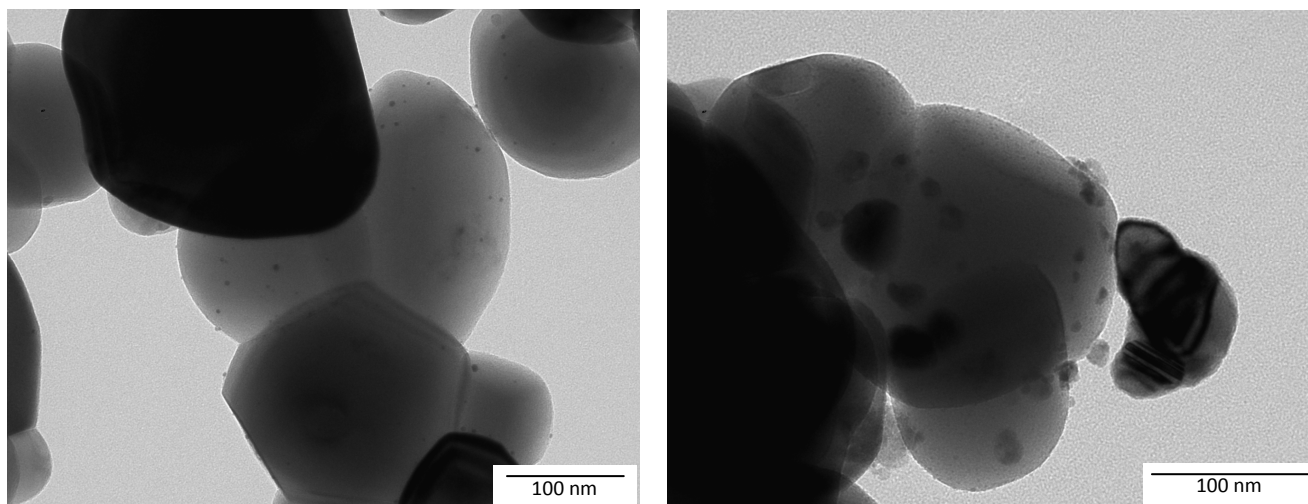


Figure 11: Micrographies MET et histogramme de distribution en taille des particules d'or et de cuivre de l'échantillon Au1Cu1T2 réduit à 300 °C

Les micrographies représentées sur la figure 11 montrent la coexistence de très petites particules métalliques avec d'autres beaucoup plus grosses réparties dans certaines zones du support. De même que pour le catalyseur précédent, il n'a pas été possible de distinguer l'or du cuivre et de déterminer si des particules monométalliques ou bimétalliques se sont formées. Par contre, l'observation des différentes micrographies laisse suggérer qu'il s'agisse de particules monométalliques séparées où l'un des métaux a formé de très petites particules (probablement l'or introduit par DPU) et que l'autre métal a abouti à la formation de particules beaucoup plus grosses et plus hétérogènes. Toutefois, faute de confirmation, une seule statistique a été réalisée sur l'ensemble des particules métalliques (1885 particules) qui a révélé une taille moyenne de **3,6 nm**.

La comparaison de ces deux échantillons révèle une grande influence de la méthode de préparation sur la morphologie des catalyseurs bimétalliques Au-Cu. En effet, la synthèse par Co-Dépôt-Précipitation à l'Urée aboutit à la formation d'un échantillon très homogène où les nanoparticules d'or et de cuivre sont très petites, identiques et homogènement réparties sur l'ensemble du support. A l'inverse, la synthèse en deux étapes par Dépôt-Précipitation à l'Urée de l'or suivi d'imprégnation du cuivre aboutit à un catalyseur beaucoup plus hétérogène et la formation d'un mélange de particules très petites et d'autres plus grosses et où probablement les deux métaux ne sont pas en contact l'un avec l'autre.

### III-5- Caractérisation par Spectroscopie UV-Visible du Solide

Cette technique de caractérisation renseigne sur l'état d'oxydation des nanoparticules d'or pendant les différentes étapes de la préparation. Les échantillons solides ont été caractérisés par UV-VIS en réflexion diffuse.

Tout d'abord, et afin de simplifier l'interprétation des différents spectres, il est important de connaître les raies UV-visible du support TiO<sub>2</sub> nu.

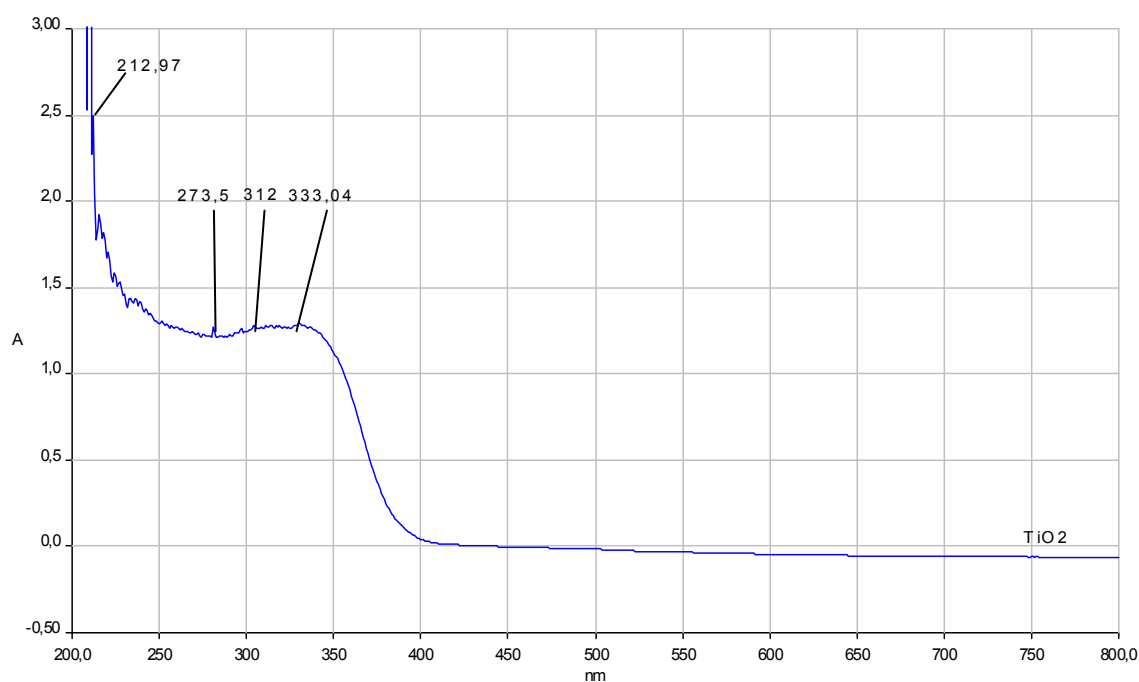
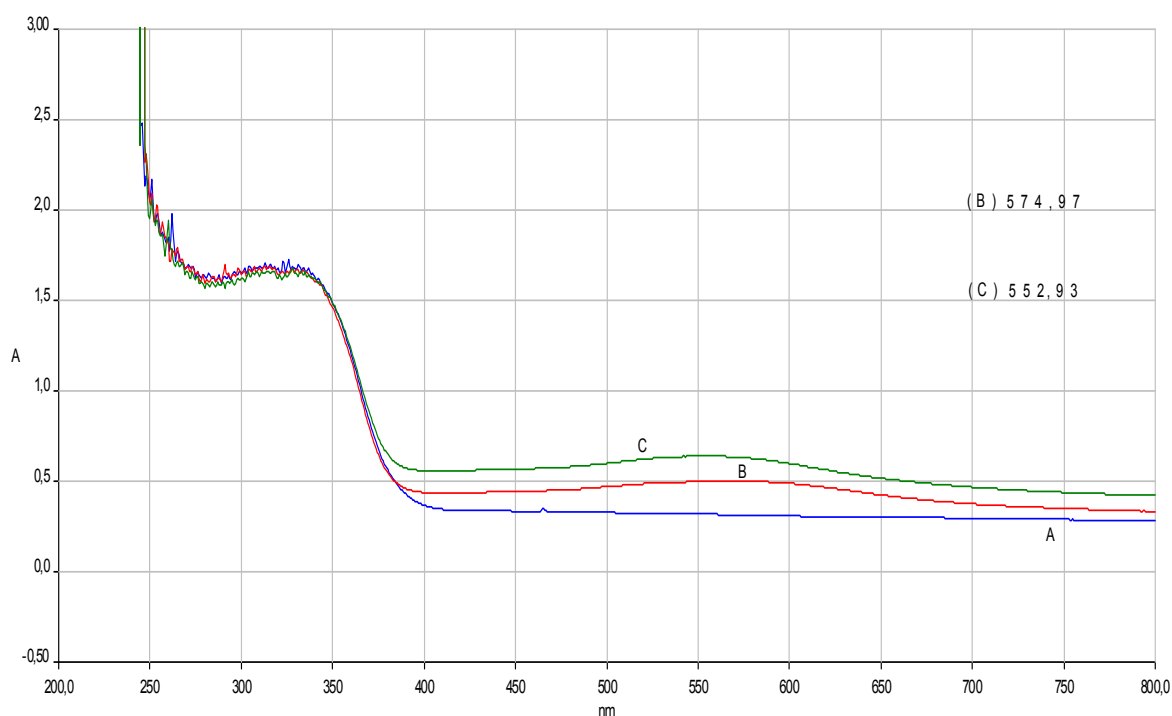


