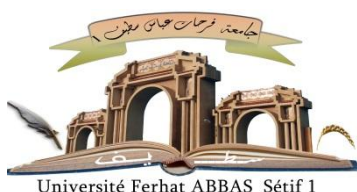


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ferhat ABBAS Sétif 1



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE EN COTUTELLE

**Présentée au Département de Génie des procédés
Pour l'obtention du diplôme de**

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des procédés

Option: Génie chimique

Par

CHENOUF Meriem

THÈME

**Synthèse, caractérisation et réactivité catalytique
des nanoparticules d'or supportées sur argile et sur
supports oxydes**

Soutenue le/...../..... devant le Jury:

| | | | |
|--|-------------------|-----------------------------------|------------------|
| BOUTAHALA Mokhtar | Professeur | Univ. Ferhat Abbas Sétif 1 | Président |
| AMMARI Fatima | Professeur | Univ. Ferhat Abbas Sétif 1 | Directeur |
| ODRIOZOLA José Antonio | Professeur | Univ. Sevilla | Directeur |
| IVANOVA Svetlana | Professeur | Univ. Sevilla | Directeur |
| FERNANDEZ SANZ Javier | Professeur | Univ. Sevilla | Examineur |
| BOBADILLA BALADRON Luis Francisco | M.C.A. | Univ. Sevilla | Examineur |
| MANIAI H.Abdelsalam | Professeur | Univ. Constantine 3 | Examineur |

Remerciements

Je remercie avant tout Dieu qui m'a aidé à accomplir ce travail

*Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à mon encadreur Madame **Fatima AMMARI** Professeur à l'Université de Sétif-1, pour m'avoir encadrée et pour avoir suivi avec beaucoup d'intérêt ce travail, pour ses nombreux conseils, son soutien, sa confiance et la qualité de son encadrement.*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Génie du Procédé Chimique (LGPC) de l'Université de Sétif et au sein de l'Institut de Science des Matériaux (CSIC-ICMS), de l'Université de Séville.

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon co-encadreur Mr **José Antonio Odrizola**, Professeur à l'Université de Séville, pour m'avoir acceptée au sein de son équipe, pour tout ce qu'il m'a apporté durant mon séjour au laboratoire; son intérêt et son soutien envers ce travail et surtout la confiance et la gentillesse qu'il m'a manifestées pendant ma formation au laboratoire.*

*Je remercie très chaleureusement Mme **Svetlana Ivanova**, Professeur à l'Université de Séville, pour ses conseils avisés, son soutien, sa gentillesse et sa précieuse aide et pour l'intérêt qu'elle a portée aux résultats et qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.*

*Mes remerciements les plus vifs vont au Professeur **S.Nacef**, Directeur de LGPC pour m'avoir accueillie au sein de son Unité.*

*Je suis extrêmement honorée que Mr **Mokhtar Boutahala**, Professeur à l'université de Ferhat Abbas – Sétif 1 ait accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Mes plus vifs remerciements vont à Mr **BOBADILLA BALADRON Luis Francisco**, M.C.A à l'université de Seville, qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.*

*Je tiens également à remercier Mr **Javier Fernandez Sanz** professeur à l'université de Séville, Ainsi que Mr **Abdelsalam H. Maniai** professeur à l'Université de Constantine 3, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.*

*J'exprime mes profondes gratitudes à **mes parents** pour leurs encouragements, leur soutien et pour les sacrifices qu'ils ont enduré.*

Aussi je tien a remercier toute ma famille ainsi que Anis Hadiby pour m'avoir soutenus.

Enfin, je voudrais tout autant exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction 1

Chapitre I : Etude bibliographique

| | |
|--|-----------|
| 1. Généralités sur l'or | 4 |
| 2. Les nanoparticules d'or | 4 |
| 2.1. Les colloïdes d'or | 6 |
| 2.2. Méthodes de stabilisation des suspensions colloïdales | 7 |
| 2.2.1. Stabilisation électrostatique | 7 |
| 2.2.2. Stabilisation stérique | 7 |
| 2.2.3. Stabilisation électrostérique | 8 |
| 3. Méthodes de synthèse de nanoparticules d'or supportées | 9 |
| 3.1. Imprégnation | 10 |
| 3.2. Dépôt- précipitation | 10 |
| 3.3. Échange ionique | 11 |
| 3.4. Dépôt colloïdal | 11 |
| 3.4.1. Synthèse de solutions colloïdales par réduction d'un sel d'or | 12 |
| 3.4.2. Introduction des NPs d'or préformées sur un support | 12 |
| 4. Propriétés optiques et catalytiques des nanoparticules d'or supportées | 13 |
| 4.1. Propriétés optiques | 13 |
| 4.2. Propriétés catalytiques | 15 |
| 5. Réactions d'oxydation | 15 |
| 5.1. Oxydation du CO | 15 |
| 5.2. Oxydation sélective du glucose | 16 |
| 6. Réaction de réduction | 17 |
| 6.1. Réduction de 4-Nitrophénol | 18 |
| 7. Influence du support sur les propriétés structurales et catalytiques des NPs d'or supportées | 18 |
| 8. Résumé de l'étude bibliographique | 19 |
| 9. But de la thèse | 20 |

Chapitre II : Méthode de préparation, de tests catalytique et de caractérisation des catalyseurs

| | |
|---|-----------|
| 1. Procédure de préparation des catalyseurs à base de nanoparticules d'or | 22 |
| 1.1. Etape de préparation | 22 |
| 1.1.1. Méthode de préparation | 22 |
| 1.1.1.1. Réduction chimique | 22 |
| 1.1.1.2. Dépôt colloïdal de nanoparticules d'or sur le support | 23 |
| 1.1.1.3. Séchage | 24 |
| 1.1.1.4. Calcination | 25 |
| 1.2. Echantillons préparés | 25 |
| 1.2.1. Sels précurseurs, agents réducteurs, support et agents stabilisateurs utilisés | 25 |
| 1.2.1.1. Le sel précurseur métallique | 25 |
| 1.2.1.2. L'agent réducteur | 26 |
| 1.2.1.3. Supports oxydes utilisés pour les systèmes à base de nanoparticules d'or supportées | 26 |
| A. L'oxyde de cérium CeO₂ | 26 |
| B. Oxydes mixtes de cérium-zircone | 27 |
| C. CeO₂-Al₂O₃ | 28 |
| 1.2.1.4. Agents stabilisateurs | 29 |
| 1.2.2. Préparation des catalyseurs à base de nanoparticules d'or | 35 |
| 1.2.2.1. Préparation des systèmes catalytiques Au-montmorillonite | 35 |
| 1.2.2.2. Préparation des systèmes catalytiques Au/support par dépôt colloïdale | 36 |
| A. Catalyseurs préparés à partir de la montmorillonite Mt comme agent Stabilisateur | 36 |
| B. Catalyseurs préparés à partir du PVA comme agent Stabilisateur | 37 |
| 2. Tests catalytiques | 39 |
| 2.1. Réduction du 4-nitrophénol | 39 |
| 2.1.1. Propriétés physico-chimiques du p-NP | 39 |
| 2.1.2. Conditions opératoire | 40 |
| 2.1.3. Expression des résultats | 42 |
| 2.1.3.1. Calcul de la constante de vitesse de la réaction | 42 |
| 2.1.3.2. Effluence de la température (Énergie d'activation) | 42 |
| 2.2. Oxydation du monoxyde de carbone CO | 43 |
| 2.2.1. Propriétés des réactifs | 43 |
| 2.2.2. Analyse des produits de réaction CPG | 43 |

| | |
|---|----|
| 2.2.2.1. Principe | 43 |
| 2.2.3. Calcul des différentes grandeurs | 44 |
| 2.2.3.1. Conversion | 44 |
| 2.2.3.2. Vitesse spécifique | 44 |
| 2.2.3.3. Turnover Fréquency TOF | 44 |
| 2.3. Oxydation du glucose | 45 |
| 2.3.1. Analyse des produits de réaction | 46 |
| 2.3.2. Courbe d'étalonnage | 46 |
| 2.3.3. Calcul des différentes grandeurs | 47 |
| 3. Caractérisation des catalyseurs | 49 |
| 3.1. Spectroscopie UV-Visible | 50 |
| 3.1.1. Principe | 50 |
| 3.2. Mesure de l'aire spécifique des catalyseurs, du diamètre de pore et du volume poreux | 52 |
| 3.3. Diffraction des rayons-X, DRX | 54 |
| 3.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, IRTF | 56 |
| 3.4.1. Principe | 56 |
| 3.4.2. Appareillage | 57 |
| 3.5. Analyse élémentaire (fluorescence X (XRF)) | 57 |
| 3.6. Microscopie électronique à transmission MET | 58 |
| 3.6.1. Mesure des tailles des particules | 59 |
| 3.6.2. Calculs de la dispersion de l'or | 59 |

Chapitre III : *Caractérisation physico-chimique des catalyseurs*

| | |
|--|----|
| 1. Caractérisation des catalyseurs Au-Mt | 62 |
| 1.1. Analyse chimique | 62 |
| 1.2. Mesure de surface spécifique et du volume poreux | 62 |
| 1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, IRTF | 64 |
| 1.4. Spectrophotométrie UV-Visible | 65 |
| 1.5. Diffraction des rayons-X (DRX) | 67 |
| 1.5.1. Effet du pourcentage d'or | 69 |
| 1.5.2. Mesure des tailles de particules | 70 |
| 1.6. Microscopie électronique à transmission (MET) | 70 |

| | |
|--|----|
| 1.6.1. Catalyseur 2Au-Mt4 | 70 |
| 1.6.2. Catalyseur 2Au-Mt2 | 72 |
| 1.6.3. Catalyseur 2Au-Mt1 | 73 |
| 1.7. Comparaison des résultats entre les catalyseurs Au-Mt4 et Au-Mt1 | 75 |
| 2. Catalyseurs Au-Mt/oxyde | 77 |
| 2.1. Analyse chimique | 77 |
| 2.2. Mesure de surface spécifique et du volume poreux | 77 |
| 2.3. Spectrophotométrie UV-Visible | 78 |
| 2.4. Diffraction de rayons-X (DRX) | 79 |
| 2.4.1. Effet de la Mt | 83 |
| 2.4.2. Mesure des tailles de particules | 83 |
| 2.5. Microscopie électronique à transmission (MET) | 83 |
| 2.5.1. Au-Mt/Ce | 84 |
| 2.5.2. Au-Mt/50CeZr | 85 |
| 2.5.3. Au-Mt/20CeAl | 86 |
| 2.6. Comparaison des résultats de caractérisation entre les catalyseurs Au-Mt et Au-Mt/support | 88 |
| 3. Catalyseurs Au-PVA/support | 88 |
| 3.1. Analyse chimique | 88 |
| 3.2. Mesure de surface spécifique et du volume poreux | 89 |
| 3.3. Spectrophotométrie UV-Visible | 90 |
| 3.4. Diffraction de rayons-X (DRX) | 90 |
| 3.5. Microscopie électronique à transmission (MET) | 92 |
| 3.5.1. 2Au-PVA/Ce | 93 |
| 3.5.2. 2Au-PVA/50CeZr | 94 |
| 3.5.3. 2Au-PVA/20CeAl | 95 |
| 4. Etude comparative et discussion des résultats | 97 |

Chapitre IV : Résultats catalytiques

| | |
|--|-----|
| 1. Réduction du 4-nitrophenol 4-NP en 4-aminophénol 4-AP | 98 |
| 1.1. Catalyseur Au-Mt | 99 |
| 1.1.1. Tests à blanc | 100 |
| 1.1.2. Evolution de l'absorbance en fonction du temps | 101 |

| | |
|--|-----|
| 1.1.3. Calcul de la constante de vitesse de la réaction | 103 |
| 1.1.4. Effet du pourcentage d'or | 104 |
| 1.1.5. Effets de cycles successifs, réduction-réaction | 105 |
| 1.1.6. Résumé des principaux résultats catalytiques | 106 |
| 1.1.7. Corrélations propriétés catalytiques, caractérisations | 106 |
| 1.2. Système catalytique Au-Mt/support | 107 |
| 1.2.1. Tests à blanc | 107 |
| 1.2.2. Calcul de la constante de vitesse de la réaction | 108 |
| 1.2.3. Effet de la présence de la montmorillonite | 109 |
| 1.2.4. Effet de la variation de la température de réaction et calcul de l'énergie d'activation | 110 |
| 1.2.5. Effets de cycles successifs, réduction-réaction | 112 |
| 1.2.6. Résumé des principaux résultats catalytiques | 113 |
| 1.2.7. Résumé des caractérisations | 113 |
| 1.2.8. Corrélations propriétés catalytiques, caractérisations | 114 |
| 1.3. Système catalytique Au-PVA/oxyde | 114 |
| 1.3.1. Calcul de la constante de vitesse de la réaction | 115 |
| 1.3.2. Effet de la variation de la température de réaction et calcul de l'énergie d'activation | 116 |
| 1.3.3. Effets de cycles successifs, réduction-réaction | 118 |
| 1.3.4. Résumé des principaux résultats catalytiques | 118 |
| 1.3.5. Corrélations propriétés catalytiques, caractérisations | 119 |
| 1.4. Discussion et conclusion générale sur la réaction du 4-NP réduction | 119 |
| 2. Oxydation du CO | 123 |
| 2.1. Evolution de la conversion du CO | 124 |
| 2.1.1. Effet d'agent stabilisateur, la montmorillonite | 127 |
| 3. Oxydation du glucose | 128 |
| 3.1. Conditions opératoires | 128 |
| 3.2. Catalyseur Au-Mt/oxyde | 129 |
| 3.2.1. Effet d'agent stabilisateur, la Mt | 132 |
| 3.3. Système catalytique Au-PVA/support | 134 |
| 3.4. Etude comparatives entre les systèmes Au-Mt/support et Au-PVA/support | 136 |
| 3.5. Tests catalytique en milieu alcalin | 137 |
| 3.6. Test de reproductibilité Effets de cycles successifs | 138 |
| 3.7. Résumé des principaux résultats et conclusion | 139 |
| 3.8. Discussion générale et conclusion sur les réactions d'oxydations CO et glucose .. | 140 |

Chapitre V : Discussion générale et conclusion

| | |
|--|------------|
| Conclusion | 141 |
| Références bibliographiques | 145 |
| Resumen español..... | 156 |

Liste des figures

| <u>Chapitre I</u> | |
|----------------------------|---|
| <i>Figure I.1</i> | Différentes utilisations de l'or du Moyen Age à nos jours. |
| <i>Figure I.2</i> | Représentation schématique de la stabilisation électrostatique. |
| <i>Figure I.3</i> | Représentation schématique de la stabilisation stérique. |
| <i>Figure I.4</i> | Représentation schématique de la stabilisation électrostérique. |
| <i>Figure I.5</i> | Approche d'élaboration de nanoparticules. |
| <i>Figure I.6</i> | Oscillation des électrons de surface d'une nanoparticule sphérique soumise à un champ électromagnétique résonance plasmonique de surface. |
| <i>Figure I.7</i> | Schéma des structures de bande : de l'atome au solide. |
| <i>Figure I.8</i> | Oxydation sélective de glucose en acide gluconique sur le catalyseur Au/C. |
| <i>Figure I.9</i> | Oxydation sélective de glucose en acide gluconique sur le catalyseur Au/CeO ₂ . |
| <u>Chapitre II</u> | |
| <i>Figure II.1</i> | La polarisation de surface d'un oxyde minéral. |
| <i>Figure II.2</i> | Structure cristalline de la cérine. |
| <i>Figure II.3</i> | Exemple de structure de type cérine-zircone de composition Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ . |
| <i>Figure II.4</i> | Structure de la montmorillonite. |
| <i>Figure II.5</i> | Schéma de la préparation des catalyseurs Au-Mt/Oxyde. |
| <i>Figure II.6</i> | Schéma de la préparation des catalyseurs Au-PVA/Oxyde. |
| <i>Figure II.7</i> | Les spectres d'absorption de 4-NP avant (courbe noire) et après addition de NaBH ₄ 4-nitrophenolate (courbe rouge) et 4-AP. |
| <i>Figure II.8</i> | Schéma réactionnel typique avec un spectre UV-visible obtenu en suivant la réaction de réduction du 4-NP en 4-AP. |
| <i>Figure II.9</i> | Réacteur utilisé pour l'oxydation du CO. |
| <i>Figure II.10</i> | Courbes d'étalonnage des différents produits de l'oxydation du glucose. |
| <i>Figure II.11</i> | Chromatogramme typique obtenue après la réaction d'oxydation du glucose. |
| <i>Figure II.12</i> | Schéma de la réaction d'oxydation du glucose. |

| | |
|----------------------------|---|
| <i>Figure II.13</i> | Spectrophotomètre SHIMADZU UV-1700. |
| <i>Figure II.14</i> | Différents types d'isothermes d'adsorption-désorption. |
| <i>Figure II.15</i> | Les quatre types de boucle d'hystérésis selon la classification de l'IUPAC. |
| <i>Figure II.16</i> | Mesure de l'aire spécifique (BET). |
| <i>Figure II.17</i> | Diffraction des rayons X (DRX). |
| <i>Figure II.18</i> | Variation de la dispersion théorique avec la taille des particules dans un modèle cuboctaédrique avec les deux corrections pour les surfaces de contact. |
| <i>Figure II.19</i> | Photos du microscope ferme et ouvert à gauche. Schéma avec lentilles et défecteur du microscope à droite. |
| <u>Chapitre III</u> | |
| <i>Figure III.1</i> | Isotherme d'adsorption de la montmorillonite et du catalyseur 2Au-Mt1. |
| <i>Figure III.2</i> | Spectre IR de la montmorillonite sodique et du catalyseur 2Au-Mt1. |
| <i>Figure III.3</i> | Spectre UV-visible typique du sel précurseur d'or (HAuCl_4) en solution en présence de NaBH_4 après 15min de réduction. |
| <i>Figure III.4</i> | Diffractogrammes de la montmorillonite seule et des catalyseurs 2Au-Mt4, 2Au-Mt2 et 2Au-Mt1 dans la région de 2θ entre 5 et 90° . |
| <i>Figure III.5</i> | Diffractogrammes de la montmorillonite seule et des catalyseurs 2Au-Mt4 et 2Au-Mt1 dans la région de 2θ entre 5 et 90° a) et entre 33 et 41° b). |
| <i>Figure III.6</i> | Diffractogrammes des catalyseurs à 2% Au comparés aux catalyseurs à 5% Au. |
| <i>Figure III.7</i> | Cliché de MET sur 2Au-Mt4. |
| <i>Figure III.8</i> | Distribution en taille des particules du catalyseur 2Au-Mt4. |
| <i>Figure III.9</i> | Cliché de MET sur 2Au-Mt2. |
| <i>Figure III.10</i> | Distribution en taille des particules du catalyseur 2Au-Mt1. |
| <i>Figure III.11</i> | Cliché de MET sur 2Au-Mt1. |
| <i>Figure III.12</i> | Distribution en taille des particules du catalyseur 2Au-Mt1. |
| <i>Figure III.13</i> | Spectre UV-visible typique du sel précurseur d'or (HAuCl_4) en solution en présence de NaBH_4 et de HCl après 15min de réduction. |
| <i>Figure III.14</i> | Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs Au-Mt/oxyde et Au/oxyde (sans Mt). |