Figure 12: Spectre de l'échantillon TiO<sub>2</sub>

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 Ti<sup>4+</sup> dans un environnement tétraédrique due à la transition électronique entre Ti<sup>4+</sup> et un ligand oxygène. Les trois autres bandes à **273,5 nm**, **312 nm** et **333 nm** sont caractéristiques des cations Ti<sup>4+</sup> dans un environnement octaédrique <sup>[142,143]</sup>.

## III-5-1-Caractérisation des catalyseurs monométalliques Au1T et Au2T

La figure 13 représente les spectres UV-Visible du catalyseur **Au1T** avant et après traitement thermique.



**Figure 13** : Spectres des échantillons TiO<sub>2</sub> (A), Au1T séché (B) et Au1T réduit à 300°C (C)

Cette figure montre que les deux spectres des échantillons **Au1T** séché et réduit présentent l'apparition d'une large bande dans la zone du visible entre 500 et 600 nm. Il s'agit de la bande de résonance plasmon, caractéristique de l'or réduit Au<sup>0</sup> [119]. Pour l'échantillon séché (spectre B), la présence de cette bande indique qu'un début de réduction de l'or a lieu pendant la synthèse et avant le traitement thermique. Ceci a d'ailleurs pu être constaté visuellement puisque suite à la synthèse, l'échantillon prend une légère coloration violette caractéristique de l'or réduit (alors que le sel d'or est de couleur jaune).

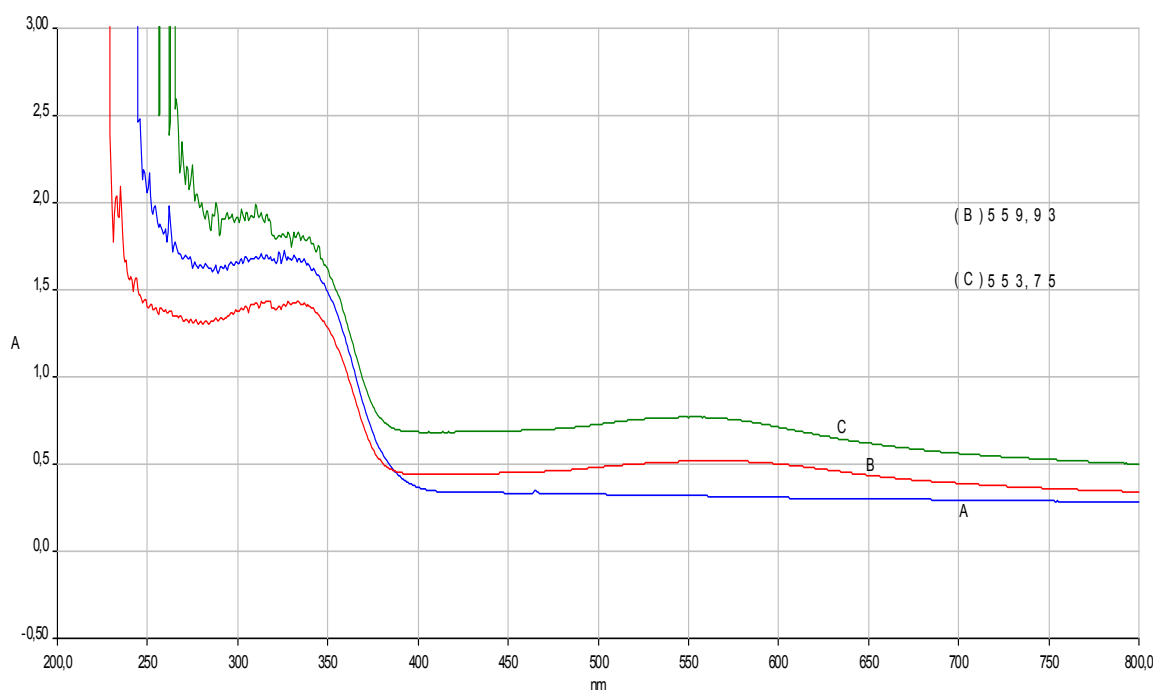
Pour l'échantillon réduit (spectre C), la bande plasmon est plus intense et son maximum déplacé vers les longueurs d'onde plus faibles (de 575 nm pour l'échantillon séché à 553 nm pour celui réduit). Ceci pourrait être dû à la formation de plus de

particules  $\text{Au}^0$  pendant la réduction [1], et que ces dernières soient plus sphériques et plus petites [135,136].

En effet, la bande plasmon est affectée par quatre facteurs : la dispersion du métal, la forme et la taille des nanoparticules supportées ainsi que les propriétés diélectriques de l'environnement des nanoparticules [143,144].

Les bandes caractéristiques des clusters d'or qui peuvent être positivement chargés ou neutres ( $\text{Au}_n^{m+}$  ou  $\text{Au}_n^0$ ) ne pourront pas être observées parce qu'elles apparaissent dans la même zone que les bandes caractéristiques du support  $\text{TiO}_2$  [145].

La figure 14 représente les spectres du catalyseur **Au2T** avant et après réduction à  $300^\circ\text{C}$ .



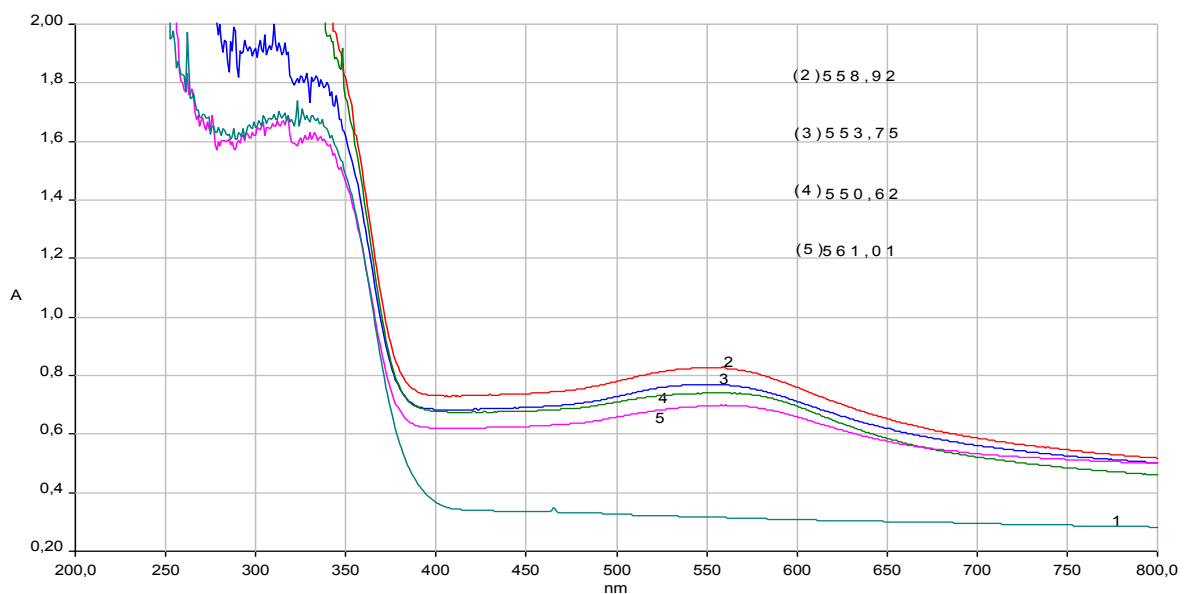
**Figure 14** : Spectres des échantillons  $\text{TiO}_2$  (A),  $\text{Au}_2\text{T}$  séché (B) et  $\text{Au}_2\text{T}$  réduit à  $300^\circ\text{C}$  (C)

Pour l'échantillon  $\text{Au}_2\text{T}$  séché (spectre B), nous remarquons une légère modification du spectre par rapport au spectre du support nu dans la zone entre 200 et 400 nm. Ceci pourrait être attribué à l'interaction entre le sel métallique et le support suite à l'introduction de l'or [146]. De plus, l'apparition de la bande plasmon de l'or réduit autour de 560 nm indique, comme pour le catalyseur précédent, qu'une partie de l'or a été réduite au cours de la synthèse.

Pour le catalyseur réduit (spectre C), la bande plasmon est très faiblement modifiée avec une légère augmentation de son intensité et un léger déplacement de son maximum vers 554 nm qui seraient dus à la réduction thermique [136].

### III-5-2-Influence de la température du traitement thermique du catalyseur Au2T

La figure 15 représente les spectres des échantillons Au2T réduits sous hydrogène à différentes températures (200, 300, 400 et 500°C).

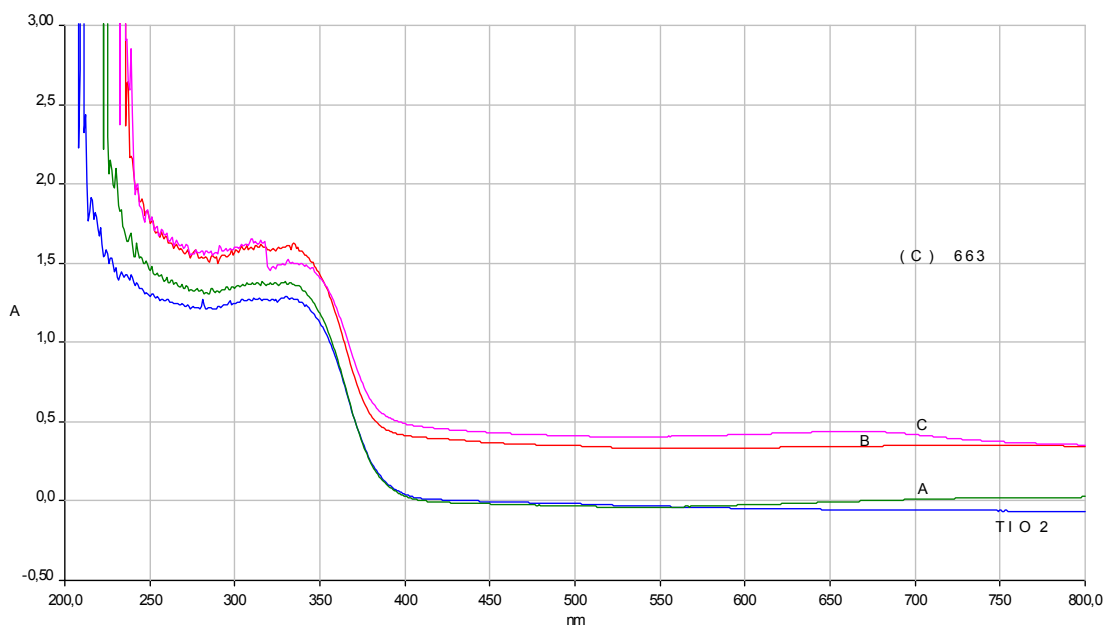


**Figure 15:** Spectres des échantillons TiO<sub>2</sub> (1), Au<sub>2</sub>T-200 (2), Au<sub>2</sub>T-300 (3), Au<sub>2</sub>T-400 (4) et Au<sub>2</sub>T-500 (5)

Cette figure montre que la température de réduction (entre 200 et 500°C) n'a que peu d'influence la bande de résonance plasmon des particules d'or et que la variation de la taille moyenne de ces particules de 1,6 à 5,9 nm ne semble pas être suffisante pour être clairement visualisée par la Spectroscopie UV-Visible du solide. Seul le dernier échantillon (spectre 5) montre un léger déplacement de la bande plasmon vers les longueurs d'ondes les plus élevées (561 nm) indiquant un grossissement de la taille moyenne des particules d'or.

### III-5-3-Caractérisation du catalyseur monométallique Cu1T

La figure 16 montre les spectres des échantillons Cu1T séché, calciné à 300°C et réduit à 300°C.



**Figure 16 :** Spectres des échantillons **Cu1T** séché (A), calciné à 300°C (B) et réduit à 300°C (C)

Cette figure montre que les spectres A et B des échantillons séché et calciné sont presque identiques au spectre du support. Ceci est dû au fait que les bandes caractéristiques du cuivre oxydé apparaissent dans la zone entre 200 et 400 nm et sont cachées par les bandes du support  $\text{TiO}_2$ . Pour l'échantillon réduit (spectre C), une faible bande dont le maximum se situe à 663 nm apparaît et pourrait être attribuée aux morphologies sphérique et non sphérique des particules de cuivre <sup>[140]</sup>.

### III-5-4-Caractérisation des catalyseurs bimétalliques Au1Cu1T et Au1Cu1T2

Les figures 17 et 18 montrent les spectres de l'échantillon bimétallique Au1Cu1T1 comparés à ceux de l'échantillon monométallique Au1T.