| | |
|---------------------------|--|
| Figure III.15 | Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs Au-Mt/oxyde. |
| Figure III.16 | Cliché de MET sur Au-Mt/Ce. |
| Figure III.17 | Distribution en taille des particules du catalyseur 2Au-Mt1. |
| Figure III.18 | Vue par microscopie électronique en transmission du catalyseur Au-Mt/50CeZr et distribution des tailles de particules. |
| Figure III.19 | Vue par microscopie électronique en transmission du catalyseur Au-Mt/20CeAl et distribution des tailles de particules. |
| Figure III.20 | Spectre UV-visible de la solution d'or colloïdale après 15min de réduction. |
| Figure III.21 | Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs Au-PVA/oxyde. |
| Figure III.22 | Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs Au-PVA/oxyde. |
| Figure III.23 | Vue par microscopie électronique en transmission du catalyseur Au-PVA/Ce et distribution des tailles de particules. |
| Figure III.24 | Vue par microscopie électronique en transmission du catalyseur Au-PVA/50CeZr et distribution des tailles de particules. |
| Figure III.25 | Vue par microscopie électronique en transmission du catalyseur Au-PVA/20CeAl et distribution des tailles de particules. |
| <u>Chapitre IV</u> | |
| Figure IV.1 | Évolution du spectre UV-Vis de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium sur Mt seule. |
| Figure IV.2 | Évolution de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium catalysé par 2Au-Mt4 en fonction du temps. |
| Figure IV.3 | Évolution de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium catalysé par 2Au-Mt2 en fonction du temps. |
| Figure IV.4 | Évolution de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium catalysé par 2Au-Mt1 en fonction du temps. |
| Figure IV.5 | Tracé de $\ln(A(t)/A(0)) = f(t)$ pour 2Au-Mt4 a), 2Au-Mt2 b) et 2Au-Mt1 c). |
| Figure IV.6 | a) Évolution de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium en fonction du temps, b) Tracé de $\ln(A(t)/A(0))$ catalysé par 5Au-Mt1. |
| Figure IV.7 | Étude de la réutilisation de catalyseur 2Au-Mt1. |

| | |
|---------------------|---|
| Figure IV.8 | Évolution des spectres UV-Vis de la réduction du p-nitrophénol par le borohydrure de sodium catalysé sur oxydes seuls. |
| Figure IV.9 | Évolution des spectres UV-Vis de la réduction du p-nitrophénol sur Au-Mt/Ce, Au-Mt/50CeZr et Au-Mt/20CeAl. |
| Figure IV.10 | Les tracés de $\ln(A_t/A_0)$ en fonction du temps pour les catalyseurs Au-Mt/Ce, Au-Mt/50CeZr et Au-Mt/20CeAl. |
| Figure IV.11 | a) Évolution de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium en fonction du temps, b) Tracé de $\ln(A(t)/A(0))$ catalysé par Au/Ce. |
| Figure IV.12 | Tracé d'Arrhenius pour la réduction du p-NP sur les catalyseurs Au-Mt/Ce, Au-Mt/50CeZr et Au-Mt/20CeAl. |
| Figure IV.13 | Evolution de la conversion du 4-NP en fonction du nombre de cycle. |
| Figure IV.14 | Évolution des spectres UV-Vis de la réduction du p-nitrophénol par le borohydrure de sodium catalysé par Au-PVA/Ce, Au-PVA/50CeZr et Au-PVA/20CeAl. |
| Figure IV.15 | Les tracés de $\ln(A_t/A_0)$ en fonction du temps pour les catalyseurs Au-PVA/Ce, Au-PVA/50CeZr et Au-PVA/20CeAl. |
| Figure IV.16 | Tracé d'Arrhenius pour la réduction du p-NP sur les catalyseurs Au-PVA/Ce, Au-PVA/50CeZr et Au-PVA/20CeAl. |
| Figure IV.17 | Evolution de la conversion en fonction de nombre de cycle sur le catalyseur Au-PVA/50CeZr. |
| Figure IV.18 | Illustration de l'activité des catalyseurs dans la réduction du 4-nitrophénol. |
| Figure IV.19 | Mécanisme réactionnel de la réduction du 4-NP. |
| Figure IV.20 | Evolution de la Conversion du CO (%) en fonction de la température de réaction sur avec Au-Mt/support, a) et Au-PVA/support, b). |
| Figure IV.21 | Illustration de l'activité des catalyseurs dans l'oxydation du CO. |
| Figure IV.22 | Conversion du CO des catalyseurs Au-Mt/oxyde seulement, sans présence de la montmorillonite Mt. |
| Figure IV.23 | Conversion du glucose (%) en fonction de la température sur le catalyseur Au-Mt/Ce (600 tr/min, 18 h). |
| Figure IV.24 | Rendement en différents produits (%) en fonction de la température de réaction sur Au-Mt/Ce (600 tr/min, 18 h). |

| | |
|---------------------|--|
| Figure IV.25 | Effet du support sur la conversion du glucose (A) et les rendements en produit (B). |
| Figure IV.26 | Comparaison entre les systèmes Au/support et Au-Mt/support dans l'oxydation du glucose. |
| Figure IV.27 | Rendement en différents produits (%) en fonction du support sur Au/support (600 tr/min, 18 h). |
| Figure IV.28 | Effet du support sur la conversion du glucose (A) et rendements en produit (B) pour les systèmes Au-PVA/support. |
| Figure IV.29 | Illustration de l'activité des catalyseurs dans l'oxydation du glucose. |
| Figure IV.30 | A) Conversion du glucose (%) en présence de NaOH (600 tr/min, 18h) B) Rendement (%). |
| Figure IV.31 | Evolution de la conversion du glucose en fonction du nombre de cycle sur Au-Mt/Ce. |

Liste des tableaux

| <u>Chapitre I</u> | |
|-----------------------------|--|
| <i>Tableau I.1</i> | Représentation idéale de nanoparticules octaédriques indiquant le nombre d'atomes de surface en fonction de la taille des nanoparticules. |
| <u>Chapitre II</u> | |
| <i>Tableau II.1</i> | Données cristallographiques de la cérine. |
| <i>Tableau II.2</i> | Analyse chimique de l'argile brute. |
| <i>Tableau II.3</i> | Liste des catalyseurs Au-Mt préparés. |
| <i>Tableau II.4</i> | Liste des catalyseurs Au-Mt/support préparés. |
| <i>Tableau II.5</i> | Liste des catalyseurs Au-PVA/support préparés. |
| <i>Tableau II.6</i> | Propriétés physico-chimiques du p-NP. |
| <u>Chapitre III</u> | |
| <i>Tableau III.1</i> | Résultats d'XRF sur Au-Mt/oxyde. |
| <i>Tableau III.2</i> | Surface spécifique, diamètre de pore et volume poreux des catalyseurs. |
| <i>Tableau III.3</i> | Tailles des particules des catalyseurs. |
| <i>Tableau III.4</i> | Tailles des particules sur les catalyseurs Au-Mt4 et Au-Mt1: comparaison des résultats par TEM et DRX. |
| <i>Tableau III.5</i> | Résultats d'XRF sur Au-Mt/oxyde. |
| <i>Tableau III.6</i> | Surface spécifique diamètre de pore et volume poreux des catalyseurs Au-Mt/support. |
| <i>Tableau III.7</i> | Taille des nanoparticules d' Au par DRX. |
| <i>Tableau III.8</i> | Résultats d'XRF sur Au-PVA/support. |
| <i>Tableau III.9</i> | Surface spécifique diamètre de pore et volume poreux des catalyseurs Au-PVA/support. |
| <u>Chapitre IV</u> | |
| <i>Tableau IV.1</i> | Résultats de temps correspond à 100% de conversion du 4-NP, noté t_f et de la constante de vitesse des catalyseurs Au-Mt/Ce, Au-Mt/50CeZr et Au-Mt/20CeAl. |

| | |
|----------------------|---|
| Tableau IV.2 | Résultats de temps correspond à 100% de conversion du 4-NP, noté t_f et de la constante de vitesse des catalyseurs Au/Ce et Au-Mt/Ce. |
| Tableau IV.3 | Réduction du 4-NP sur Au-Mt/support, à différentes températures de réactions. |
| Tableau IV.4 | Résultats de temps final de réaction et de la constante de vitesse des catalyseurs Au-PVA/Ce, Au-PVA/50CeZr et Au-PVA/20CeAl. |
| Tableau IV.5 | Réduction du 4-NP sur Au-PVA/support, à différentes températures de réactions. |
| Tableau IV.6 | Activité des différents systèmes catalytiques dans la réduction du 4-NP. |
| Tableau IV.7 | Activité spécifique des catalyseurs à 50°C. |
| Tableau IV.8 | Conversion de la réaction d'oxydation du CO, à T=50°C. |
| Tableau IV.9 | Résumé des résultats de conversion, sélectivité et rendement des systèmes Au/support et Au-Mt/support. |
| Tableau IV.10 | Résumé des résultats de conversion, sélectivité et rendement des systèmes Au-PVA/support. |
| Tableau IV.11 | TOF des catalyseurs et dispersion des particules d'or pour la réaction d'oxydation du glucose. |

Introduction Générale

Les nanomatériaux ouvrent à la recherche et à l'industrie des perspectives nombreuses et variées. De l'industrie pharmaceutique aux télécommunications, de l'aéronautique à la chimie, les champs d'application des nanotechnologies apparaissent chaque jour plus nombreux. À l'échelle des nanotechnologies, les distances se mesurent en milliardièmes de mètres. Ce qui est à l'échelle nanométrique n'est pas simplement tout petit, c'est aussi et surtout quelque chose de différent dans la manière d'être tout petit [1]. La matière **acquiert de nouvelles propriétés** (physiques, chimiques, biologiques...), rendant possible la fabrication de matériaux aux caractéristiques souvent inédites. Les nanomatériaux constituent ainsi une nouvelle famille d'agents chimiques qui présentent de multiples différences en termes de composition, de caractéristiques dimensionnelles et de propriétés physico-chimiques.

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un enjeu économique et technologique majeur pour les entreprises. De l'industrie pharmaceutique aux télécommunications, de l'aéronautique à la chimie, les champs d'application des nanotechnologies apparaissent chaque jour plus nombreux.

En catalyse, les nanomatériaux sont déjà très largement développés d'abord pour l'industrie pétrolière ou pétrochimique, puis pour des applications catalytiques courantes (pots catalytiques, réactions d'hydrodésulfuration, d'hydrogénation et réaction d'oxydation des hydrocarbures).

Historiquement, les nanoparticules d'or (AuNPs) sont les nanoparticules qui ont lancé les nanotechnologies et spécialement après l'étude de Haruta et col. [2] qui a montré la haute performance de nanoparticules d'or supportées dans la réaction d'oxydation de monoxyde de carbone (CO) à basse température. En effet, les nanoparticules sont utilisées dans des secteurs d'activités très diversifiés (biomédical, électronique, textile, cosmétique, revêtement et comme catalyseurs). Cependant, le point crucial pour la production de catalyseurs performants à l'or est l'obtention des nanoparticules très bien dispersées. Pour cela, la méthode de préparation est essentielle.

Dans ce domaine de recherche, le développement de méthodes simples pour la préparation et la mise en forme de nanoparticules de taille et de forme contrôlées est encore actuellement un thème de recherche très important.

Pour la synthèse de nanoparticules d'or bien stable différentes méthodes ont été utilisées, cependant, une fois formées, les nanoparticules présentent l'inconvénient majeur de s'agréger lorsqu'elles sont en solution, du fait des interactions qui existent entre elles. Pour empêcher cette agglomération la présence d'un agent stabilisant localisé à leur surface est donc nécessaire. Cet agent stabilisant peut être présent dès l'étape de formation des nanoparticules, afin de contrôler leur taille et leur forme, ou être ajouté a posteriori de la synthèse. Le choix des agents stabilisants est un enjeu crucial: en effet, non seulement il confère au système la stabilité colloïdale requise pour la plupart des applications, mais il peut aussi apporter de nouvelles propriétés. Ainsi, l'agent stabilisant affecte le diamètre, la forme et la distribution de la taille de nanoparticules.

Dans cette thèse notre attention est focalisée autour de la synthèse de catalyseurs à base de nanoparticules d'or principalement par la méthode colloïdale ; différents agents stabilisant ont été utilisés pour la stabilisation des colloïdes d'or et différents oxydes à base de cérium CeO_2 ont été utilisés comme support. Les catalyseurs préparés ont été testés dans des réactions catalytiques de grands intérêts industriels et environnementaux. Parmi ces réactions,

1) l'oxydation de CO qui attire l'attention de nombreux groupes de recherche à cause des applications industrielles dans le domaine de dépollution automobile.

2) la réduction du 4-nitrophénol ou p-nitrophénol en aminophénol qui est une réaction du plus grand intérêt dans le domaine de l'industrie plastique et biomédicale mais aussi cette réaction est largement utilisée comme réaction modèle pour tester la réactivité des catalyseurs à base de nanoparticules de métaux noble.

3) l'oxydation du glucose en acide gluconique ; réaction très importante elle permet l'utilisation d'un produit issu d'une source renouvelable la biomasse, pour la production d'un composé plateforme qui peut remplacer les produits issus de la pétrochimie.

Depuis plusieurs années beaucoup d'efforts sont faits pour trouver un système catalytique à base de nanoparticules d'or de petite taille stable au cours du temps et bien dispersées sur le support, en effet ces propriétés sont les plus recherchées dans les catalyseurs à base de nanoparticules pour catalyser la plupart des réactions de grands intérêt fondamentaux et industriels. Généralement pour la formation d'un catalyseur à l'or performant le choix de la méthode de préparation ; la nature de support et/ou d'agent stabilisant joue un rôle très déterminant.

Nous allons tout d'abord rappeler quelques notions sur les nanoparticules d'or leurs propriétés puis les méthodes de préparation des catalyseurs à base de nanoparticules d'or puis nous donnerons des exemples de résultats catalytiques obtenus sur des catalyseurs à base d'or, nous dégagerons les principaux facteurs qui ont été trouvés influencer l'obtention de catalyseurs à base de nanoparticules performants et nous introduirons notre travail.

CHAPITRE.I

Etude bibliographique

1. Généralités sur l'or

L'or (symbole Au) est un métal de transition appartenant au groupe (11) du tableau périodique, sa configuration atomique est $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ [3]. L'or est un métal relativement mou, présentant une grande conductivité thermique et électrique. Les atomes de l'or se cristallisent dans un système cubique à face centrée (CFC). L'or est le plus malléable et ductile des métaux et il se caractérise par sa grande résistance à l'oxydation et à la corrosion. En effet, il est très apprécié historiquement et utilisé sous forme de pièces de monnaies et de parures à cause de sa brillance, sa faible réactivité, sa malléabilité et sa ductilité.






De plus l'or est le métal le plus électronégatif, ce qui traduit l'existence d'aurures Au^- (comme dans CsAu) et explique sa faible réactivité avec les éléments très électronégatifs comme le soufre et l'oxygène. D'autre part, il peut avoir plusieurs états d'oxydation parmi lesquels Au^0 , Au^+ et Au^{+3} sont les plus connus. Il peut encore se trouver sous forme de Au^{+5} (comme dans $[\text{AuF}_6]^-$). Concernant sa solubilité, il est résistant à tous les acides à l'exception de l'eau régale (mélange de 2 ou 3 volumes d'acide chlorhydrique « HCl » pour 1 volume d'acide nitrique « HNO_3 »).

2. Les nanoparticules d'or

Les nanoparticules sont généralement définies comme étant des particules, constituées de plusieurs atomes métalliques, de dimension nanométrique dont le diamètre varie entre 1 et 100nm. Un nanomètre équivaut à un milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0,000000001 \text{ m}$). A l'échelle nanométrique, une nanoparticule **acquiert de nouvelles propriétés structurales optiques et électroniques**. Ces propriétés se situent à la frontière entre l'état moléculaire et l'état massif [4].

Les nanoparticules présentent généralement une géométrie régulière sous forme de polyèdres formés par un empilement compact d'atomes métalliques autour d'un atome de base. Finke et col. ont proposé une représentation idéalisée de cet empilement qui montre que, plus la taille d'une nanoparticule diminue, plus la proportion d'atomes de surface augmente (Tableau I.1).

Tableau I.1: Représentation idéale de nanoparticules octaédriques indiquant le nombre d'atomes de surface en fonction de la taille des nanoparticules [4].

| Cluster | | | | | |
|---------------------------------|---|---|---|---|---|
| |  |  |  |  |  |
| Nombre de couches | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Nombre d'atomes | 13 | 55 | 147 | 309 | 561 |
| Nombre d'atomes de surface | 12 | 42 | 92 | 162 | 252 |
| Pourcentage d'atomes de surface | 92% | 76% | 63% | 52% | 45% |

Les nanoparticules d'or ont été déjà utilisées dans les anciennes cultures et ont été largement utilisées comme pigments dans la verrerie des cathédrales et dans la coloration des verres en générale [5]. Aussi, des matériaux à base de nanoparticules d'or ont été utilisés pour quelques traitements médicaux (purification du sang et autre traitement médicaux) [6].

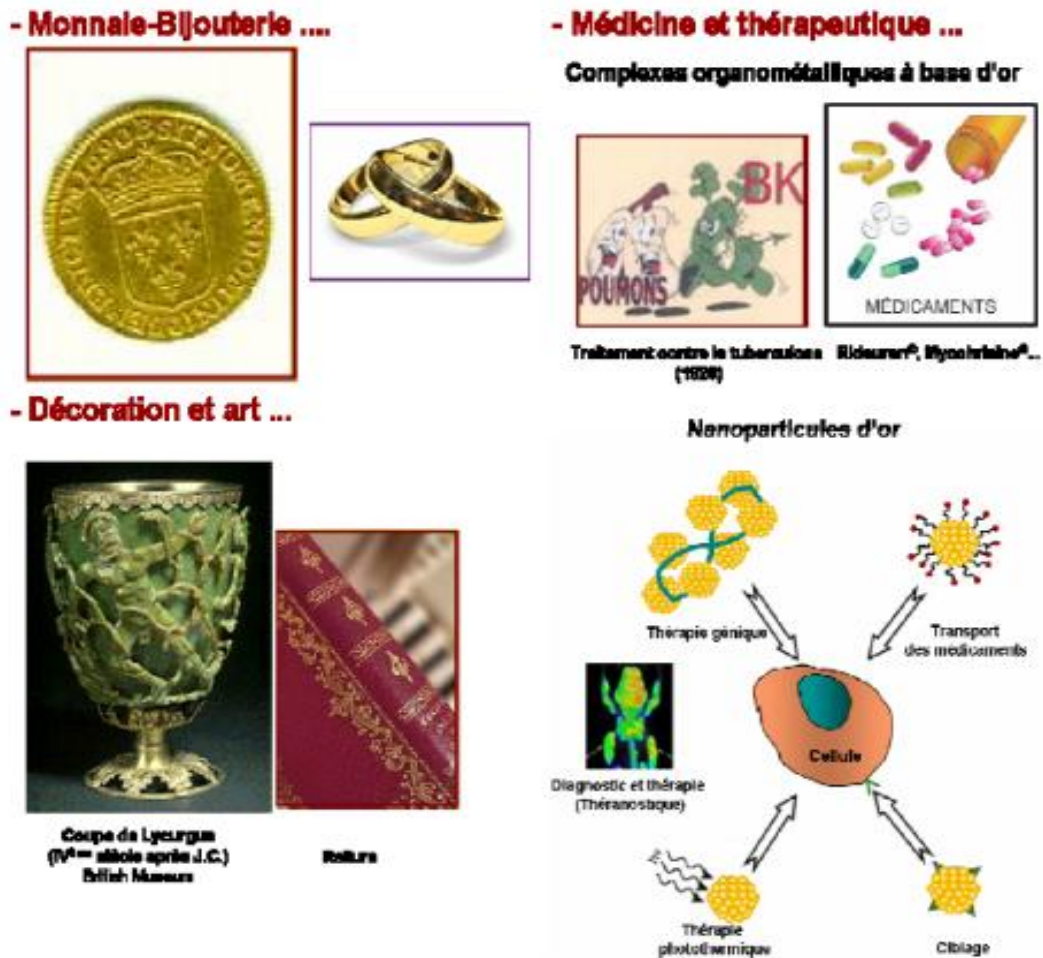


Figure I.1: Différentes utilisations de l'or du Moyen Age à nos jours.