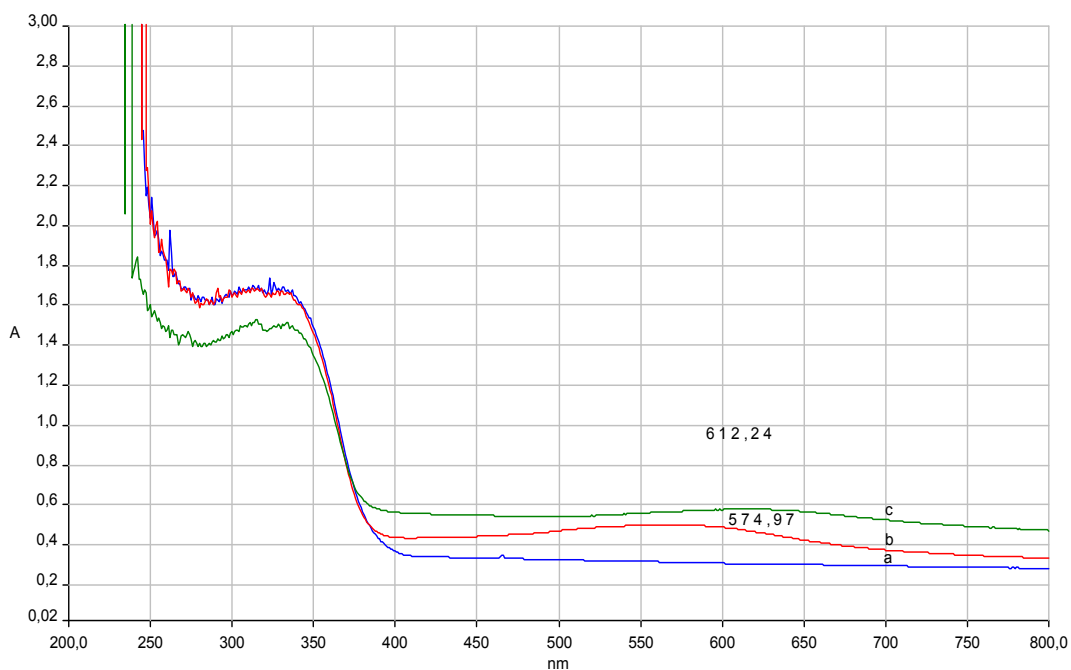


Figure 17 : Spectres des échantillons TiO<sub>2</sub> (a), Au<sub>1</sub>T séché (b) et Au<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>T<sub>1</sub> séché (c)

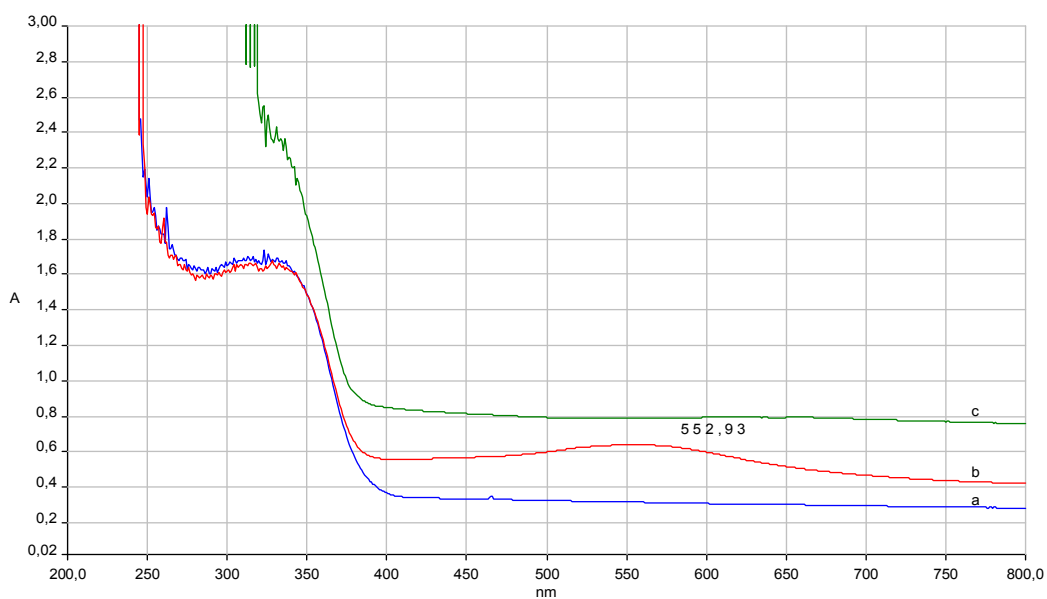


Figure 18 : Spectres des échantillons TiO<sub>2</sub> (a), Au<sub>1</sub>T réduit (b) et Au<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>T<sub>1</sub> réduit (c)

Ces deux figures montrent que la bande plasmon clairement visible dans le cas du catalyseur monométallique Au1T disparaît dans le cas du catalyseur bimétallique Au1Cu1T1. Puisque l'or est bien présent dans ce catalyseur et à la même teneur que le catalyseur monométallique (confirmation par fluorescence X), ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que les particules d'or soient recouvertes de cuivre en formant des particules bimétalliques du type cœur Au – coquille Cu <sup>[135]</sup>.

Les figures 19 et 20 montrent les spectres de l'échantillon bimétallique Au1Cu1T2 comparés à ceux de l'échantillon monométallique Au1T.

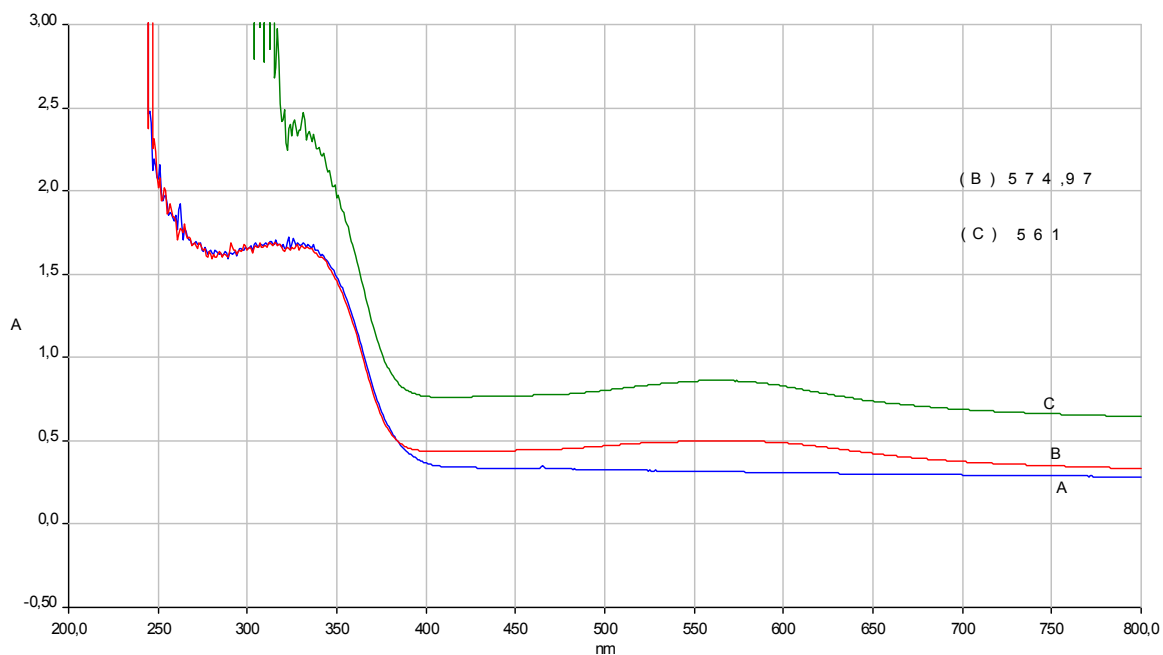


Figure 19 : Spectres des échantillons  $\text{TiO}_2$  (A),  $\text{Au}_1\text{T}$  séché (B) et  $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{T}_2$  séché (C)

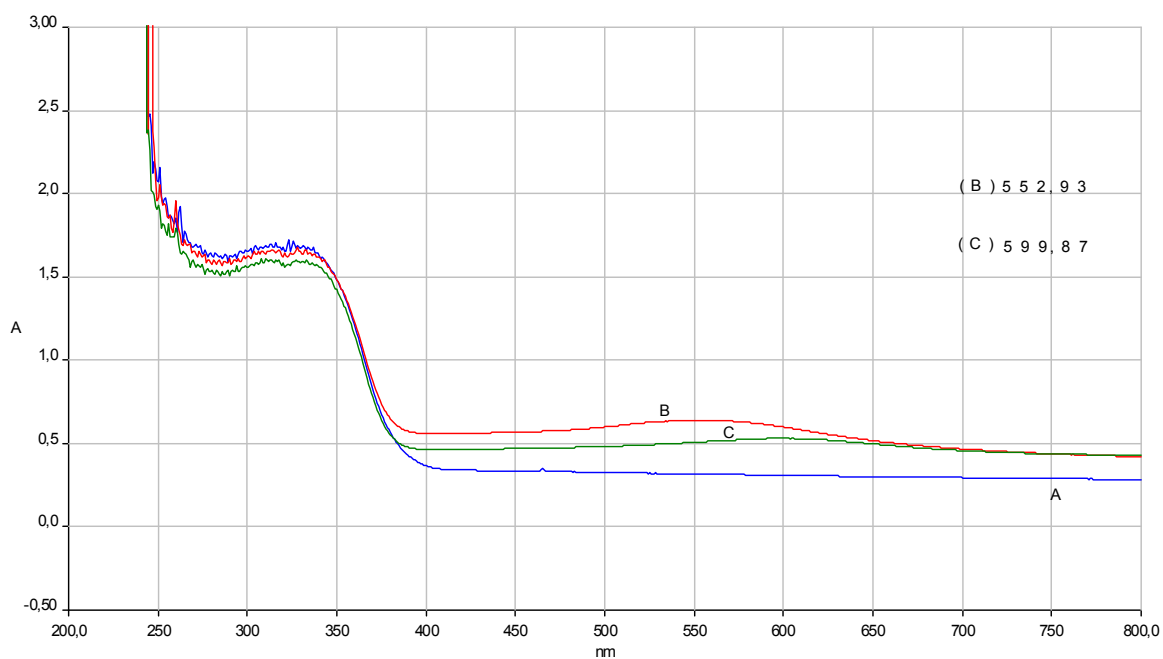


Figure 20 : Spectres des échantillons  $\text{TiO}_2$  (A),  $\text{Au}_1\text{T}$  réduit (B) et  $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{T}_2$  réduit (C)

La figure 19 montre que dans le cas du catalyseur bimétallique Au1Cu1T2 préparé en deux étapes par DPU + imprégnation, la bande de résonance plasmon des particules d'or est clairement présente avec un maximum vers 561 nm, contrairement à ce qui a été observé dans le cas du catalyseur Au1Cu1T1. Ceci indique que dans ce cas là, les particules d'or ne sont pas recouvertes de cuivre et sont alors « visibles » par Spectroscopie UV-Visible du solide. Après réduction à 300°C, l'intensité de la bande plasmon de l'or diminue probablement à cause de la présence du cuivre.

Cette différence dans la morphologie des particules d'or et de cuivre entre les deux catalyseurs bimétalliques Au1Cu1T1 et Au1Cu1T2 et en accord avec ce qui a été observé par Microscopie Electronique à Transmission (section III-4-3).

### ***III-6-Discussion et conclusion***

Les résultats des différentes caractérisations de l'ensemble des catalyseurs étudiés nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- la synthèse des catalyseurs d'or par Dépôt-Précipitation à l'Urée (DPU) est une bonne voie pour l'obtention de nanoparticules d'or de faibles tailles (entre 1,6 nm et 3 nm) après réduction sous hydrogène entre 200 et 300°C.

- la quasi-totalité de l'or introduit pendant la synthèse est déposée sur le support comme l'on confirmé les spectres UV-Visible des filtrats. Les teneurs réelles en or nettement plus faibles que les teneurs théoriques n'étaient dues qu'à l'utilisation d'une solution mère du précurseur d'or plus diluée que prévu.

- la couleur légèrement violette des solides issus de la DPU (avant réduction) ainsi que les spectres UV-Visible de tous les échantillons séchés indiquent un début de réduction de l'or au cours de la synthèse, ce qui ne devrait pas être le cas. Plus de précautions pratiques devraient donc être prises (éviter tout contact avec des objets métalliques, la lumière, bon nettoyage du matériel utilisé et notamment les barreaux magnétiques, .....

- la présence de chlorures sur les catalyseurs d'or favorise le frittage des nanoparticules lors du traitement thermique. En effet, le catalyseur Au1T avec plus de 600 ppm de chlore a des particules d'or de 6,1 nm en moyenne alors que son homologue Au2T avec seulement 200 ppm de chlore possède des particules de seulement 3,1 nm. Un lavage efficace à l'eau ultra pure est donc impératif pour minimiser la taille des nanoparticules d'or.

- la température du traitement thermique des catalyseurs d'or influe directement sur l'homogénéité et sur la taille moyenne des particules d'or. Ces dernières grossissent progressivement quand la température de réduction augmente de 200 à 500°C en passant de 1,6 à 5,9 nm. De même, l'augmentation de la température de réduction favorise un frittage aléatoire des particules métalliques aboutissant l'hétérogénéité du catalyseur. Des traitements réducteurs doux ( $\leq 300^\circ\text{C}$ ) sont donc recommandés

- la méthode de préparation des catalyseurs bimétalliques or-cuivre influe grandement sur la morphologie et la texture du catalyseur synthétisé :

- la synthèse par Co-Dépôt-Précipitation à l'Urée donne lieu à un catalyseur très homogène où les particules métalliques sont de très faible taille (2,1 nm) et vraisemblablement d'une morphologie cœur Au – coquille Cu,

- à l'inverse, la synthèse en deux étapes par DPU d'or suivi d'imprégnation du cuivre donne lieu à un catalyseur hétérogène où les particules des deux métaux ne seraient pas en contact et possèderaient des tailles très variées.

---

# **CONCLUSION GENERALE**

---

Ce travail portant sur des catalyseurs mono et bimétalliques à base d'or s'inscrit dans la suite d'autres études entreprises dans notre laboratoire [5,136]. Il a pour but de maîtriser et optimiser la synthèse de nanoparticules d'or supportées.

Deux catalyseurs monométalliques Au/TiO<sub>2</sub> ont été préparés par Dépôt-Précipitation à l'Urée. L'influence de la teneur en or, en chlore et de la température du traitement thermique a été étudiée. Par ailleurs, deux catalyseurs bimétalliques Au-Cu/TiO<sub>2</sub> ont été synthétisés par deux voies différentes afin d'étudier l'influence de la méthode de préparation sur les propriétés du catalyseur final. La synthèse en une seule étape par Co-DPU et la synthèse en deux étapes par DPU d'or puis imprégnation du cuivre ont été comparées. Enfin, un catalyseur monométallique Cu/TiO<sub>2</sub> a également été préparé par imprégnation comme catalyseur parent.

Les catalyseurs ainsi préparés ont été largement caractérisés par Fluorescence X, Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectrométrie de Dispersion de l'Energie des Rayons X, Microscopie Electronique à Transmission et Spectroscopie UV-Visible du Liquide et du solide en Réflexion Diffuse.