2.1. Les colloïdes d'or

Dans la littérature, il existe aussi le terme « colloïde ». Un colloïde est un système dans lequel de très petites particules sont en suspension dans un fluide. Les dimensions de ces particules vont de 2 à 200 nanomètres ce qui implique que les suspensions colloïdales peuvent être considérées comme intermédiaires entre les suspensions (particules de taille supérieure à 1µm) et les solutions vraies (particules de taille inférieure à 1nm).

Michael Faraday, était probablement le premier qui a réalisé la synthèse de colloïdes d'or et observé que ces suspensions colloïdales sont différentes de l'or en solution [7, 8].

2.2. Méthodes de stabilisation des suspensions colloïdales

Dans une suspension colloïdale la stabilité peut être affectée par deux types de forces d'interaction entre les particules ; des forces attractives de Van der Waals et les forces répulsives électrostatiques [9, 10]. En l'absence de ces forces répulsives opposées aux forces de Van der Waals, les colloïdes s'agrègent pour donner le métal massif.

Il existe trois modes de stabilisation des nanoparticules d'or: 1) la stabilisation électrostatique par des anions et des cations adsorbés à la surface, 2) la stabilisation stérique par de larges molécules encombrées comme les polymères ou les ligands et 3) la stabilisation électrostatique combinant les effets stériques et électrostatiques.

2.2.1. Stabilisation électrostatique

La stabilisation électrostatique est basée sur la génération de forces de répulsion électrostatique entre les particules par la localisation à la surface des particules des molécules chargées et donc la séparation des nanoparticules d'or de même charge en assurant leur stabilité. En général les tensioactifs anionique ou cationique sont utilisés pour ce type de stabilisation.

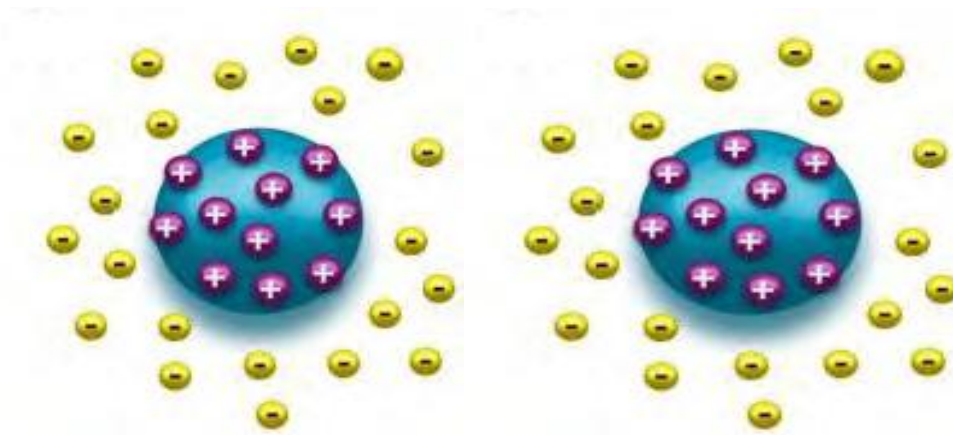


Figure 1.2: Représentation schématique de la stabilisation électrostatique.

2.2.2. Stabilisation stérique

La stabilisation stérique est assurée généralement par la coordination de molécules ou macromolécules organiques à caractère stérique (ligands, polymères, dendrimères, ...) qui forment une couche protectrice à la surface de particules d'or [11-15]. Par ce mode de

stabilisation les particules d'or sont séparées les unes des autres et donc l'agrégation des particules est limitée.

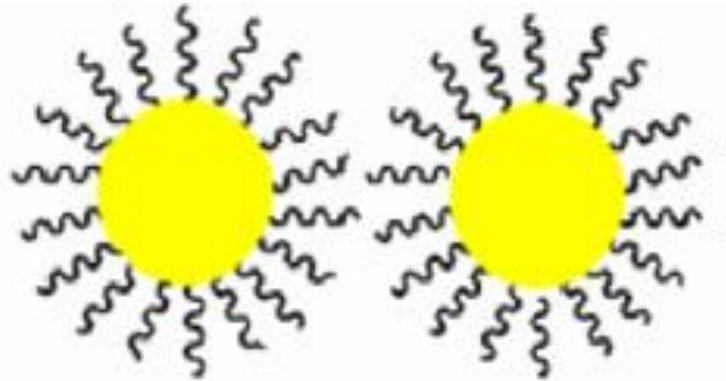


Figure 1.3: Représentation schématique de la stabilisation stérique.

2.2.3. Stabilisation électrosterique

Cette méthode de stabilisation devient récemment l'une des méthodes de stabilisation les plus utilisées pour assurer la stabilisation des nanoparticules d'or en suspension. Cette méthode résulte de la combinaison des deux effets précédents électrostatique et stérique et généralement la stabilisation est obtenue par des stabilisateurs à base de molécules organiques chargées (figure 3). Les molécules les plus utilisées sont les polymères chargés et les tensioactifs tels que le DNA (polymère chargé négativement) [16] ou bien le tensioactif (CTAB) [17].

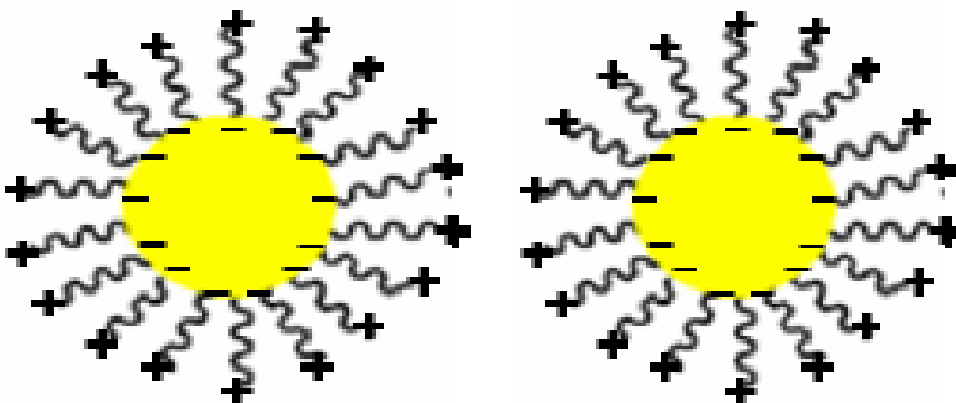


Figure 1.4: Représentation schématique de la stabilisation électrosterique.

3. Méthodes de synthèse de nanoparticules d'or supportées

Les nanoparticules d'or peuvent être synthétisées selon deux approches différentes, la **méthode chimique (bottom-up)** et la **méthode physique (top-down)**.

La voie physique est issue de la microélectronique. Elle consiste à réduire l'or massif jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. Le broyage à haute énergie est l'une des principales techniques utilisées dans cette approche actuellement.

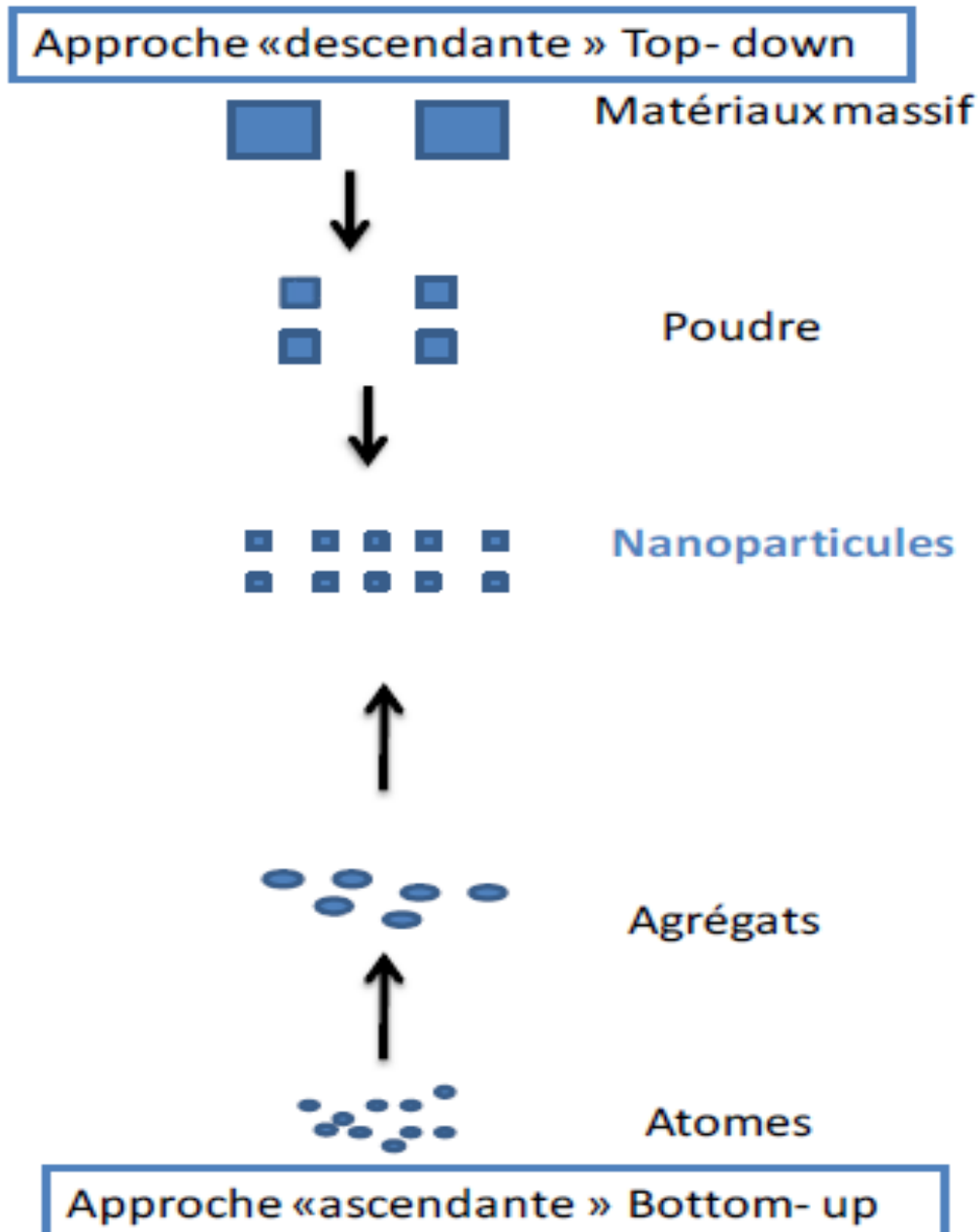


Figure I.5: Approche d'élaboration de nanoparticules.

La voie chimique vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nanoparticules d'or atome par atome. L'assemblage des atomes s'effectue de façon précise et contrôlée. Dans ce manuscrit nous nous concentrons sur la voie chimique. Parmi les méthodes de synthèse de nanoparticules d'or supportées deux méthodes de mise en contact de l'or et du support sont les plus utilisées :

- a. Introduction du précurseur d'or sur un support préformé (imprégnation, dépôt-précipitation, échange ionique);
- b. Introduction des NPs d'or préformées sur un support préformé (voie colloïdale).

3.1. Imprégnation

L'imprégnation d'un support par un précurseur d'or peut être envisagée par voie sèche (méthode de dépôt chimique en phase vapeur) mais, plus généralement par voie humide, on mouille le solide par une solution des sels précurseurs, puis on chasse le solvant par chauffage. L'imprégnation peut se faire sans interaction ou avec interaction (ex : échange d'ions), l'interaction conduisant à une meilleure dispersion du précurseur. Le précurseur d'or le plus utilisé est l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) [18-20].

Les autres précurseurs d'or utilisés sont le chlorure d'or (AuCl_3) [21], l'acétate d'or ($\text{Au}(\text{OAc})_3$) [22], l'aurocyanure de potassium ($\text{KAu}(\text{CN})_2$) [23] et le complexe chlorure d'éthylènediamine d'or ($\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$) [24].

Les supports utilisés pour le dépôt des particules d'or sont le plus souvent des oxydes métalliques comme la silice (SiO_2), l'alumine γ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), l'oxyde de magnésium (MgO) [21], l'oxyde de titane (TiO_2) [22], l'alumine α ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [23], et l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) [24].

Les préparations par imprégnation permettent d'avoir un taux de dépôt presque total mais conduisent à la formation de grosses particules d'or de 10 à 35 nm possédant en général de faibles activités catalytiques.

3.2. Dépôt- précipitation

Cette méthode a été largement utilisée. Une solution aqueuse d' HAuCl_4 est préparée. Le pH de cette solution est ensuite ajusté à une valeur de pH comprise entre 6 et 10 par ajout d'une base (NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH ...) 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 récupéré est lavé à l'eau et séché. Enfin le solide est calciné ou réduit.

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

Cette méthode peut être appliquée pour des supports qui ont un pH au point de charge nulle (pHPCN) supérieur à 5 comme TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO , Al_2O_3 . Elle est inefficace dans le cas de SiO_2 (pHPCN=2) ou des charbons actifs [25].

Pour les catalyseurs à base d'or, la méthode a été mise au point par Haruta et coll [26]. Différents catalyseurs supportés sur TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 et SiO_2 ont été préparés par la méthode dépôt-précipitation [27-29].

Parallèlement, plusieurs sels précurseurs d'or (HAuCl_4 , AuCl_3) et agents précipitants (NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH , urée) peuvent être utilisés. Au cours de la préparation des agents dispersants peuvent être ajoutés, par exemple les citrates de magnésium, d'ammonium ou de sodium. L'addition de ces agents provoque la diminution de la taille des particules d'or.

3.3. Échange ionique

C'est une méthode dans laquelle un cation (ou un anion) localisé à la surface ou à l'intérieur du support est échangé par une espèce active d'or chargée positivement (ou négativement) [30].

Les zéolithes ont été les plus utilisées comme supports pour préparer des catalyseurs d'or par échange ionique. Fraissard et coll. [31, 32] ont ainsi synthétisé des systèmes Au/zéolithe par échange en introduisant l'or sous forme de complexes cationiques $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ (en =éthylènediamine).

3.4. Dépôt colloïdal

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

préparés par réduction d'un précurseur d'or en solution en présence d'un stabilisant pour protéger les particules d'or formées.

3.4.1. Synthèse de solutions colloïdales par réduction d'un sel d'or

Cette technique est la plus utilisée pour synthétiser des nanoparticules de métaux de transition, elle repose sur les travaux de John Turkevich [33] (1951) systématisés par G. Frens [34] (1973).

Par ce mode de préparation, un agent réducteur est ajouté à la solution contenant le sel précurseur de manière à ce que les ions or soient réduits en or métallique (degré d'oxydation 0). Les principaux agents réducteurs employés sont les hydrures, le borohydrure de sodium [35-37], les alcools [38], l'hydrogène moléculaire [39, 40], etc.

Après réduction de l'or, la solution devient sursaturée en atomes d'or et ces derniers commencent à s'agréger et précipiter. **Pour contrôler la précipitation et lutter contre l'agrégation, un agent stabilisant ou surfactant doit être présent en solution.** La quantité relative de cet agent permet de contrôler la taille de particules: en général, plus la quantité d'agent stabilisant est grande, plus les nanoparticules sont petites.

Plusieurs agents stabilisants ont été utilisés pour la préparation de nanoparticules d'or, les plus utilisés sont les polymères comme le poly(vinyl alcohol) PVA, poly(vinylpyrrolidone) PVP, poly(diallyldiméthylammonium chloride) et aussi le polystyrène PS [41-44]. Un type particulier de polymère, qui a été également utilisé pour la stabilisation de nanoparticules d'or, sont les dendrimères tels que le PAMAM et le PPI [45-49].

3.4.2. Introduction des NPs d'or préformées sur un support

Cette méthode a été utilisée fréquemment ces dernières années, différents oxydes métalliques ont été utilisés pour supporter les suspensions colloïdales de NPs d'or. En effet les oxydes métalliques peuvent jouer un rôle très important, en plus de la dispersion des particules d'or grâce à la porosité du support, les oxydes métalliques contiennent des groupements OH acides ou basiques qui peuvent interagir avec les nanoparticules d'or. Cette interaction métal-support justement peut être utilisée pour empêcher l'agglomération des particules d'or et donc peut stabiliser les nanoparticules de petites tailles [50].

En plus, les oxydes métalliques peuvent offrir des sites additionnels pour l'adsorption des réactifs dans une réaction et coopérer dans le mécanisme réactionnel.

Benkoa et al, ont préparé des catalyseurs à base de colloïdes d'or déposées sur différents oxydes TiO_2 , SiO_2 , et CeO_2 . Ces catalyseurs ont été testés dans l'oxydation de CO et dans l'oxydation du glucose [51].

Aussi par dépôt colloïdale comme méthode de préparation, des nanoparticules d'or ont été déposées sur CeO_2 , ces catalyseurs ont été testés dans l'oxydation de certains glucides (glucose, fructose, maltose) en glucuronique acide [52].

Des catalyseurs $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été préparés aussi par adsorption de colloïdes d'or sur Al_2O_3 à température ambiante. Ces catalyseurs ont été utilisés pour la réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol [53].

Récemment, Ribeiroa et al [54], ont préparé par dépôt colloïdale des catalyseurs à base de NPs d'or déposées sur charbon actif et sur nanotubes de carbones.

4. Propriétés optiques et catalytiques des nanoparticules d'or supportées

4.1. Propriétés optiques

À l'échelle nanométrique, les propriétés optiques de l'or ne sont pas les mêmes qu'à l'état massif. Les NP d'or possèdent de nouvelles propriétés optiques qui sont très intéressantes à savoir la grande capacité à absorber et à diffuser la lumière.

L'origine physique de ces propriétés est liée aux interactions entre la lumière et les électrons libres, proches de la surface du métal. L'exposition des NP d'or à une source de lumière donne lieu à une oscillation cohérente des électrons de la bande de conduction des NP d'or, ce phénomène s'appelle la résonance plasmonique de surface (*surface plasmon resonance*, SPR) [55].

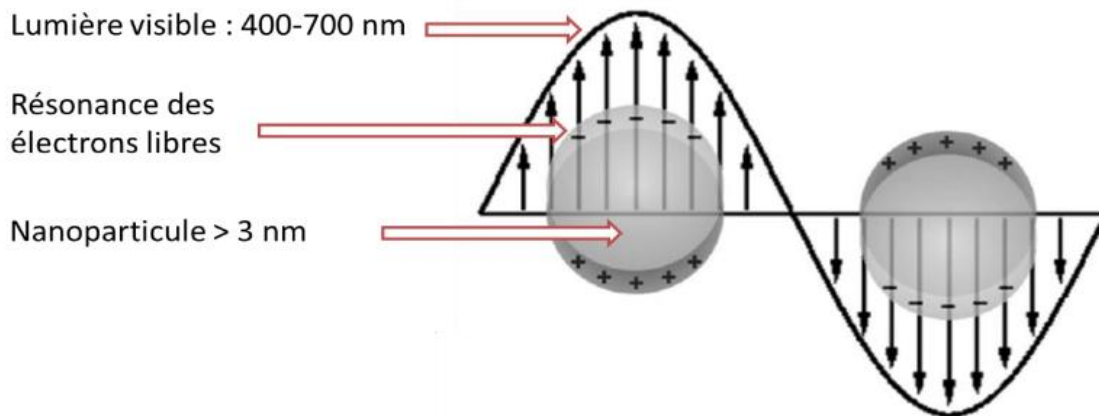


Figure I.6: Oscillation des électrons de surface d'une nanoparticule sphérique soumise à un champ électromagnétique résonance plasmonique de surface [56].