Les résultats des différentes caractérisations de l'ensemble des catalyseurs étudiés ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- la synthèse des catalyseurs d'or par Dépôt-Précipitation à l'Urée (DPU) est une bonne voie pour l'obtention de nanoparticules d'or de faibles tailles (entre 1,6 nm et 3 nm) après réduction sous hydrogène entre 200 et 300°C.
- la quasi-totalité de l'or introduit pendant la synthèse est déposée sur le support.
- la présence de chlorures sur les catalyseurs d'or favorise le frittage des nanoparticules lors du traitement thermique. Un lavage efficace à l'eau ultra pure est donc impératif pour minimiser la taille des nanoparticules d'or.
- la température du traitement thermique des catalyseurs d'or influe directement sur l'homogénéité et sur la taille moyenne des particules d'or. Ces dernières grossissent progressivement quand la température de réduction augmente de 200 à 500°C en passant de 1,6 à 5,9 nm. De même, l'augmentation de la température de réduction favorise un frittage aléatoire des particules métalliques aboutissant l'hétérogénéité du catalyseur. Des traitements réducteurs doux ( $\leq 300^\circ\text{C}$ ) sont donc recommandés.

- la morphologie et la texture des catalyseurs bimétalliques or-cuivre sont grandement influencée par la méthode de préparation :

- la synthèse par Co-Dépôt-Précipitation à l'Urée donne lieu à un catalyseur très homogène où les particules métalliques sont de très faible taille (2,1 nm) et vraisemblablement d'une morphologie cœur Au – coquille Cu,

- à l'inverse, la synthèse en deux étapes par DPU d'or suivi d'imprégnation du cuivre donne lieu à un catalyseur hétérogène où les particules des deux métaux ne seraient pas en contact et possèderaient des tailles très variées.

En perspective, les propriétés catalytiques des différents échantillons seront testées et corrélées à leurs propriétés physico-chimiques déterminés lors de ce travail.



---

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

---

## Références bibliographiques

---

- [1]. S. Ivanova, thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, (2004)
- [2]. <http://Fr.wikipedia.org/wiki/or>
- [3]. T. Ngoc Dung, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, France, (2008)
- [4]. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. lett*, 2 (1987) 405
- [5]. N. Ameer. Mémoire de Magister, Université ABOUBEKER BELKAID-TLEMCEN, Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) Algérie, 2010
- [6]. F. Lemarchand, *l'or, Science et vie*, (2005) 110-121
- [7]. Museum national d'histoire naturelle, exposition 2009-2010, *or des Amériques*
- [8]. F. Pernot, *l'or, artémis*, 215 (2004) 162-165, (ISBN978-2844162823)
- [9]. D'après Dorvault (1875) dans l'ouvrage de Yannick Homieux, *de la lune au mortier*, éditions ACL, Nantes (1986)
- [10]. J. Boczkowski, Slanone, *Revue française d'allergologie*, 50 (2010) 214-216
- [11]. C. Louis, Fiche catalyse n°48, *Actualité chimique n °282* (2005) 49
- [12]. C. T. H. Stoddart, C. Kembal, *Journal of colloid science*, 11 (1956) 532-542
- [13]. E. W. Kraché, E. G. Rochow, *Inorganic and nuclear chemistry letters*, 1 (1965) 117-119
- [14]. P. Konova, A. Naydenov, C. venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, *Journal of molecular catalysis A: chemical*, 213 (2004) 235-240
- [15]. M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *Journal of catalysis*, 182 (1999) 430-440
- [16]. T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov, *Applied Catalysis A: General*, 202 (2000) 91-97
- [17]. T. A. Nijhuis, T. Q. Gardner, B. M. Weckhuysen, *Journal of catalysis*, 236 (2005) 153-163
- [18]. Y. Azizi, C. Petit, V. Pitchon, *Journal of Catalysis*, 256 (2008) 338-344
- [19]. C. Milone, C. Crisafulli, R. Ingoglia, L. Schipilliti, S. Galvagno, *Catalysis Today*, 122 (2007) 341-351
- [20]. Y. Chen, J. Qiu, X. Wang, J. Xiu, *Journal of Catalysis*, 242 (2006) 227-230
- [21]. A. Ueda, T. Oshima, M. Haruta, *Applied catalysis B: environmental*, 12 (1997) 81-93
- [22]. M. A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J. A. Odriozola, *Applied Catalysis B: environmental*, 161 (2005) 177-183

## Références bibliographiques

---

- [23]. M. Besson, A. Kallel, P. Gallezot, R. Zanella, C. Louis, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 471-476
- [24]. S. Biella, L. prati, M. Rossi, *Journal of Molecular Catalysis A: chemical*, 197 (2003) 207-212
- [25]. L. Prati, M. Rossi, *Journal of Catalysis*, 176 (1998) 552-560
- [26]. S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *Journal of Catalysis*, 206 (2002) 242-247
- [27]. M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. Van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm, *Journal of catalysis*, 197 (2001) 113
- [28]. G. C. Bond, *B. Imelik et al. (Editors)*, (1982) 1
- [29]. M. Haruta, *Cat. Tech*, 6 (2002) 102
- [30]. TiO<sub>2</sub>, fiche technique, Université du Maine, (2010)
- [31]. M. Che, L. Bonneviot, IN Successful design of Catalysts, T. Inui (Editor) (1988) Elsevier Science publishers B. V , Amsterdam, 147.
- [32]. J. P Brunelle, *Pure Applied Chemistry*, 50 (1978)1211
- [33]. A. Hugon, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, 2008
- [34]. R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal*, A 291 (2005) 62
- [35]. F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *J. Catal*, 231(2005) 105
- [36]. D. Guillemot, V.Y. Borovskov, V. B. Kazansky, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard, *J. Chem. Soc, Faraday Trans*, 93 (1997) 3587
- [37]. D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard, *Catal. Lett*, 41 (1996) 143
- [38]. D. A. Bulushev, I. Yuranov, E. I. Suvorova. P. A. Buffat, L. Kiwi-Minsker, *J. Catal*, 224 (2004) 8
- [39]. P. A. Sermon, G. C. Bond, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, I 75 (1979) 385
- [40]. K. Blik, T. D. Mitrelias, J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner, C. J. Kiely, F. E. Wagner, *Catal. Lett*, 75 (1998) 385
- [41]. N. W. Cant, w. K. Hall, *J. Phys. Chem*, 75 (1971) 2914
- [42]. S. Galvagno, G. Parravano, *J. Catal*, 55 (1978) 178
- [43]. W. Vogel, D. A. H. Cunningham, K. Tanaka, M. Haruta, *Catal. lett*, 40 (1996)175