Cette résonance, appelée plasmon de surface, est identifiée dans le spectre d'absorption par une bande : la bande plasmon. La position spectrale et la largeur de cette bande dépendent de la taille, de la forme [57, 58] ainsi de l'environnement diélectrique dans lequel se trouvent les nanoparticules [59]. **L'effet de la taille sur la position spectrale et la largeur de la bande plasmon est représenté dans la figure I.7.**

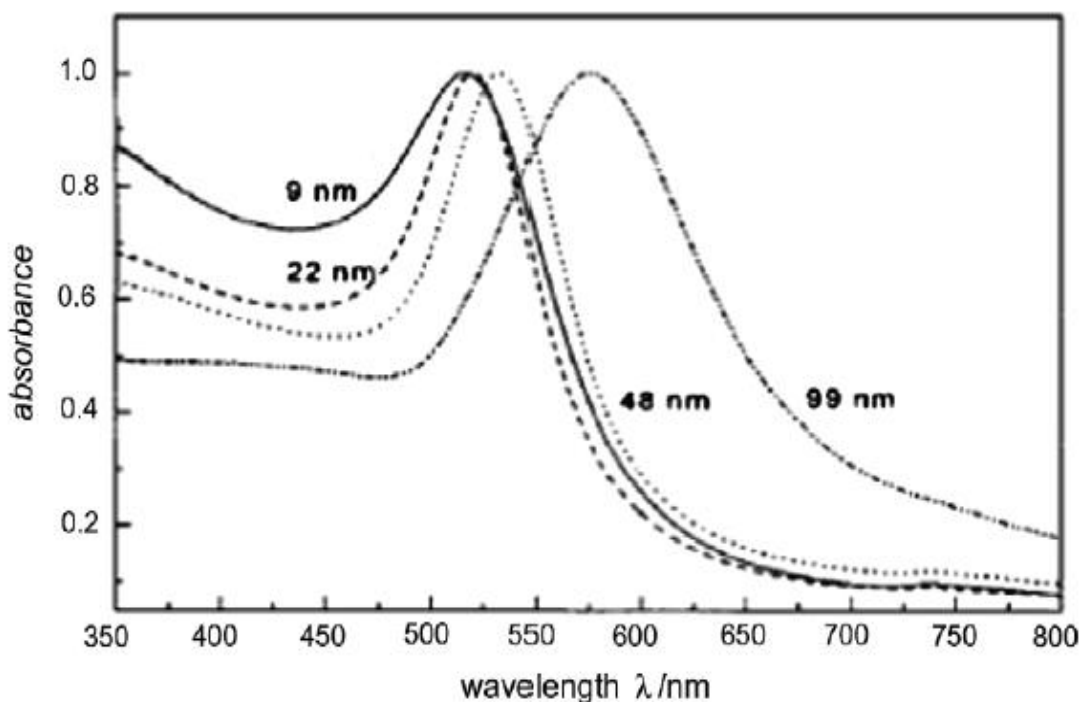


Figure I.7: Schéma des structures de bande : de l'atome au solide [60].

Grace aux propriétés optiques des nanoparticules d'or, ces dernières trouvent plusieurs applications allant de biocapteurs [61,62] aux thérapies photothermiques [63].

4.2. Propriétés catalytiques

Jusqu'en 1986 l'or a été considéré comme inactif en catalyse hétérogène, en 1987, Haruta et coll. ont réussi pour la première fois à préparer des nanoparticules (~5 nm) supportées sur oxydes métalliques (Fe_2O_3 , Co_3O_4 et NiO). Ces catalyseurs révèlent des propriétés catalytiques extraordinaires dans l'oxydation de CO à basse température (jusqu'à -70°C) [2].

Depuis cette découverte, le nombre de publications sur les catalyseurs à base d'or supportés a considérablement augmenté. En effet, les catalyseurs à base d'or sont actifs dans plusieurs réactions telles que l'oxydation de CO [64], l'oxydation préférentielle de CO en présence d'un excès d'hydrogène (PROX) [65], la réaction de déplacement du gaz à l'eau (water gas shift) [66], l'oxydation sélective des hydrocarbures [67] et des molécules contenant de l'oxygène (aldéhydes, alcools, sucres) [68], l'hydrogénation sélective (hydrocarbures, aldéhydes et cétones insaturés et des molécules aromatiques...) [69], les réactions d'élimination des polluants (réduction des NOx [70], la combustion des composés organiques volatils [71].

Dans ce manuscrit nous allons nous intéresser aux réactions d'oxydation telles que **l'oxydation du CO en phase gazeuse et celle du glucose en phase liquide** et aux réactions de réduction à savoir **la réduction du 4-nitrophénol**.

5. Réactions d'oxydation

5.1. Oxydation du CO

Comme nous l'avons déjà mentionné, la catalyse à l'or a été commencée après les travaux de Haruta et ses collaborateurs [2] montrant l'activité exceptionnelle des nanoparticules d'or dans réaction d'oxydation de CO à basse température. En effet, le monoxyde de carbone (CO) est l'un des polluants étendus de notre environnement, c'est un gaz très difficilement détectable, incolore, insipide et inodore. En conséquence, son oxydation totale en dioxyde de carbone CO_2 est très importante pour la dépollution atmosphérique et pour la protection de l'être humain. En plus, cette réaction est l'une des réactions généralement utilisées généralement pour évaluer et comparer l'activité catalytique de

différents catalyseurs à base d'or. Justement, plusieurs facteurs ont été trouvés influencé l'activité catalytique comme la méthode de préparation, la taille des particules [72,73], leur morphologie [74] ainsi que le traitement d'activation [75].

La réaction d'oxydation à basse température du CO par les nanoparticules d'Au a ouvert le champ à des recherches de plus en plus nombreuses sur d'autre réactions d'oxydation pouvant être catalysées par l'or.

5.2. Oxydation sélective du glucose

La diminution des réserves pétrolières combinée à une augmentation de la demande en produits dites « plateformes » ont conduit au lancement de nombreuses recherches sur le développement de processus de production ensuite de conversion de composés chimiques issus de la biomasse. Parmi les composés issus de la biomasse on trouve les sucres notamment; le glucose de formule brute $C_6H_{12}O_6$. Ces sucres, ainsi obtenus, peuvent ensuite être utilisés comme substrats de départ pour la synthèse des composés plateformes. Parmi des molécules plateforme, l'acide gluconique ($CH_2OH(CHOH)_4COOH$).

L'acide gluconique, obtenu par oxydation du glucose, est couramment utilisé dans l'industrie pharmaceutique cosmétique et alimentaire [76].

En générale, l'utilisation des catalyseurs au platine et au palladium pour l'oxydation of glucose est limitée à cause de la faible sélectivité et d'activité ainsi de la désactivation rapide des catalyseurs. Par contre, le groupe italien des Dr Rossi et Prati a montré que des catalyseurs à base d'or déposé sur charbon étaient capables d'oxyder sélectivement le glucose en acide gluconique (figure I.8). Ces catalyseurs, en plus présentent une plus grande résistance à la désactivation que d'autres catalyseurs commerciaux à base de platine ou de palladium [77].

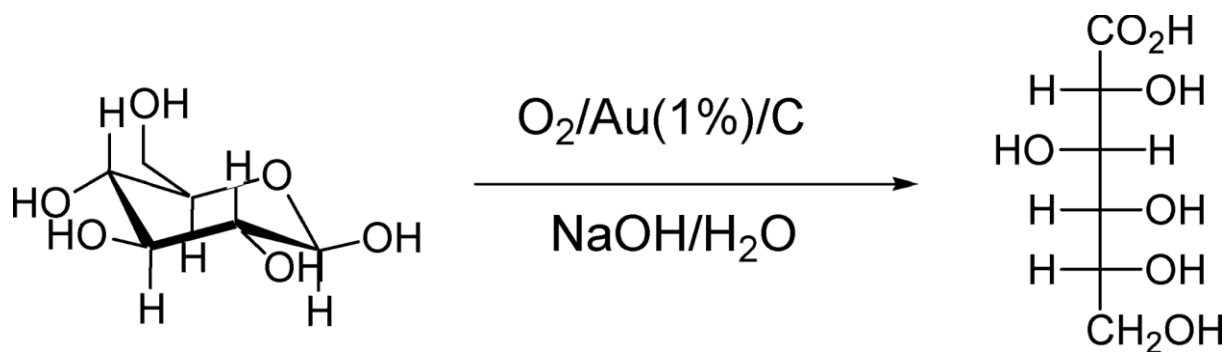


Figure I.8: Oxydation sélective de glucose en acide gluconique sur le catalyseur Au/C.

Aussi Wojcieszak et col., ont étudié l'oxydation du glucose en acide gluconique sur des catalyseurs Au/CeO₂, une grande performance de ce type de catalyseur a été observé [78].

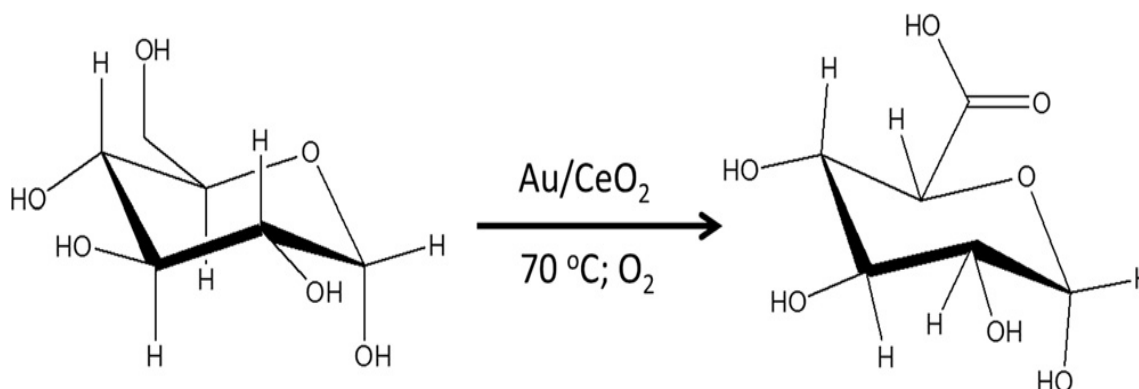


Figure I.9: Oxydation sélective de glucose en acide gluconique sur le catalyseur Au/CeO₂ [78].

6. Réaction de réduction

Rappelons ici que l'or a une faible capacité à chimisorber l'hydrogène en comparaison avec le platine ou le palladium [79,80] et en conséquence, il est considéré comme le catalyseur le moins actif pour les réactions qui impliquent la dissociation d'hydrogène [81,82]. En plus, il y a seulement quelques travaux dans lesquels l'hydrogène moléculaire est utilisé dans la réduction des réactifs chimiques en utilisant les catalyseurs à l'or [83]. D'autre part, les réactions de réduction en présence du NaBH₄, comme agent

réducteur, et catalysées par les NPs d'or supportées sont largement reportées dans la littérature [84].

Par exemple les NPs d'or supportées sur MgO [85], TiO₂ [86], Fe₃O₄ [87], SiO₂ [88], et Fe₂O₃ [89] sont utilisées comme catalyseurs dans la réduction des composés nitrés, tels que le *p*-nitrophénol, *p*-nitrotoluène et leurs dérivés.

6.1. Réduction de 4-Nitrophénol

Le 4-nitrophénol ou *p*-nitrophénol (*p*-NP) est l'un des polluants dangereux rencontrés dans les effluents d'industrie chimique, sa réduction en *p*-aminophénol (*p*-AP) en utilisant le borohydrure de sodium (NaBH₄) est une réaction très importante dans le domaine de la protection de l'environnement et dans l'industrie chimique. En effet, le *p*-aminophénol est moins toxique que le *p*-nitrophénol en plus c'est un produit très important, généralement utilisé pour la fabrication de médicaments analgésiques et antipyrétiques ainsi pour la synthèse du paracétamol [90-92].

En plus, cette réaction est largement utilisée comme réaction modèle pour tester la réactivité des catalyseurs à base de nanoparticules de métaux noble [93-95].

La réduction du 4-nitrophénol a été étudiée sur les catalyseurs à base de nanoparticules d'argent [96] ou des catalyseurs à base de Pd [97] ou des catalyseurs à base de Pt [98]. Cependant, cette réaction a été largement étudiée sur des catalyseurs à base de nanoparticules d'or [99-103].

7. Influence du support sur les propriétés structurales et catalytiques des NPs d'or supportées

Sur des catalyseurs à base de métaux en générale, la présence du support peut modifier ou masquer l'activité intrinsèque du métal [104]. Parfois quelques supports se comportent eux-mêmes comme des catalyseurs. Weller et Hindin [105], ont montré que l'alumine déshydratée à 500°C, est actif comme catalyseur d'hydrogénation. Ainsi la création d'interactions du métal avec le support peut modifier ses propriétés catalytiques [106]. Le support joue donc un rôle sur la taille et la morphologie des particules métalliques lors de la formation de celles-ci.

Généralement, Les interactions métal-support fortes dans un catalyseur nécessitent l'utilisation d'un support réductible [107].

En ce qui concerne les catalyseurs à base de nanoparticules d'or le premier rôle très important du support est d'empêcher l'agrégation de nanoparticules d'or de petite taille par établissement d'une forte interaction métal-support et en conséquence une stabilisation des nanoparticules peut être obtenue [108].

Un autre rôle que le support peut jouer est la création de sites actifs supplémentaires qui peuvent coopérer dans le mécanisme réactionnel pour la formation de produits désirés. Ce phénomène peut expliquer la différence, dans la performance catalytique des catalyseurs à base de NPs d'or, de tailles de particules comparables mais supportés sur différents types de support.

Justement, en plus de la création de sites acides ou basiques, les oxydes métalliques utilisés comme supports, peuvent aussi établir des sites redox qui peuvent servir à la stabilisation de la densité électronique chargée négativement ou positivement sur la surface d'Or ou bien favoriser des cycles redox dans le mécanisme réactionnel.

Dans ce manuscrit, nous allons mettre le point sur l'utilisation de la cérine CeO_2 comme support, car justement c'est l'oxyde métallique que nous avons choisi comme support pour la préparation des nos catalyseurs à base d'or.

Il a été observé, que les catalyseurs à base de nanoparticules d'or supportées sur des nanoparticules de cérine sont très performants pour l'oxydation aérobie des alcools [109, 110].

Dans ce cas, la diminution de la taille de la cérine à l'échelle nanométrique, offre une grande densité en vacances d'oxygène et des défauts Ce^{3+} sur la surface. Ces vacances d'oxygène peuvent interagir avec l'oxygène moléculaire et en conséquence une augmentation dans l'activité catalytique est généralement observée. D'autres supports à base de cérine avec plus grande taille de particules et qui donc sont moins actifs dans cette réaction d'oxydation.

8. Résumé de l'étude bibliographique

La préparation de catalyseurs à base de nanoparticules d'or performants, nécessite le contrôle de nombreux paramètres. Suite à la grande réactivité de surface des particules d'or nanométriques, les nanoparticules s'agrègent rapidement après leur formation, leur taille de particules augmente et donc une forte diminution de leur activité est généralement observée

Σ Plusieurs facteurs ont été trouvés influencé l'activité catalytique comme la méthode de préparation, la taille des particules, leur morphologie ainsi que le traitement d'activation.

Σ L'utilisation de support et spécialement d'oxydes réductibles influence les propriétés catalytiques des systèmes catalytiques à base d'or.

Σ La morphologie et la taille des particules peuvent aussi influencer les valeurs de sélectivité.

Σ Pour un même système catalytique, les conditions de travail, à savoir la variation de la température ; la nature du milieu réactionnel (acide ou basique) influencent les caractéristiques et donc le comportement catalytique.

9. But de la thèse

Dans les dernières années beaucoup d'efforts ont été réalisés pour optimiser la préparation des catalyseurs à base de nanoparticules d'or et à étudier leur performance dans des réactions d'intérêt fondamental, environnemental et industriel.

Dans ce domaine de recherche des catalyseurs à base de colloïdes d'or déposées sur support, a été utilisée fréquemment ces dernières années, différents oxydes métalliques ont été utilisés pour supporter les suspensions colloïdales de NPs d'or, les plus utilisés sont TiO_2 , charbon actif, et CeO_2 . Ces catalyseurs ont été testés dans l'oxydation de CO et dans l'oxydation du glucose.

D'autre part, par cette méthode de préparation, les polymères tels que le PVA ont été largement utilisés comme agents stabilisateurs. Cependant, montmorillonite and sépiolite ont été utilisée aussi pour la déposition of de NPs d'or [111]. Letaief et col. [112] ont reporté que les NPs d'or peuvent être déposées sur la surface externe de sepiolite. Récemment, montmorillonite pour la stabilisation de nanoparticules métalliques [113,114].

Il nous a semblé intéressant d'utiliser :

1. la montmorillonite locale, comme agent stabilisateur et le comparer au PVA, agent stabilisateur couramment utilisé ;
2. des oxydes à base de la cérine, comme support.

Une étude préliminaire [115] réalisée dans notre laboratoire, dans le cadre de la préparation d'un magister (S. Sakrane) et d'autres stages de Master, donnait d'intéressants résultats sur les systèmes catalytiques à base de NPs d'Or stabilisées dans une montmorillonite locale (notée, Mt), Au-Mt, pour la réaction de réduction du 4-nitrophénol. Ces résultats nous ont servi de base dans l'élaboration de notre plan de thèse. Il nous fallait confirmer les résultats et faire une étude plus approfondie pour chercher à améliorer, la stabilité et l'activité de ces systèmes catalytiques. Pour cela, nous avons déposé des nanoparticules d'or stabilisées dans la montmorillonite sur des oxydes à base de cérium, en effet il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence d'ajout de support oxyde sur la performance des catalyseurs Au-Mt. Ces systèmes catalytiques ont été comparés à ceux préparés à partir du PVA comme agent stabilisateur.

Afin de distinguer séparément l'effet d'agent stabilisateur et du support, nous avons testé d'abord les propriétés catalytiques des systèmes Au-Mt non supportés, puis celles de nanoparticules d'or supportés Au-Mt/oxyde.

Pour la réduction du 4-nitrophénol, les deux systèmes catalytiques Au-Mt supportés ou non supportés, ont montré une grande performance catalytique. Par contre, pour l'oxydation de CO et celle du glucose, seuls, les catalyseurs à base d'or supportés nous ont permis d'obtenir d'excellentes performances catalytiques.

Nous avons étudié séparément l'effet de la nature d'agent stabilisateur, PVA et Mt et de type de support, CeO₂, CeO₂-ZrO₂ et CeO₂-Al₂O₃.

Après cette étude bibliographique, les méthodes utilisées pour la préparation des catalyseurs ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos catalyseurs sont exposées dans le deuxième chapitre. Parmi ces méthodes, la spectroscopie d'absorption UV visible (UV-Vis), la diffraction des rayons-X (DRX), la mesure d'aire spécifique (BET), la Fluorescence X (XRF), la microscopie électronique à transmission (MET) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les caractérisations de tous nos catalyseurs font l'objet du troisième chapitre. Les résultats catalytiques et les relations structure-réactivité discutées pour chaque système catalytique sont présentés dans le quatrième chapitre. Une discussion générale et les conclusions sont données en fin manuscrit.

CHAPITRE II. Partie Expérimentale



Méthodes De Préparation De Tests Catalytique Et De Caractérisation des Catalyseurs

1. Procédure de préparation des catalyseurs à base de nanoparticules d'or

1.1. Etape de préparation

1.1.1 Méthode de préparation

La méthode de préparation joue un rôle très important sur la morphologie des grains obtenus. Pour la préparation des catalyseurs à base de nanoparticules d'or, nous avons utilisé deux méthodes de préparation basées sur la voie colloïdale:

- ❖ **La réduction chimique** pour la préparation des systèmes catalytiques à base de nanoparticules d'or stabilisées par montmorillonite **Au-montmorillonite**.
- ❖ **Dépôt colloïdale** pour la préparation des systèmes catalytiques à base de colloïdes d'or déposées sur support Au/support, les colloïdes sont préparés par réduction chimique.

Pour cela nous avons suivi trois étapes:

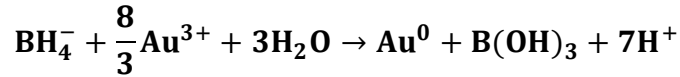
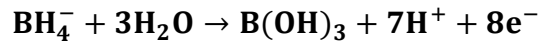
- Réduction chimique ou dépôt colloïdale suivi d'un traitement de lavage.
- Séchage.
- Calcination pour seulement les catalyseurs préparés par dépôt colloïdale en présence du PVA comme agent stabilisateur.

Les systèmes obtenus ont été utilisés après comme catalyseurs dans l'oxydation du CO en phase gaz et celle du glucose en phase liquide ainsi dans la réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol.

1.1.1.1. Réduction Chimique

Cette méthode consiste à réduire l'or de son sel précurseur en or métallique par NaBH_4 ; utilisé comme agent réducteur en présence d'un agent stabilisateur, la montmorillonite.

Pour l'étape de formation de colloïdes d'or en suspension, un agent réducteur est ajouté à la solution contenant le sel précurseur de manière à ce que les ions d'or soient réduits en or métallique (degré d'oxydation 0) selon la réaction suivante :



1.1.1.2. Dépôt colloïdal de nanoparticules d'or sur le support

Cette méthode consiste à introduire les nanoparticules d'or sous forme d'une suspension colloïdale préparée par réduction chimique, dans les pores du support.

Afin d'assurer la stabilité des colloïdes d'or, la réduction du sel précurseur s'effectue en présence d'un agent stabilisateur comme nous l'avons décrit précédemment, aussi afin d'assurer la pénétration de nanoparticules d'or sur les grains du support avec une bonne répartition, **il est apparu nécessaire d'ajuster le pH de la solution colloïdale à un pH < PIE du support**. Nous pensons qu'avec ce pH, l'adsorption de nanoparticules d'or peut s'effectuer sur la surface du support chargée positivement grâce aux ions chlorures résiduelles en solution provenant du sel précurseur d'or chloré (chargée négativement).

Rappelons ici le point isoélectrique des supports oxydes :

- **Point isoélectrique du support (PIE)**

Pour une seule valeur de $\text{pH} = (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) / 2$, les charges positives compensent les charges négatives ($[\text{SOH}^{2+}] = [\text{SO}^-]$) ; cela représente le point isoélectrique du support (PIE).

La polarisation de surface d'un oxyde minéral est schématisée par la Figure II.1.

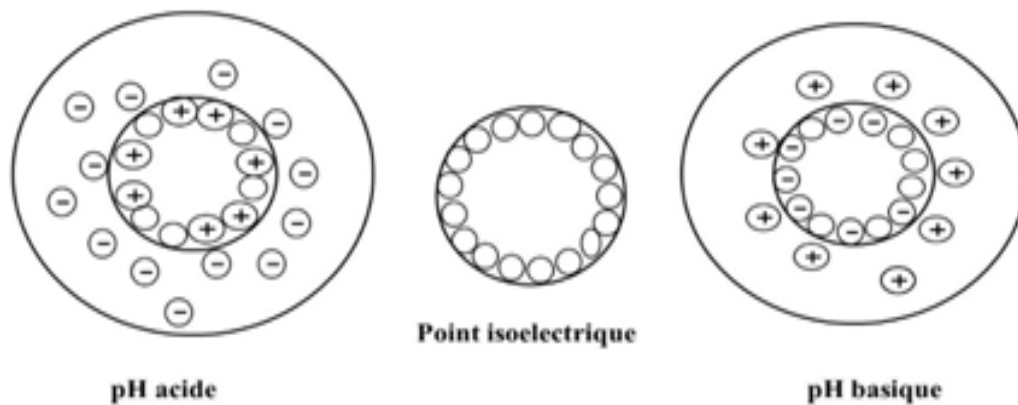


Figure II.1: La polarisation de surface d'un oxyde minéral [116].

Pour un pH inférieur au PIE, la surface est chargée positivement, l'adsorption anionique peut se produire, tandis qu'à pH supérieur au PIE, la surface négativement chargée adsorbe seulement les cations.

- **L'introduction des particules d'or sous forme de colloïdes dans les grains de support solide**

La pénétration des particules d'or s'effectue, soit sans interaction, soit avec interaction avec le support. Dans le premier cas, la pénétration du précurseur dans les pores du support se fait, par les forces capillaires si le support est préalablement séché ou, par des forces diffusionnelles si les pores du support sont préalablement remplis par le solvant (généralement l'eau). Dans le cas d'une pénétration avec interaction, en fonction de la nature du support et en fonction des conditions de synthèse (nature du support, pH, concentration, température, etc), les particules d'or préformées peuvent interagir avec le support, soit par formation de liaison chimique entre le support et les ions qui entourent ces particules (l'environnement autour des particules), soit par un échange ionique, ce qui est le cas le plus fréquent.

1.1.1.3. Séchage

Le séchage est une étape importante dans la préparation des catalyseurs. Elle consiste à évaporer le solvant (généralement l'eau). Suivant la dimension et l'homogénéité des pores du support, la vitesse d'évaporation et la température de séchage, la répartition de la matière

de la surface active sur les pores du support peut varier. Par exemple, l'évaporation du solvant est très rapide pour de grands diamètres de pores. En conséquence, l'accumulation de la matière est plus grande dans les pores les plus petits. Cette étape de séchage qui suit l'étape d'introduction des nanoparticules d'or sur support suivie d'un traitement de lavage et de centrifugation, consiste à éliminer le solvant du solide poreux. Dans certain cas, elle peut conduire à la redistribution des métaux (phase active) dans la porosité des grains du catalyseur. Ainsi l'étape de séchage selon la température à laquelle elle se fait, peut influencer par fois la taille et la dispersion des particules.

Pour nos catalyseurs les ions chlorures résiduelles sont éliminé par un lavage à l'eau suivie d'une centrifugation, ensuite le solvant (l'eau) est éliminé lentement par séchage une nuit à l'étuve à 80°C. Les échantillons obtenus sont broyés, avant d'être stockés directement pour quelques échantillons ou d'abord calcinés.

1.1.1.4. Calcination

Une fois les catalyseurs séchés, ils sont broyés, passés sous un flux d'argon à la température ambiante pendant 15min puis balayés par un flux d'air à température ambiante, la température est alors montée à 350°C avec une rampe de 3°C/min. Les catalyseurs sont laissés à cette température pendant 4h puis ramenés à la température ambiante avant d'être remis sous argon. Les échantillons sont ensuite stockés dans des piluliers à l'abri de la lumière.

1.2. Echantillons préparés

Nous avons préparé deux séries de catalyseurs à base de nanoparticules d'or par une méthode basée sur la voie colloïdale décrite précédemment.

1.2.1. Sels précurseurs, agent réducteur, support et agents stabilisateurs utilisés

Pour les deux systèmes catalytiques le même type de sel précurseur et agent réducteur a été utilisé :

1.2.1.1. Le sel précurseur métallique

H₂AuCl₄, acide tétrachloraurique Au (III) 49.99%, Johnson Matthey.

1.2.1.2. L'agent réducteur

NaBH_4 , le tétrahydroborate de sodium, aussi appelé borohydrure de sodium, Sigma Aldrich.

1.2.1.3. Supports oxydes utilisés pour les systèmes à base de nanoparticules d'or supportées

Trois types d'oxydes à base de cérine, CeO_2 pure, oxyde mixtes $\text{CeO}_2(20\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CeO}_2(50\%)/\text{ZrO}_2$ ont été utilisés comme supports dans la méthode dépôt colloïdale.

- CeO_2 : support commercial, sa surface spécifique est 137, noté **Ce**.
- $50\%\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$: oxyde mixte commercial 50% Cérine - 50% Zircone (pourcentage massique), surface spécifique de $55,7 \text{ m}^2/\text{g}$, noté **50CeZr**.
- $20\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: oxyde mixte commercial 20% Cérine - 80% Alumine (pourcentage massique), surface spécifique de $186 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, noté **20CeAl**.

A. L'oxyde de cérium CeO_2

L'oxyde de cérium (CeO_2), plus communément appelé cérine, purement stœchiométrique, cristallise selon une structure type fluorine (CaF_2), de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ [117]. Cette structure peut être décrite comme un empilement cubique à faces centrées (cfc) d'ion Ce^{+4} , où les sites tétraédriques sont occupés par les anions O^{2-} , dans lequel les ions Ce^{+4} occupent un site cubique sur deux, les cubes sont liés entre eux par les arêtes. Chaque maille possède 4 motifs élémentaires. Dans cette structure, les anions sont en coordinances tétraédriques et les cations en coordinances cubique (Figure II.2).

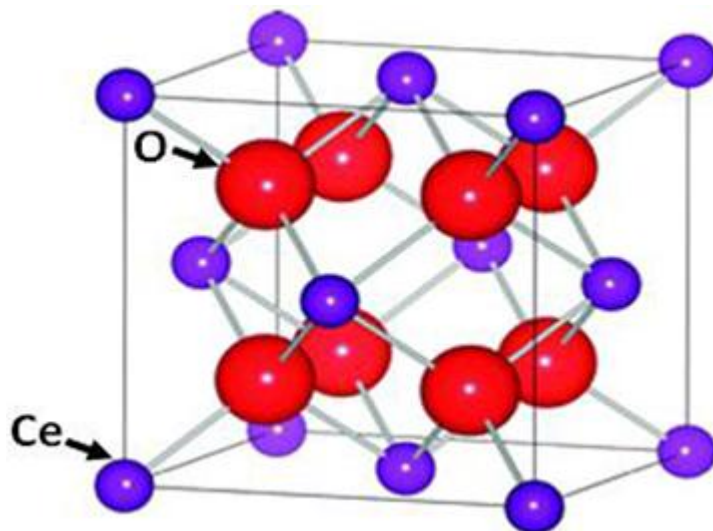


Figure II.2: Structure cristalline de la cérine.

Les espèces cristallines de l'oxyde de cérium et leurs structures cristallines correspondantes sont les suivantes [118]:

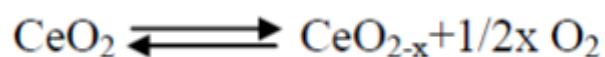
- CeO₂ de structure cubique, nommée cérine, où le cérium est sous forme Ce⁺⁴.
- Ce₂O₃ de structure hexagonale, où le cérium est sous forme Ce⁺³.
- Ce₆O₁₁ de structure monoclinique, où sont présents cinq ions Ce⁺⁴ pour un ion Ce⁺³.
- CeO de structure cubique, où le cérium est Ce⁺².

Dans le "Tableau II.1" sont recensées les données cristallographiques de CeO₂.

Tableau II.1: Données cristallographiques de la cérine.

| Oxyde | CeO ₂ |
|---|--|
| Système cristallin | cubique |
| Groupe spatial | Fm3m |
| Paramètre de maille (nm) | 0,5411 |
| Distance inter réticulaires Relatives aux raies les plus intenses (nm) | d ₁₁₁ = 0,312 d ₁₁₀ = 0,383 |
| Cordonnées atomiques | Ce (0, 0, 0) O (1/4, 1/4, 1/4) O (1/4, 3/4, 1/4) |

Le choix d'un support d'oxyde métallique comme la cérine a été justifié par ses propriétés redox qui sont l'une des caractéristiques de base de la cérine, dû à une très bonne capacité de stockage d'oxygène (OSC, Oxygen Storage Capacity) [119]. Par conséquent, la cérine est capable de changer l'oxygène dans un milieu oxydant de manière réversible et avec une grande mobilité. Ce qui fait, l'oxyde de cérium peut capter l'oxygène en milieu oxydant et le réduire en milieu réducteur, selon cette équation [120].



B. Oxydes mixtes de cérine-zircone

Expérimentalement, il a été établi que le taux de réduction des cations Ce⁴⁺ et Ce³⁺ est fortement augmentée lorsqu'une quantité de x d'oxyde de zirconium ou la zircone, ZrO₂, est

mélangée avec de la cérine, CeO_2 , pour former une solution solide d'oxyde mixte cérine-zircone de composition $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ [121,122] qui correspond aux structures monocliniques et tétragonales de la baddeleyite (fiche JCPDS : 37-1484), dont un exemple de structure est présenté à la figure II.3.

Dans la maille de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$, la substitution partielle des cations Ce^{4+} par Zr^{4+} de tailles plus petites (0,97 et 0,84 Å respectivement, dans une coordination cubique), augmente la capacité de stockage d'une quantité d'oxygène du matériau et diminue l'énergie nécessaire à la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} , et en favorisant l'apparition des lacunes d'oxygène [123].

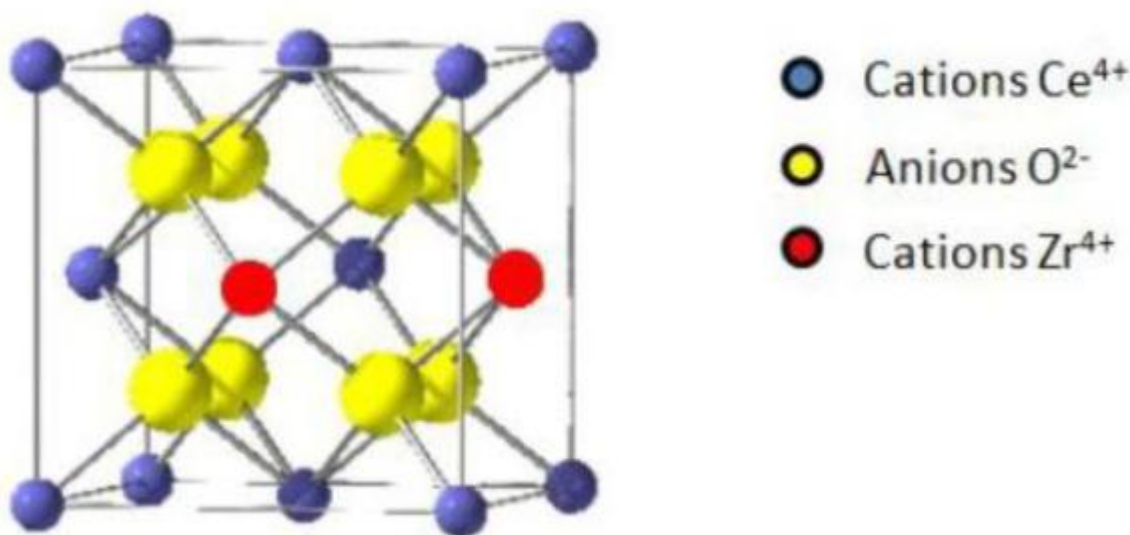


Figure II.3: Exemple de structure de type cérine-zircone de composition $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ [124].

C. $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

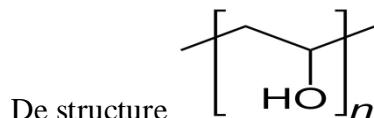
Les oxydes mixtes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont aussi été utilisés comme supports en catalyse. Il en ressort que ce support permet d'obtenir des catalyseurs plus performants et plus stables dans la réaction de vaporeformage du méthane. Au cours des dernières années, l'oxyde de cérium et les matériaux contenant de CeO_2 ont fait l'objet d'un examen minutieux en tant que catalyseurs et comme promoteurs structuraux pour les réactions catalytiques hétérogènes. Par exemple, Cracium et coll ont constatés que l'ajout de cérium au système $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ a un effet bénéfique vis-à-vis de la désactivation du système dans la réaction de vaporeformage. L'activité catalytique la plus élevée du système est corrélée à la présence d'une teneur de 10% (en masse) en CeO_2 .

1.2.1.4. Agents stabilisateurs

Pour la préparation de la série de catalyseurs par réduction chimique, nous avons utilisé la montmorillonite comme agent stabilisateur.

Par contre par dépôt colloïdale, deux types d'agent stabilisateur : le poly(vinyl alcohol) PVA, et la montmorillonite ont été utilisés.

- **PVA** : poly(vinyl alcohol), $M_w = 31,000$ g/mol, Sigma Aldrich,



- **Montmorillonite**, cette argile de type montmorillonite provient du gisement de Roussel (Maghnia).

Avant d'utiliser la montmorillonite nous l'avons purifié puis homoionisé afin de produire une montmorillonite sodique, notée **Mt** dans ce manuscrit.

On donne ici quelques propriétés physico-chimiques de cette argile :

La montmorillonite fait partie de la famille des smectites dioctaédriques, elle présente des feuillets composés d'une couche d'octaèdre AlO_6 (la couche octaédrique O) entre deux couches de tétraèdres SiO_4 (les couches tétraédriques T) (Figure II.4) [125].

Les feuillets sont séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfoliaire d , régie par les forces de Van der Waals.

Les couches tétraédriques et octaédriques sont combinées de façon que tous les sommets des tétraèdres soient liés à une extrémité hydroxyle de la couche octaédrique, formant ainsi une couche commune. Les atomes communs entre les couches octaédriques et tétraédriques deviennent alors des oxygènes au lieu des hydroxyles.