## Références bibliographiques

---

- [44]. G. Pascal N. Mertens, P. Vandezand, X. Ye, H. Poelman, I. J. Vankelecom, D. Devos. *Applied catalysis A: General*, 355 (2009) 176-183
- [45]. G. Pascal N. Mertens, J. Wahlen, X. Ye, *Catal. Lett*, 118 (2007) 15-21
- [46]. Y. Yuan, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai, Y. Iwasawa, *Catal. lett*, 42 (1996) 15
- [47]. M. Okumura, M. Haruta, *Chem. Lett*, (2000) 396
- [48]. H. S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung, M. C. Kung, *J. Catal*, 210 (2002) 375
- [49]. W. N. Delgass, M. Boudart, G. Parravano, *J. Phys. Chem*, 72 (1968) 3563
- [50]. J. Y. Lee, J. Schwank, *Catal*, 102 (1986) 207
- [51]. P. Block, J. C. Bailar, *Journal of the American chemical society*, 73 (10) (1951) 4722-4725
- [52]. D. Ibano, Y. Yokota, T. Tominaga, *Chem. Lett*, 32 (2003) 574
- [53]. Y. Zhou, C. Y. Wang, Y. R. Zhu, Z. Y. Chen, *Chem. Mater*, 11 (1999) 2310
- [54]. F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, *Catalysis Today*, 61 (2000) 165-172
- [55]. L. Longenberger, G. Mills, *J. phys. Chem*, 99 (1995) 475
- [56]. L. Prati, G. Martra, *Gold bull*, 39 (1999) 96
- [57]. L. Prati, G. Martra, *Gold bull*, 32 (1999) 96
- [58]. L. Prati, F. Porta, *J. Catal*, 224 (2004) 397
- [59]. S. Coluccia, G. Martra, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, *CatalToday*, 61 (2000) 165
- [60]. L. Prati, F. Porta, S. Biella, M. Rossi, *Catal. Lett*, 90 (2003) 23
- [61]. F. Porta, L. Prati, M. Rossi, G. scari, *J. Catal*, 210 (2002) 464
- [62]. A. N. Grace, K. Pandian, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 290 (2006) 138-142
- [63]. S. Tsubota, S. Haruta, M. Kobayachi, T. Ueda, A. Nakahara, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 72 (1991) 695
- [64]. Turkevich, J. Stevenson, P. C. Hillier, *J. Trans. Faraday Soc*, 85 (1951) 55
- [65]. B. V. Enustun, J. Turkevich, *J. Am. chem. Soc*, 85 (1963) 3318
- [66]. L. Prati, F. Porta. *Applied Catalysis A: General*, 291 (2005) 199-203

## Références bibliographiques

---

- [67]. A. Gaiassi, L. Prati, *Catalysis Today*, 141 (2009) 378-384
- [68]. M. Haruta, H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi, F. Delannoy, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 44 (1988) 33
- [69]. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal*, 144 (1993) 175
- [70]. R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem*, B106 (2002) 7634
- [71]. G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Catal. Lett*, 44 (1997) 83
- [72]. A. Wolf, F. Schuth, *Appl. Catal*, A 226 (2002) 1
- [73]. M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, *Catal. Lett*, 51 (1998) 53
- [74]. C. K. Costello, M. C. Kung, H. -S. Oh, K. H. Kung, *Appl. Catal*, A 232 (2002) 159
- [75]. J. -N. Lin, B. -Z. Wan, *Appl. Catal*, B41 (2003) 83
- [76]. J. -H. Chem, J. -N. Lin, Y. -M. Kang, W. -Y. Yu, C. N. Kuo, B. -Z. Wan, *Appl. Catal*, A 291 (2005) 162
- [77]. M. Haruta, *Catalysis Today*, 36 (1997) 153
- [78]. F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *Chem. Commun*, (2004) 1642
- [79]. D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilivea, A. Naydenov, D. Mehanjiev, M. V. Abrashev, *Appl. Catal*, A: Gen. 209 (2001) 291
- [80]. L. Guzzi, A. Beck, A. Horvath, Koppany, Frey, I. Sajó, O. Geszti, D. Bazin, J. Lynch, *J. Mol. Catal*, 204 (2003) 545
- [81]. G. Yuan, J. Lianos Lopez, C. Louis, Delannoy, M. A. Kean, *Catal. Commun*, 6 (2005) 555
- [82]. J. Barbier, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Vol. 1 (Eds: G. Erti, H. Knozinger, J. Weitkamp), WileyVCH, Weinheim, (1997) 257
- [83]. G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, *Catalysis by gold, Catalytic Science Series*, 6 (2004)
- [84]. B. D. Chandler, A. B. Schabel, C. F. Blanford, L. H. Pignolet, *J. Catal*, 187 (1999) 367-384
- [85]. A. Uàzquez-Zavala, J. Garcia-Gomez, A. Gomez-Cortes, *Appl. Surf. Sci*, 167 (2000) 177
- [86]. A. Sachdev, J. Schwank, *J. Catal*, 120 (1989) 353
- [87]. A. Zwijnenburg, M. Saleh, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Catal. Today*, 72 (2002) 59

## Références bibliographiques

---

- [88]. Y. L. Lam, M. Boudart, *J. Catal*, 50 (1977) 530
- [89]. S. N. Reifsnnyder, H. H. Lamb, *J. Phys. Chem*, B103 (1999) 321
- [90]. C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Catal. Today*, 203 (2005) 102-103
- [91]. M. Bonarowska, J. Pielaszek, W. Juszczak, Z. Karpinski, *J. Catal*, 195 (2000) 304
- [92]. M. Bonarowska, J. Pielaszek, V. A. Semikolenov, Z. Karpinski, *J. Catal*, 209 (2002) 528-538
- [93]. J. Barbier, P. Marécot, G. D. Angel, P. Bosch, J. P. Boitiaux, B. Didillon, J. M. Dominguez, I. Schifter, G. Espinosa, *Appl. Catal*, A 116 (1999) 179
- [94]. G. Espinosa, G. D. Angel, Barbier, P. Bosch, Lara, D. Acosta, *J. Mol. Catal*, A164 (2000) 253
- [95]. P. D. Angel, J. M. Dominguez, G. D. Angel, J. A. Montoya, J. Capilla, E. Lamy-Pitara, J. Barbier, *Topics Catal*, 18 (2002) 183
- [96]. V. I. Belevantsev, G. R. Kolonin, S. K. R. Ryakhovskaya, *Russ. J. Inorg. Chem*, 17 (1972) 1303
- [97]. K. Qian, J. Fany, B. He, Z. Jiang, S. Wei, *J. Catal*, 255 (2008) 269
- [98]. V. I. Belevantsev, C. K. Kolonin, S. K. Ryahovskaya, *Zh. Neorg. Chim*, 17 (1972) 2492
- [99]. A. Y. Nechayev, G. V. Zvonarev, *Geokhimiya*, 6 (1983) 919
- [100]. Y. A. Nechayev, G. V. Nikolenko, *Geochem. Intl*, 32 (1986) 23
- [101]. S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, H. Herschbach, A.V. Dorsselaer, E. Leize, *Appl. Catal*, A. 298 (2006) 203
- [102]. S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Appl. Catal*, A. 267 (2004) 191
- [103]. S. -J. Lee, A. Gavriilidis, *J. Catal*, 206 (2002) 305
- [104]. M. Haruta, *The abilities and Potential of Gold as a Catalyst*; Report No. 393; The Osaka national Research Institute: Osaka, Japan, (1999) PP1-93
- [105]. M. Haruta, A. Ueda, S. Tsubota, R. M. Torres Sanchez, *Catal. Today*, 29 (1996) 443
- [106]. H. H. Kung, M. C. Kung, C. K. Costello, *J. Catal*, 216 (2003) 425
- [107]. *Report of The Osaka National Research institute*, 393 (1999) 1
- [108]. Q. Xu, K. C. C. Kharas, A. k. Datye, *Catalysis Letters*, 85 (2003) 229-235