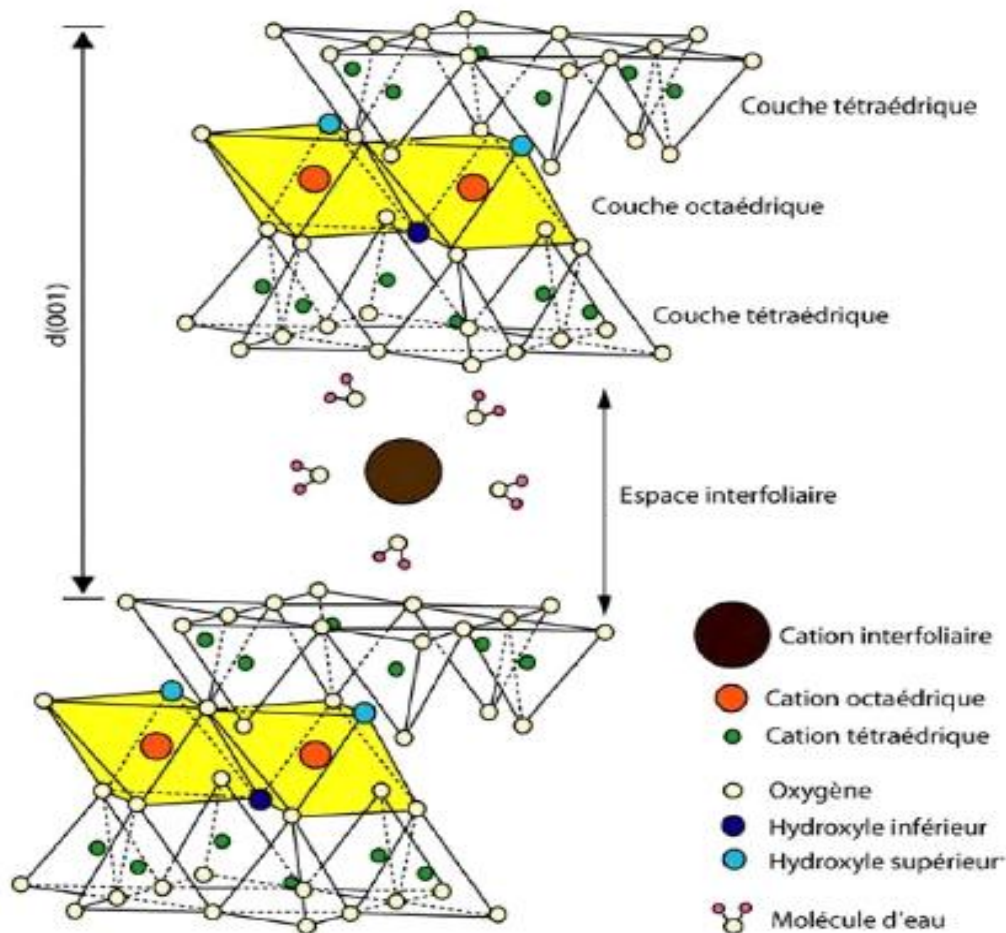


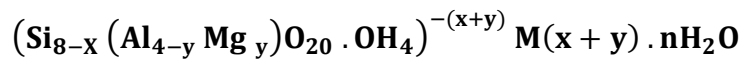
Figure II.4: Structure de la montmorillonite [126].

Une partie des ions Al^{3+} de la couche octaédrique est remplacée par Mg^{2+} ou Fe^{2+} qui ont une charge inférieure. Ceci implique, pour que le cristal soit neutre, une adjonction correspondante de cations.

Les cations compensateurs de la montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium, c'est pourquoi on emploie généralement les qualificatifs 'calcique' ou 'sodique' lorsque l'on cite l'origine minérale des montmorillonites.

Dans des conditions ordinaires, une montmorillonite avec des cations sodium comme cations échangeables a souvent une seule couche de molécules d'eau entre les feuillets (Figure II.3) et la distance $d(001)$ est environ de $12,5 \text{ \AA}$.

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire :



Le complexe entre crochets indique la macro anion qui compose le feuillet.

- $\text{M}(x+y)$: est le cation échangeable dans l'espace interfoliaire.
- $y/8$: est la proportion d'atome de Si substitué par Al tétraédrique.
- $x/4$: est la proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg [127].

L'analyse chimique de l'argile brut de type montmorillonite que nous avons utilisé est donnée dans le tableau suivant :

Tableau II.2: Analyse chimique de l'argile brute [128].

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | As | PAF |
|---|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|------------------|------|-----|
| % | 69,41 | 14,7 | 1,2 | 1,1 | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 0,2 | 0,05 | 11 |

*PAF : perte à feu à 900°C.

❖ Propriétés de la montmorillonite

Les substitutions isomorphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite sont à l'origine de la charge négative à la surface des feuillets. Cette charge négative, appelée charge permanente, permet à la montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, CEC) et d'adsorber des molécules d'eau (capacité de gonflement). La montmorillonite a plusieurs autres caractéristiques intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son coût modéré et son état colloïdal.

A. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. En effet les argiles ont la capacité de fixer de façon réversible des cations en solution. La capacité d'échange cationique correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations (Meunier, 2003).

La CEC dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile.

Elle est généralement exprimée en cmol.kg^{-1} ou en milliéquivalents d'échange cationique pour 100 grammes d'argile sèche ($\text{meq}/100\text{g}$). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale, et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets [129].

D'après Grim (1962), il y a **3 causes** à l'origine de la capacité d'échange cationique des minéraux argileux.

1. Les liaisons rompues autour des bordures des feuillets donneraient lieu à des lacunes de charges dues aux substitutions cationiques qui pourraient être compensées par des cations adsorbés. Le nombre de ces liaisons cassées augmenterait avec la diminution de taille de particule. Pour les montmorillonites et les vermiculites, ces liaisons cassées sont responsables d'une petite proportion (20%) de la CEC.
2. Des substitutions dans le réseau de l'aluminium trivalent pour le silicium quadrivalent dans la couche tétraédrique et d'ions de faible valence (le magnésium particulièrement) pour l'aluminium trivalent dans la couche octaédrique conduisent à un déficit de charge positive. Pour les montmorillonites et les vermiculites, ces substitutions sont responsables de 80% de la CEC totale.
3. Certains groupes hydroxyles seraient exposés sur les bordures de feuillets des minéraux argileux, et l'échange cationique dû à ces liaisons cassées aux bordures de feuillets serait, en partie du moins, le remplacement de l'hydrogène des hydroxyles exposés par un cation échangeable.

En raison des différentes causes de la capacité d'échange cationique, certains auteurs diffèrent la CEC externe de la CEC interne.

- **La CEC externe** dépend du nombre de sites de fixations des cations sur les surfaces externes (Meunier, 2003). Elle dépend du pH (causes 1 et 3). On les nomme *charges variables*.
- **La CEC interne** reflète le déficit de charge des feuillets 2:1 dans le cas des smectites, elle dépend donc des *charges permanentes* des espèces argileuses (cause 2).

En générale, la capacité d'échange cationique de la montmorillonite oscille entre 70 et 160meq/100 gramme. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures.

B. Capacité de gonflement

Le gonflement est une séparation des feuillets de montmorillonite jusqu'à l'équilibre interfoliaire et sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre jusqu'à 100 Angströms, sous pression atmosphérique pour certaines montmorillonites sodiques. Presque toute la surface interfoliaire est occupée par les anions donc les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophilique ; ce qui est évident car il existe des cations compensateurs dans les galeries interfoliaires.

Cette capacité à absorber une grande quantité d'eau est due à deux facteurs : la surface spécifique importante qui comporte un grand nombre de cations compensateurs hydrophiles d'une part, et la flexibilité des feuillets qui permet de créer des pores au sein des feuillets, des particules et des agrégats d'autre part [130].

Le gonflement cristallin correspond à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et à la formation d'états hydratés existant sur des domaines précis de pression relative. A l'état sec, la cohésion des empilements des feuillets résulte d'un équilibre entre les forces d'attraction de Van der Waals et les forces électrostatiques entre les feuillets chargés et les cations. En présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet à l'eau de rompre cet équilibre en provoquant l'écartement des feuillets et de pénétrer dans l'espace interlamellaire.

Le gonflement de la montmorillonite est un processus réversible. Autrement dit, la montmorillonite peut être séchée et gonflée à nouveau autant de fois que l'on voudra sans que ses propriétés soient modifiées, pourvu que l'eau utilisée soit pure et que le séchage n'ait pas été fait à une température élevée [131].

C. Colloïdalité

La colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux, et les particules n'auront plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension. Dans le cas de la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH fortement liés, autour duquel gravitent un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeable) [132]. Les grains ainsi chargés négativement sur leur périphérie, se repoussent et il se produit une défloculation avec formation de suspension stable. Dans le cas contraire les particules s'agglomèrent et il y a un phénomène de floculation avec formation de suspension instable. Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevées par sédimentation.

D. La surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules [133]. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire [134].

Les montmorillonites possèdent: une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites.

- **Purification et homoionisation de la montmorillonite**

La purification de la montmorillonite consiste à éliminer les impuretés cristallines (quartz, feldspath.....) et les grosses particules mais aussi à obtenir une faible taille de particules.

Pour la purification de la montmorillonite, 10 g d'argile naturelle sont dispersés dans un erlenmeyer de 1L contenant 1L d'eau distillée sous agitation pendant 3 heures, puis gardée 24 heures dans une éprouvette de 1L pour la sédimentation. La fraction correspondant au 2/3 de la partie supérieure des particules en suspension est séparé puis centrifugé et séchée ensuite à 80°C dans l'étuve. Le résidu sec et finalement broyé. La taille des particules obtenues est inférieure à 2 µm.

- **Préparation d'une montmorillonite homoionique « sodique »**

Les échantillons de montmorillonites sont donc traités pendant 78 h par une solution de NaCl 1M sous agitation, après centrifugation, les impuretés cristalline et les sels résiduels sont éliminés ensuite par un lavage à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un teste négatif en présence de nitrate d'argent (AgNO_3) confirmant l'absence des ions Cl^- gênants. L'échantillon préparé est noté **Mt**.

1.2.2. Préparation des catalyseurs à base de nanoparticules d'or

1.2.2.1. Préparation des systèmes catalytiques Au-montmorillonite

Des catalyseurs à base de 2 et 5% Au stabilisée dans montmorillonite ont été préparés à la température ambiante par réduction chimique d'une solution du sel précurseur d'or HAuCl_4 (50ml) (0,02 et 0,05g d' HAuCl_4 pour les catalyseurs à 2% et 5% d'or respectivement. La réduction est assurée par addition 10ml de solution de NaBH_4 fraîchement préparée de différents nombre de mole (1, 2 ou 4 mmole), la réduction a été effectuée lentement goutte à goutte. La synthèse a été effectuée sous agitation vigoureuse pendant 1h, en présence de la montmorillonite sodique Mt (0.5 g) comme agent stabilisateur. Les catalyseurs préparés à base de trois pourcentage différents d'or et en utilisant différents nombre de mole de NaBH_4 sont notés XAu-MtY, où X représente le pourcentage d'or et Y le nombre de mole de NaBH_4 .

Tableau II.3: Liste des catalyseurs Au-Mt préparés.

| Catalyseur | nNaBH ₄ (mmole) | Agent stabilisateur | Support | Désignation |
|------------|-------------------------------|------------------------|---------|-------------|
| 2% Au-Mt | 1 | Mt | / | 2Au-Mt1 |
| 2% Au-Mt | 2 | Mt | / | 2Au-Mt2 |
| 2% Au-Mt | 4 | Mt | / | 2Au-Mt4 |
| 5% Au-Mt | 4 | Mt | / | 5Au-Mt1 |

1.2.2.2. Préparation des systèmes catalytiques Au/support par dépôt colloïdale

Par cette méthode nous avons préparés deux séries de catalyseurs à base de nanoparticules d'or préparés à partir de deux agents stabilisateurs différents, Mt et PVA.

A. Catalyseurs préparés à partir de la montmorillonite Mt comme agent Stabilisateur

Des catalyseurs à base de 2 et 5% Au, ont été préparés par réduction d'un volume total de 50ml d'une solution du sel précurseur d'or H₂AuCl₄ (50ml) contenant 0,02 g et 0,05 g, respectivement. La réduction a été effectuée lentement par deux quantités différentes de NaBH₄ à la température ambiante sous agitation vigoureuse pendant 1h, en présence de montmorillonite sodique Mt (0.1g) comme agent stabilisateur. En suite, les colloïdes d'or ont été déposés sur le support correspondant, à un pH de solution inférieure au point isoélectrique du support (4.8).

Le pH de la solution a été ajusté au pH inférieur au point isoélectrique du support par ajout d'une solution d'acide chloridrique HCl (0.1 M). Après centrifugation, les solides ont été lavés plusieurs fois par de l'eau distillée pour éliminer les ions de chlorure (test négatif en présence d'AgNO₃), puis séchés une nuit à l'étuve à 60°C.

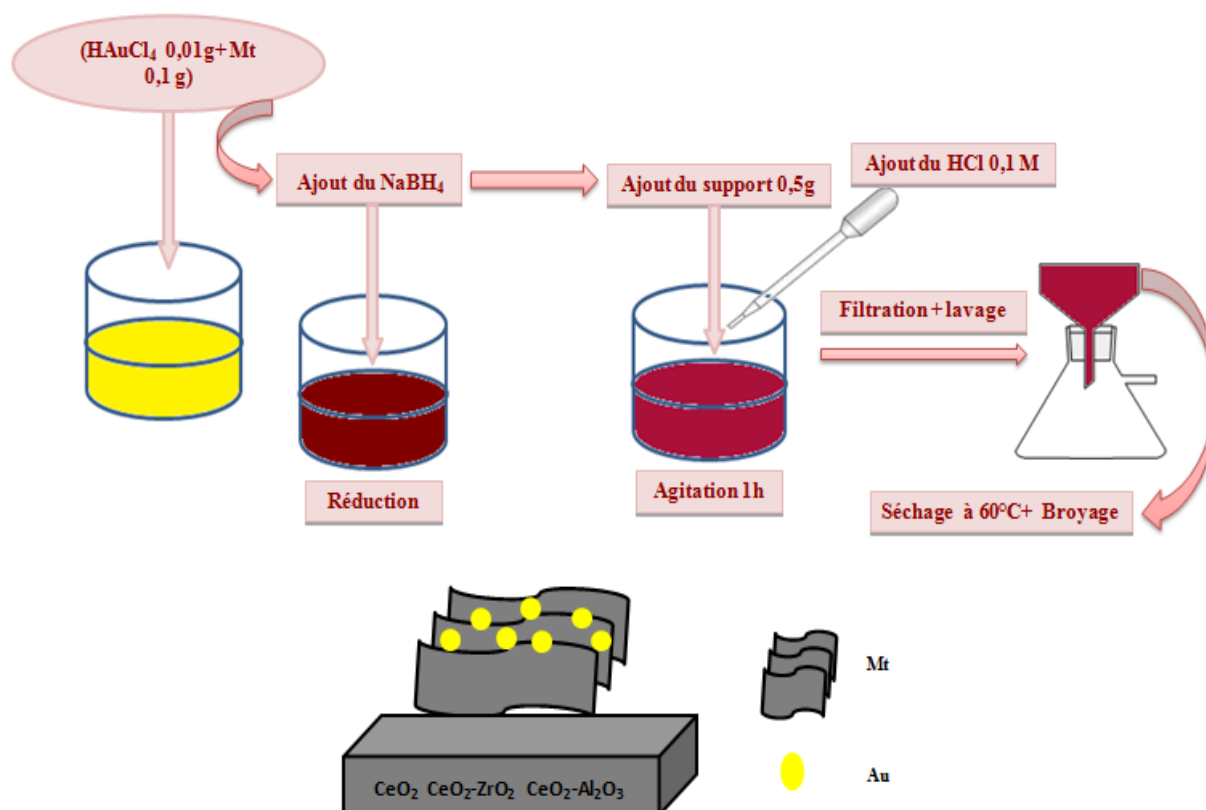


Figure II.5: Schéma de la préparation des catalyseurs Au-Mt/Oxyde.

Les catalyseurs préparés à base de trois oxydes à base de cériine sont notés XAu-MtY/Ce, XAu-MtY/50CeZr et XAu-MtY/20CeAl, où X représente le pourcentage d'or et Y le nombre de mole de NaBH_4 .

Tableau II.4: Liste des catalyseurs Au-Mt/support préparés.

| Catalyseur | Agent stabilisateur | Support | Désignation |
|---|---------------------|---------|--------------|
| 2% Au/ CeO_2 | Mt | Ce | Au-Mt/Ce |
| 2% Au/(50% CeO_2 / ZrO_2) | Mt | 50CeZr | Au-Mt/50CeZr |
| 2% Au/(20% CeO_2 / Al_2O_3) | Mt | 20CeAl | Au-Mt/20CeAl |

B. Catalyseurs préparés à partir du PVA comme agent Stabilisateur

Pour la préparation des catalyseurs au PVA à 2%Au, l'or solution d' HAuCl_4 10^{-3} M solution a été réduit par une solution du NaBH_4 (rapport molaire Au: NaBH_4 de 1:5) à la

température ambiante en présence du PVA comme agent réducteur, avec un rapport massique Au:PVA de 1,5:1 sous agitation pendant 30 min, les colloïdes obtenus ont été ensuite déposés sur le support correspondant et laissées sous agitation pendant 6h. Les solides ont été ensuite filtrés, lavés à l'eau distillée, séchés à 60°C pendant 24h avant d'être calciné à 350°C pendant 4h (rampe 3°C/min).

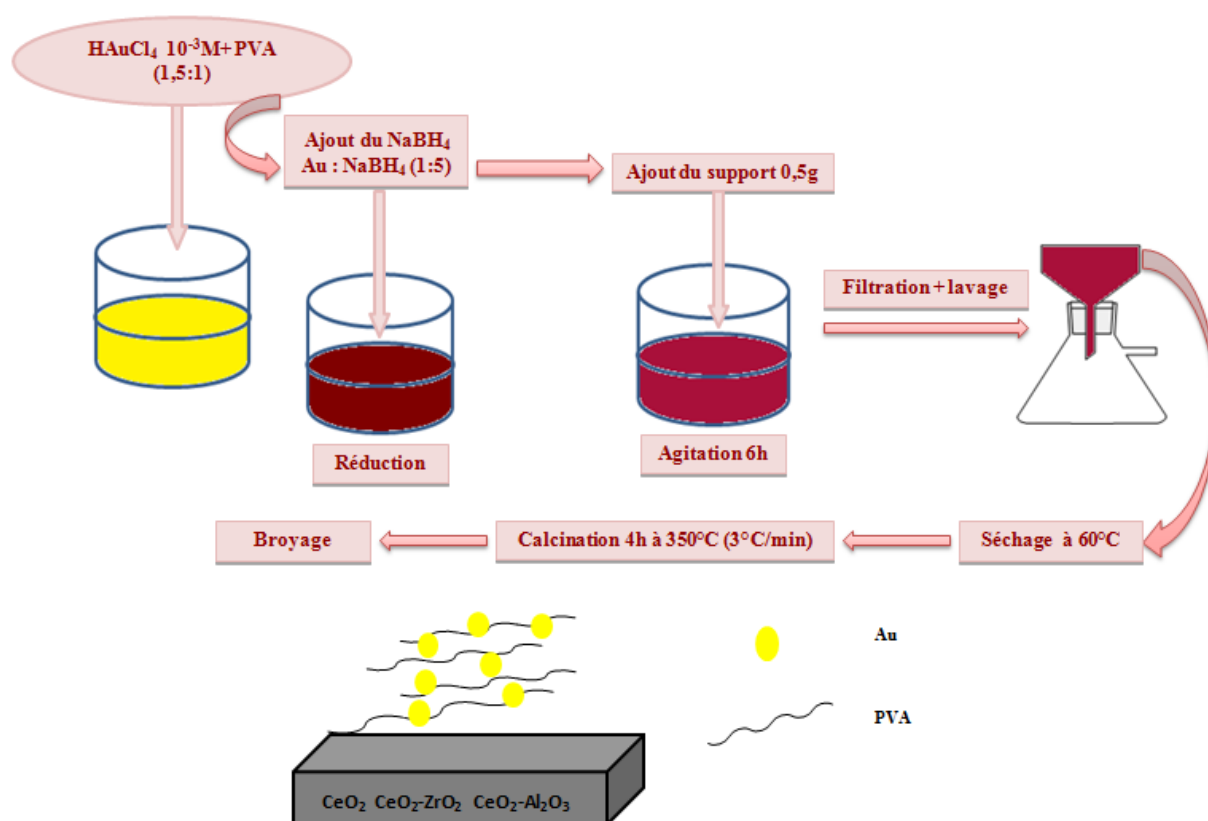


Figure II.6: Schéma de la préparation des catalyseurs Au-PVA/Oxyde.

Les catalyseurs préparés à base de trois oxydes à base de cérium sont notés Au-PVA/Ce, Au-PVA/50CeZr et Au-PVA/20CeAl.