## Références bibliographiques

---

- [109] L. Delannoy, N. El Hassan, A. Musi, N. Nguyenle To, J. M. Krafftand C. Louis, *J. Phys. Chem*, B110 (2006) 22471-22478
- [110] R. J. Puddephatt, D 63 The Chemistry of Gold, *Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1978)*
- [111] W. R. Mason, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc*, 90 (1968) 5721
- [112] E. Weitz, *Leibigs Ann. Chem*, 410 (1915) 117
- [113] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tagakova, A. Andreev, R. Giovanoli, *Applied Catalysis A: General*, 134 (1996) 275
- [114] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *Journal of Catalysis*, 188 (1999) 176
- [115] D. Andreeva, Vidakiev, T. Tabakova, A. Andreev, *Journal of Catalysis*, 158 (1996) 354
- [116] C. Dahmen, G. Von Plessen, *Aust. J. Chem*, 60 (2007) 447
- [117] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem*, B. 107 (2003) 668
- [118] A. Kawabata, R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan*, 21 (1966) 1765
- [119] S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem*, B. 101 (1997) 3713
- [120] K. R. Souza, A. F. F. de lima, F. F. de Sousa, L. Gorenstin, *Applied Catalysis, A: Gen.* 340 (2008)133
- [121] M. -V. Meli, R. B. Lennox, *J. Phys. Chem*, C. 111 (2007) 3658
- [122] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*. Seconde Edition. NewYork: John Wiley et Sons, (1975)
- [123] M. A. Elsayed, S. Link, *J. Phys. Chem*, B. 103 (1999) 4212
- [124] G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, A. Bouhelier, *Chem Phys Letters*, 461 (2008) 171
- [125] V. Subramanian, E. EWolf, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc*, 126 (2004) 4943
- [126] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *J. Catal*, 223 (2004) 328
- [127] A. Hugon, L. Delannoy, C. Louis, *Europacat-VIII, to be published*
- [128] Sirphong Rojluechai, Sumaeth Chavadej, JohannesW. Schwank, Vissanu Meeyoo. *Catalysis Communications*, 8 (2007) 57-64
- [129] D. J. R. Zhao, G. Lv, G. Qian, L. Yan, X. Wang, J. Suo, *Chem. Commun*, (2004) 904
- [130] P. Claus, H. Hofmeister, C. Mohr, *Gold Bull*, 37 (2004) 181

## Références bibliographiques

---

- [131]. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, R. Giovanoli, *Bulg. Chem. Commun*, 30 (1998) 59-67
- [132]. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today*, 72 (2002) 51-57
- [133]. A. N. Pestryakov, N. Bogdanchikova, A. Simakov, I. Tuzovskaya, F. Jentoft, M. Farias, A. Diaz. *Surface Science*, 601 (2007) 3792-3795
- [134]. Technique de l'ingénieur: D. Dibenedetto, P. Breuil, *Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultra violet et le visible*, (2004) 2795V2-1
- [135]. M. Hosseini, thèse de Doctorat, Université du LITTORAL-Cote D'opale, 2008
- [136]. A. Hakkoum, Mémoire de magister, Université ABOUBEKER BELKAID-TLEMEN, laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) Algérie, 2010
- [137]. [http://Fr.wikipedia.org/wiki/spectrom%C3%A9trie\\_de\\_FluorescenceX](http://Fr.wikipedia.org/wiki/spectrom%C3%A9trie_de_FluorescenceX)
- [138]. A.J. A. Peck, C. Drewitt, B. I. Swanson, G. E. Brown Jr, *Geochimica et cosmochimica Acta*, 55 (1991) 671
- [139]. A. Smahi, Mémoire de master, Université ABOUBEKER BELKAID-TLEMEN, Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) Algérie, 2011
- [140]. R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C. Henry, C. Louis, *J. Catal*, 222 (2004) 357
- [141]. S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 91(1995) 227
- [142]. M. A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J. A. Odriozola, *Applied Catalysis, A: Gen.* 234 (2002) 65
- [143]. F. Bocuzzi, G. Cerrato, F. Pinna, G. Strukul, *J. Phys. Chem*, B.102 (1998) 5733
- [144]. Y.A. S. Deki, H. Yanagimoto, K. Ishii, K. Akamatsu, M. Mizuhata, A. Kajinami, *J. Mater. Chem*, 6 (1996) 1879
- [145]. J. L. Margitfalvi, A. Fasi, M. Hegedus, F. Lonyi, S. Gobolos, N. Bogdanchikova, *Catal. Today*, 72 (2002) 157
- [146]. A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal*, (2005) 232
- [147]. A. M. Venezia, V. La Parola, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, *Applied catalysis A: General*, (2004), 264, 43



## Références bibliographiques

---

[148] A .Ueda , M. Haruta, Gold Bulletin, (1999), 32, 1

## ملخص :

يختص هذا العمل بتحضير المحفزات أحادية المعدن ذهب/حامل بالترسيب والوضع باليوريا، نحاس/حامل بالتشرب، وثنائية المعدن ذهب- نحاس/حامل بثنائية الترسيب و الوضع باليوريا، أو بالترسيب و الوضع باليوريا للذهب متبوعا بالتشرب للنحاس.

أظهرت نتائج الوصف أن هذه المحفزات تملك جزيئات نانومترية من الذهب تبلغ حوالي 3 نانومتر. وجود الكلور على المحفز أو ارتفاع درجة حرارة الإرجاع يحث على ارتفاع مقياس جزيئات الذهب. أحسن الشروط تتمثل في الغسل الفعال لإزالة العدد الأقصى من أيونات الكلور والإرجاع التدريجي مع تدفق غاز الهيدروجين في 200 °م للحصول على محفز جد متجانس و جزيئات نانومترية من الذهب ذات مقياس حوالي 1,6 نانومتر .

ثنائية الترسيب و الوضع باليوريا هي الطريقة الموافقة لإعداد المحفزات ثنائية المعدن ذهب - نحاس/ حامل.

## الكلمات المفتاحية :

الجزيئات النانومترية , ذهب , نحاس , أكسيد التيتانيوم , المحفزات أحادية المعدن , المحفزات ثنائية المعدن , تحليل عنصري , الكشف بالمجهر الإلكتروني , المطيافية المرئي- ما فوق البنفسجي .

## Résumé :

Ce travail porte sur la préparation de catalyseur mono métalliques Au/TiO<sub>2</sub> par DPU, Cu/TiO<sub>2</sub> par imprégnation et bimétalliques Au-Cu/TiO<sub>2</sub> par Co-DPU, ou par DPU d'or suivi d'imprégnation de cuivre.

Les résultats des caractérisations montrent que ces catalyseurs possèdent des nanoparticules d'or d'environ 3nm. La présence de chlorure sur le catalyseur ou l'augmentation de la température de réduction favorisent le frittage des particules d'or. Les meilleures conditions étant un lavage efficace pour éliminer un maximum de d'ion Cl<sup>-</sup> et une réduction douce sous flux d'hydrogène à 200°C aboutissent à un catalyseur très homogène et des nanoparticules d'or de 1,6 nm en moyenne. La Co-DPU est la méthode la plus appropriée pour la synthèse de catalyseurs bimétalliques Au-Cu/TiO<sub>2</sub>.

Mots clés : nanoparticules, Au, Cu, oxyde de titane, catalyseur monométallique, catalyseur bimétallique, MET, UV-Vis, MEB-EDX, Fluorescence X.

## Abstract :

This work concerns the preparation of monometallic Au/TiO<sub>2</sub> by DPU, Cu/TiO<sub>2</sub> by impregnation and bimetallic Au-Cu/TiO<sub>2</sub> by Co-DPU or DPU + impregnation.

The characterization results show that these catalysts have gold nanoparticles smaller than 3 nm. Gold particles sintering is favored by the presence of Cl<sup>-</sup> ions or the increase of the reduction temperature. The best conditions are an efficient washing and a reduction at mild conditions (200°C) which lead to a very homogeneous catalyst with gold nanoparticles of around 1,6 nm. Co-DPU is the most suitable preparation way for bimetallic Au-Cu catalysts.

Key words: nanoparticles, Au, Cu, titania, monometallic catalysts, bimetallic catalysts, TEM, SEM-EDX, UV-Vis spectroscopy