Tableau II.5: Liste des catalyseurs Au-PVA/support préparés.

| Catalyseur | Agent stabilisateur | Support | Désignation |
|---|---------------------|---------|----------------|
| 2% Au/CeO ₂ | PVA | Ce | Au-PVA/Ce |
| 2% Au/(50% CeO ₂ /ZrO ₂) | PVA | 50CeZr | Au-PVA/50CeZr |
| 2% Au/(20% CeO ₂ /Al ₂ O ₃) | PVA | 20CeAl | 2Au-PVA/20CeAl |

2. Tests catalytiques

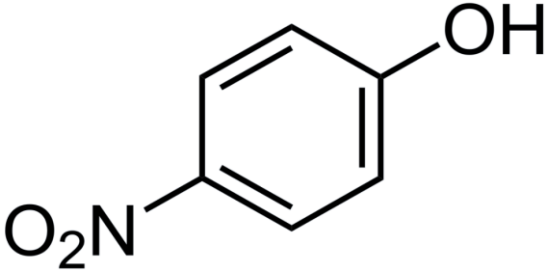
2.1. Réduction du 4-nitrophénol

Après la synthèse de catalyseurs à base de nanoparticules d'or, la première réaction que nous avons étudiée pour valider notre méthode de préparation est la réduction du p-nitrophénol (p-NP) en p-aminophénol (p-AP). En effet, cette réaction est très sensible à la taille de particules de nanoparticules d'or.

2.1.1. Propriétés physico-chimiques du p-NP

Le 4-nitrophénol est un solide très stable d'odeur caractéristique. Il apparaît sous forme de cristaux jaunes pâles. Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du 4-nitrophénol.

Tableau II.6: Propriétés physico-chimiques du p-NP.

| Nom | 4-Nitrophénol, P-Nitrophénol |
|---------------------------------------|--|
| Formule brute | $C_6H_5NO_3$ |
| Structure chimique |  |
| Etat physique | Solide cristallin |
| Couleur | Jaune pale |
| Masse molaire (g/mole) | 139.11 |
| Densité à 20°C | 1.48 |
| Solubilité dans l'eau à T=20°C (mg/l) | 11600 |
| pKa | 7.15 |
| Température de fusion (T_f) | 169°C |
| Température d'ébullition ($T_{éb}$) | 279°C |

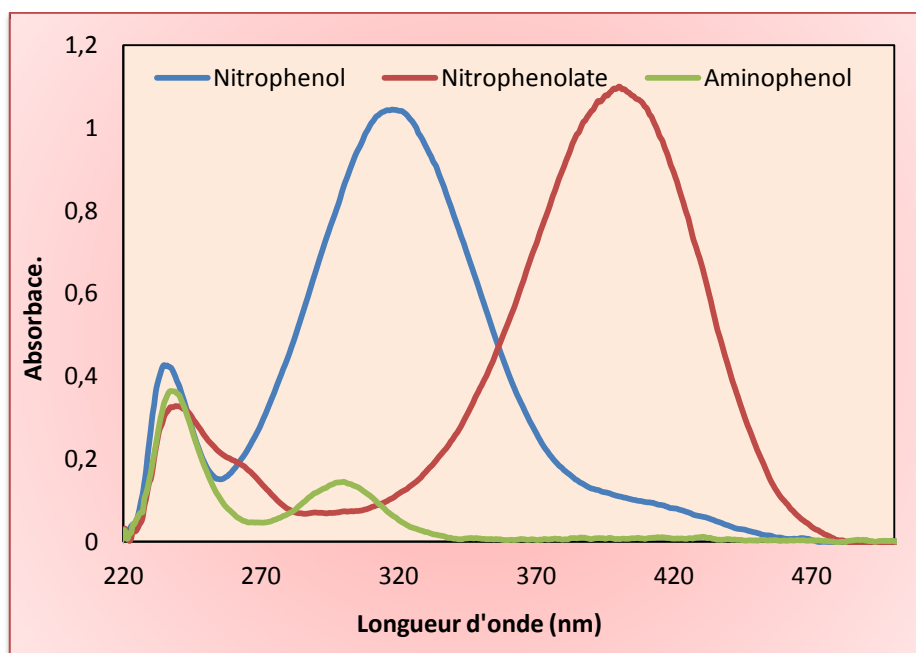


Figure II.7: Les spectres d'absorption de 4-NP avant (courbe noire) et après addition de NaBH_4 4-nitrophenolate (courbe rouge) et 4-AP.

Une solution aqueuse de 4-nitrophénol a une absorption maximale (λ_{max}) à 317 nm, comme le montre la trace a (Figure II.7). Il a été observé qu'après addition immédiate d'un fort excès d'une solution aqueuse de NaBH_4 fraîchement préparée qui est notre cas, fait drastiquement augmenter le pH de la solution jusqu'à 11,5, ce qui est suffisant pour considérer que 100% du p-NP est sous sa forme phénate, le pic dû au 4-NP était déplacé du rouge de 317 à 400 nm. Ce pic était dû à la formation d'ions 4-nitrophénolates en condition alcaline provoquée par l'ajout de NaBH_4 correspondant à un changement de couleur de la solution du jaune clair au jaune profond. Le pKa de ce couple est à 7,08 à 22°C.

La réduction du p-NP pourrait être visualisée comme la disparition du pic à 400 nm avec l'apparition concomitante d'un nouveau pic à 295 nm, qui justifie la formation de 4-aminophénol.

2.1.2. Conditions opératoire

La réduction du 4-nitrophénol a été effectuée en phase liquide à la température ambiante. Pour la réalisation de cette réaction, 10mg du catalyseur sont mise en suspension dans l'eau distillée (10ml) sous agitation pendant 10min, puis 10ml d'une solution mère de 4-NP à 10^{-2} M ont été ajoutés. Ensuite 10ml d'une solution de NaBH_4 fraîchement préparée de

concentration de 1M a été ajouté, le rapport molaire Au:4-NP:NaBH₄ du mélange réactionnel est de 0,5:100:10000.

La réaction a été suivie par UV-Visible, l'évolution du pic caractéristique du 4-NP apparaît généralement à 400 nm diminue progressivement parallèlement à l'apparition d'un nouveau pic à 300 nm, correspondant à la formation du 4-AP.

La figure suivante montre schéma réactionnel typique avec un spectre UV-visible obtenu en suivant la réaction de réduction du 4- nitrophénol en 4-aminophénol.

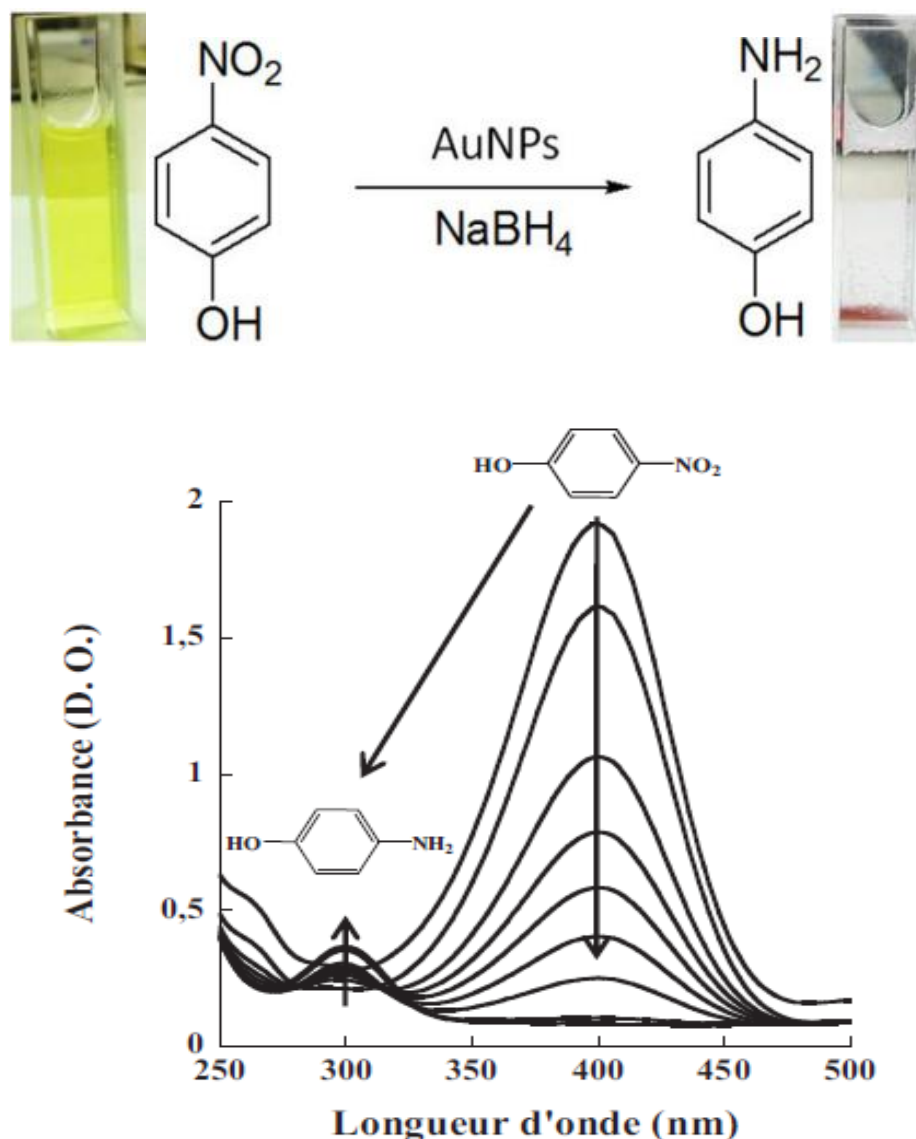


Figure II.8: Schéma réactionnel typique avec un spectre UV-visible obtenu en suivant la réaction de réduction du 4- NP en 4-AP.

2.1.3. Expression des résultats

2.1.3.1. Calcul de la constante de vitesse de la réaction

L'utilisation d'un large excès de NaBH₄ nous a permis de considérer que la vitesse de réaction est indépendante de la concentration de NaBH₄ et que l'ordre partiel de la réaction par rapport au NaBH₄ est égal à 0 [135]. Par conséquent, nous pouvons considérer cette cinétique comme relevant du nième ordre uniquement par rapport au 4-NP, et l'expression de cette loi de vitesse peut s'exprimer comme suit :

$$-\frac{d[4 - NP]}{dt} = K_{obs} [4 - NP]^n \quad (\text{II. 1})$$

K_{obs} étant la constante de vitesse apparente dans ces conditions. Dans le cas où la réaction est du premier ordre ou pseudo-premier ordre par rapport au 4-NP (n=1), cette équation conduit à la forme intégrée suivante :

$$-K t = \ln(C_t|C_0) \quad (\text{II. 2})$$

Le rapport C_t / C₀ est égal au rapport de l'absorbance A_t / A₀

$$\text{La réaction II.2 devient alors } -K t = \ln(A_t|A_0) \quad (\text{II. 3})$$

2.1.3.2. Effluence de la température (Énergie d'activation)

Nous avons calculé l'énergie d'activation apparente (E_a), exprimée par kJ/mol, pour quelques catalyseurs où nous avons varié la température de réaction dans les mêmes conditions. Il apparaît tout d'abord que la constante de vitesse augmente avec la température. Cette grandeur a été déduite de la loi d'Arrhenius selon l'expression :

$$K = e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{II. 4})$$

$$\ln A = \frac{-E_a}{RT} + \ln a \quad (\text{II. 5})$$

- **R** : est la constante des gaz parfaits, R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹).
- **T** : est la température de réaction (K).
- **a** : est le facteur préexponentiel.

- E_a : L'énergie d'activation exprimée en kJ/mol.

2.2. Oxydation du monoxyde de carbone CO

Les tests catalytiques ont été effectués en phase gaz à pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe en acier inoxydable cylindrique (Figure II.9). Les catalyseurs de 100mg de masse, sont d'abords activés par traitement sous air avec un débit de 50ml/min à 300°C pendant 1h, l'activation est effectuée par monter de température de l'ambiante jusqu'à 300°C par une vitesse de 10°C/min.

Après refroidissement du système à 50°C, un mélange gazeux contient 3,4% CO et 21% O₂ dilués dans l'azote est introduit dans le réacteur avec un débit total de 42 ml/min. Les catalyseurs sont testés dans le courant réactionnel dans un domaine de température compris entre 50°C et 300°C, la monté en température est effectuée par une vitesse de 10°C/min.

2.2.1. Propriétés des réactifs

- Monoxyde de carbone CO avec une pureté de 99.997% (Air Liquide).
- Oxygène, d'une pureté de 99.999% (Air Liquide).

2.2.2. Analyse des produits de réaction CPG

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

2.2.2.1. Principe

La chromatographie en phase gaz est une méthode analytique très pratique basée sur la séparation. Ces séparations exigent des quantités de l'ordre du milligramme, parfois même du microgramme. En outre, la méthode permet la séparation des mélanges très complexes (analyse qualitative) et l'analyse quantitative est très aisée.

La chromatographie en phase gaz est alimentée d'un gaz vecteur qui doit être chimiquement inerte, généralement l'azote, l'hélium ou l'argon. Lorsque l'échantillon à analyser est injecté dans la colonne, il est vaporisé puis ses constituants sont entraînés à des vitesses différentes par le gaz vecteur. A la sortie de la colonne se trouve un détecteur relié à un enregistreur, lorsqu'un constituant du mélange la traverse, un pic apparaît sur l'enregistreur.

Le CO ainsi que le produit de réaction CO₂ ont été analysés par chromatographie en phase gaz de type Agilent® 6890, sur colonnes HP PLOT Q et HP-5 par un détecteur à thermo-conduction DTC.

2.2.3. Calcul des différentes grandeurs

La performance des catalyseurs est représentée par sa température de demi conversion et celle de 100% de conversion, c'est-à-dire la température à laquelle on obtient 50% de conversion de notée T₅₀ ou 100% de conversion notée T₁₀₀.

2.2.3.1. Conversion

C'est le nombre de moles de réactif (CO) transformées, exprimé en pourcentage, selon la formule :

$$\text{Conversion du CO} = \frac{\text{CO}_E - \text{CO}_S}{\text{CO}_E} \times 100 \quad (\text{II. 6})$$

Où, CO_E et CO_S est la concentration de CO en entrée et sortie du réacteur.

2.2.3.2. Vitesse spécifique

La vitesse spécifique massique r du CO en mmol g_{Au}⁻¹ s⁻¹ est calculée à partir de la formule :

$$r = y \times X \times \frac{V_{\text{gas}}}{m_{\text{Au}}} \quad (\text{II. 7})$$

Où :

- y est la fraction molaire du CO dans le mélange réactionnel.
- X est la conversion du réactif CO.
- V_{gas} est le débit molaire total et m_{Au} est la masse d' Au contenu dans le catalyseur, en gramme.

2.2.3.3. Turnover Fréquency TOF

L'activité catalytique est aussi quantifiée en nombre de rotation (Turnover Fréquency TOF en s⁻¹) est exprimés en nombre de moles de CO converti par nombre d'atome d'or en surface (dispersion) par seconde.

$$\text{TOF} = \frac{r}{1000} \times \frac{\text{MAu}}{D} \quad (\text{II. 8})$$

Où :

- MAu est la masse moléculaire de l'Au ($196.95 \text{ g.mol}^{-1}$).
- D est la dispersion des particules d'or calculée à partir du diamètre de particules d'or obtenu par MET.



Figure II.9: Réacteur utilisé pour l'oxydation du CO.

2.3. Oxydation du glucose

La réaction d'oxydation du glucose a été réalisée dans un réacteur fermé en verre (50 ml) équipé de vannes automatiques et d'un agitateur magnétique. 5 ml d'une solution du glucose de 0,2M de concentration est mise en contact avec le catalyseur avec un rapport molaire Glucose/Au de 100, dans le réacteur, et ensuite saturée en oxygène à pression atmosphérique avec un flux d'oxygène de 20 ml/min. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à une température comprise entre 80° et 120°C.

Après réaction, des volumes de l'ordre 500 μl ont été prélevés et dilués dans 500 μl d'eau MilliQ et analysé immédiatement par HPLC.

- **Propriétés des réactifs**

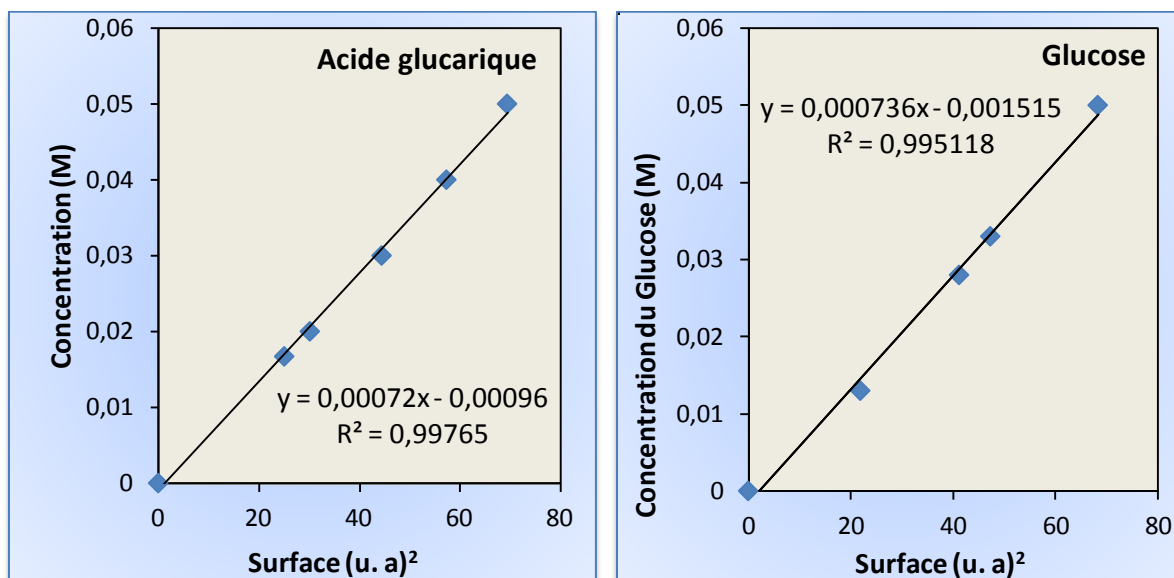
D-Glucose avec une pureté de 99% (Alfa Aesar).

2.3.1. Analyse des produits de réaction

L'analyse du réactifs et produits obtenus a été effectuée sur une HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance) de type Varian 360-LC dans une colonne de type est une Hi-Plex H préchauffée à 40°C, par un détecteur RID (détecteur par indice de réfraction). L'eau Milli-Q avec un débit de 0.40 ml/min a été utilisée comme phase mobile. Avant l'analyse, les échantillons prélevés ont été filtrés à l'aide de filtres Millipore de 0,45 mm pour éliminer les particules de catalyseur.

2.3.2. Courbe d'étalonnage

Pour déterminer les quantités des produits présents dans le mélange réactionnel, on établit d'abord des courbes d'étalonnages de chaque produit afin d'obtenir les coefficients de réponse correspondant (Figure II.10).



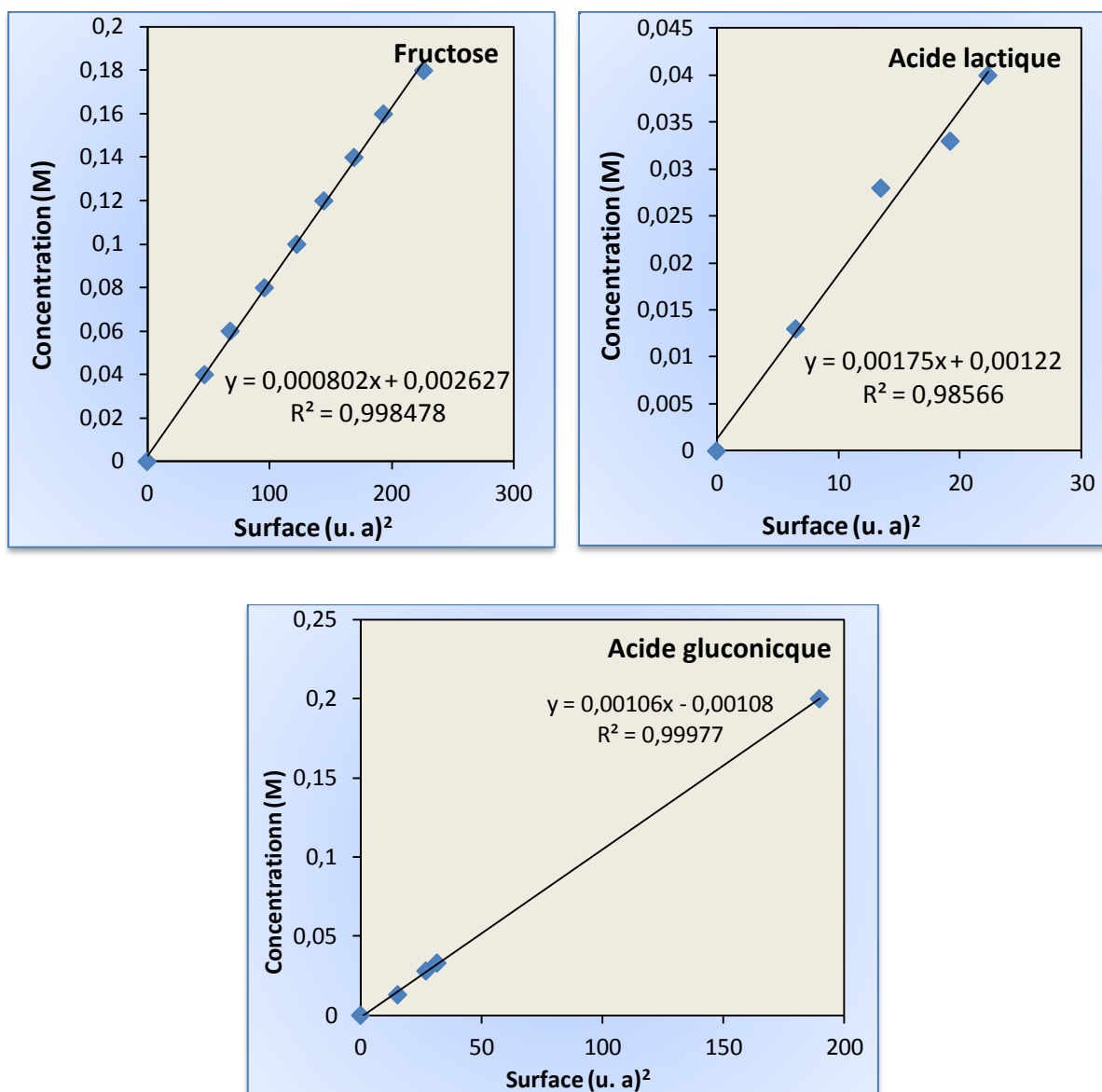


Figure II.10: Courbes d'étalonnage des différents produits de l'oxydation du glucose.

2.3.3. Calcul des différentes grandeurs

A partir des chromatogrammes obtenus (Figure II.11), le calcul des aires des pics nous a permis de déduire la concentration et la fraction molaire de chaque produit.

Les étalonnages sont effectués à partir de produits commerciaux purs, et les droites d'étalonnages obtenues relient l'aire du pic avec la concentration du produit (en mol/l).

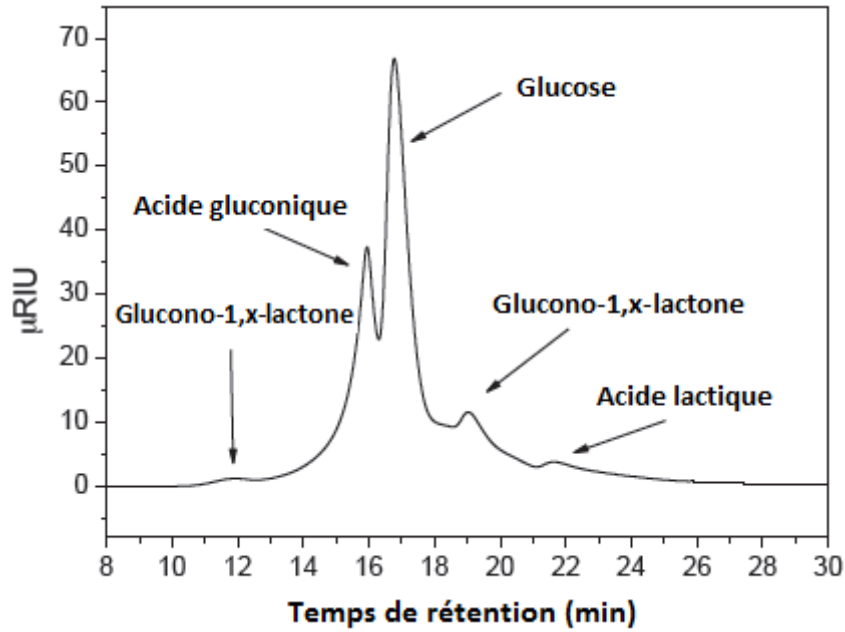


Figure II.11: Chromatogramme typique obtenue après la réaction d'oxydation du glucose.

A partir du bilan de carbone qui est la somme de nombre de moles de carbones des produits détectés et de nombre de moles de carbone du glucose non converti on peut calculer la fraction molaire de chaque produit.

A partir des fractions molaires nous calculons les différents paramètres cinétiques tels que la conversion, la sélectivité des produits de réaction, le rendement total de la réaction et le rendement pour chacun des produits obtenus pour l'oxydation du glucose. La conversion est calculée à partir de la concentration du glucose initialement introduite $[\text{glucose}]_i$ et celle mesurée à la fin de la réaction $[\text{glucose}]_f$.

$$\text{conversion} = \frac{[\text{glucose}]_i - [\text{glucose}]_f}{[\text{glucose}]_i} \times 100 \quad (\text{II. 9})$$

$$\text{sélectivité} = \frac{n_c^i}{n_T^i} \times 100 \quad (\text{II. 10})$$

- n_c^i : nombre de moles de carbone d'un produit spécifique,
- n_T^i : nombre de moles de carbone des produits total.

$$\text{Rendement} = \frac{\text{conversion}}{100} \times \text{sélectivité} \quad (\text{II.11})$$

Pour la réutilisation du catalyseur, le même rapport glucose sur catalyseur a été maintenu pendant les cycles de recyclage. Entre les essais, le catalyseur a été récupéré par centrifugation et réutilisé dans les mêmes conditions de réaction sans autre prétraitement.

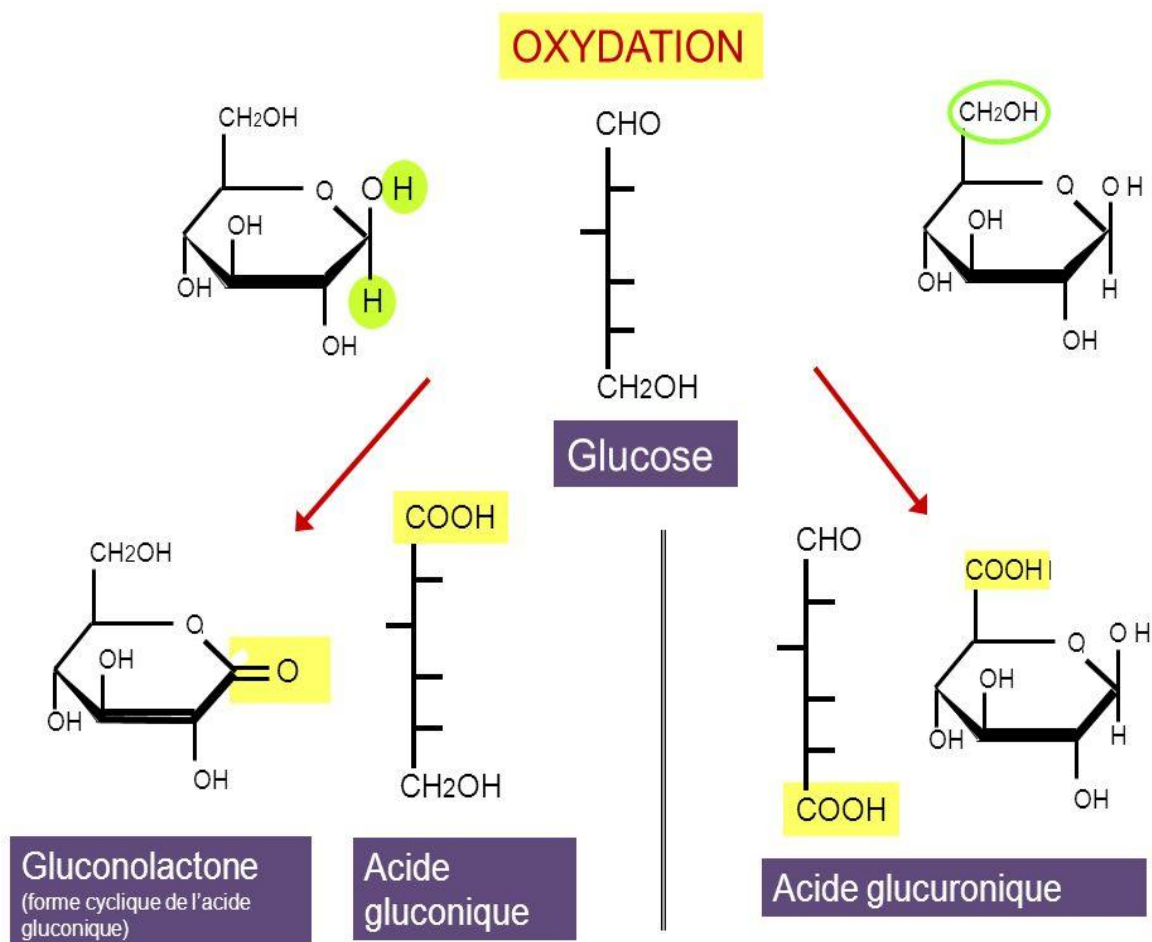


Figure II.12: Schéma de la réaction d'oxydation du glucose.

3. Caractérisation des catalyseurs

Les systèmes catalytiques à base d'or que nous avons préparés, ont été caractérisés par différentes méthodes afin d'interpréter leur performance catalytique pour l'oxydation du

glucose, oxydation du CO et la réduction du 4-nitrophénol et donc un lien entre quelques caractéristiques et le comportement catalytique peut être établi. Pour cela, les catalyseurs ont été caractérisés par physisorption de l'azote (méthode BET), spectrophotométrie UV-visible, diffraction des rayons-X (DRX), Analyse élémentaire (fluorescence X (XRF)), microscopie électronique à transmission (TEM) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

3.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert la densité optique des solutions est déterminée par une spectrophotométrie préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier.

3.1.1. Principe

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance de la solution comme:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II. 12})$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II. 13}) \quad \text{c'est - à - dire que} \quad A = -\log T \quad (\text{II. 14})$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à longueur

du trajet optique (Distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Alors, pour une solution limpide contenant une seul espèce absorbante :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda}lc \quad (\text{II. 15})$$

- A_{λ} est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ ;
- c (en mol/L) est la concentration de l'espèce absorbante ;
- l (en cm) est la longueur du trajet optique ;
- ϵ_{λ} (en mol⁻¹.L.cm⁻¹) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

L'analyse est effectuée sur un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1700 à double faisceau, dans des cuves de verre de 5cm de trajet optique auxquels les échantillons sont placés dans des flacons (Figure II.13).



Figure II.13: Spectrophotomètre SHIMADZU UV-1700.

3.2. Mesure de l'aire spécifique des catalyseurs, du diamètre de pore et du volume poreux

En catalyse hétérogène, l'activité catalytique dépend de la surface active disponible, plusieurs paramètres peuvent influencer l'accessibilité de cette surface au réactif, tels que le nombre, la forme et les dimensions des pores. La technique utilisée pour calculer la surface spécifique est basée sur l'adsorption physique d'un gaz inerte, généralement l'azote, à la température de l'azote liquide (-196°C). Pour déterminer la surface spécifique, deux méthodes de calcul sont appliquées :

- méthode de Langmuir: qui peut être appliquée seulement si on a formation d'une monocouche.
- méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET), cette méthode repose sur l'hypothèse qui considère que l'adsorption s'effectue en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche sont considérées comme des sites d'adsorption pour la couche suivante. Le principe de calcul consiste à suivre le moment où la monocouche du gaz est formée sur la surface du catalyseur [136].

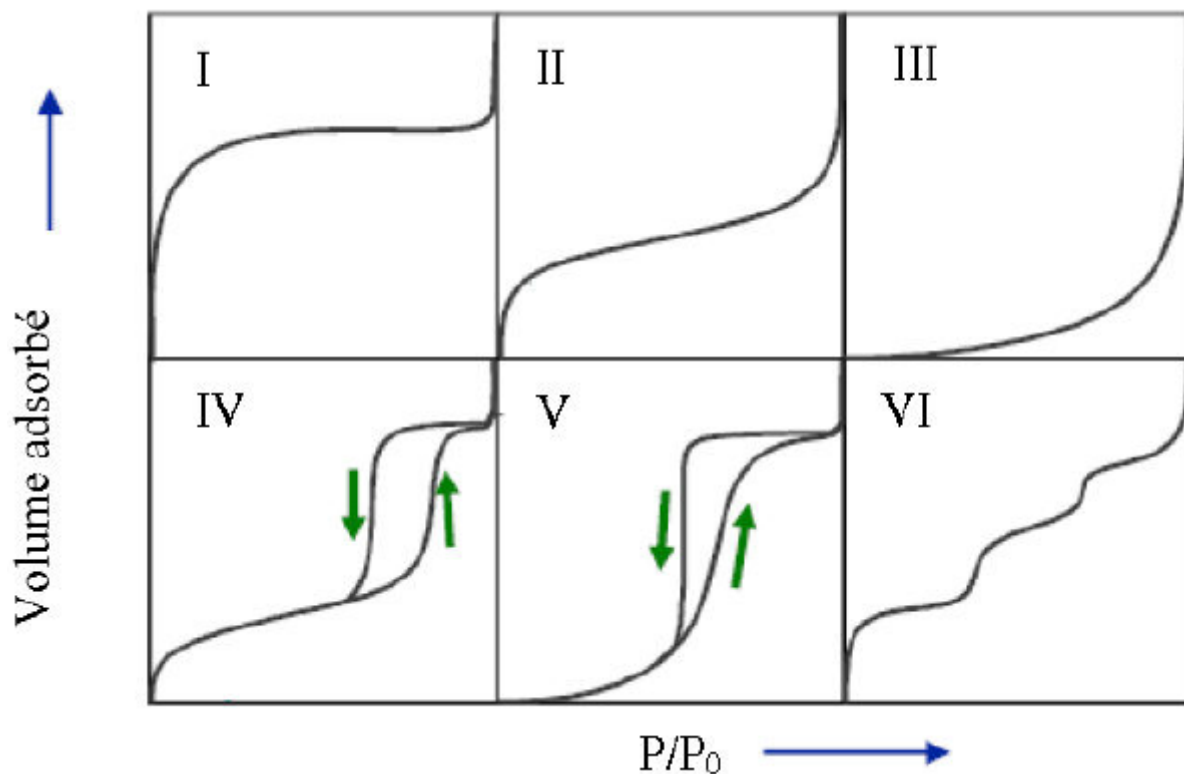


Figure II.14: Différents types d'isothermes d'adsorption-désorption.

Selon la classification IUPAC9, l'isotherme de type **I** correspond à des matériaux microporeux, les isothermes de type **II** et **III** résultent de structures macroporeuses ou à la présence de larges mésopores alors que les isothermes de types **IV** et **V** sont caractéristiques de composés mésoporeux. Les isothermes de type **VI** sont dues à un processus d'adsorption par couche.

Il existe aussi quatre boucle d'hystérésis correspondent aux différentes formes de pores : La boucle de type **H1** est obtenue pour les échantillons présentant une distribution étroite de pores de taille uniforme. La boucle de type **H2** est caractéristique des échantillons dont la structure des pores est plus complexe et se compose de réseaux infiniment liés et de pores de différentes tailles et formes. La boucle de type **H3** pour les échantillons composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente. Enfin, la boucle de type **H4**, propre aux échantillons dont les pores sont en fente mais dont la distribution de taille de pores se situe principalement dans le domaine microporeux.

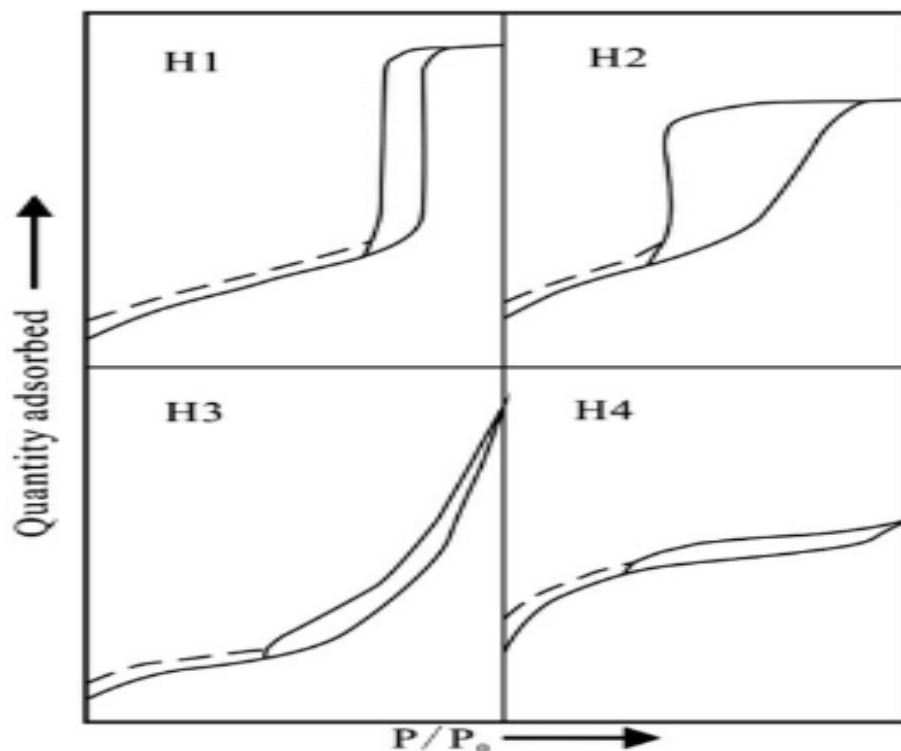


Figure II.15: Les quatre types de boucle d'hystérésis selon la classification de l'IUPAC.

Pour nos catalyseurs, les mesures de surface spécifique et de volume poreux ont été effectuées dans un appareil Micromeritics Tristar II automatisé permettant de faire le calcul des différents paramètres. Avant de faire les mesures, les échantillons sont dégazés 2h minutes à 250°C. La physisorption de l'azote est ensuite effectuée à une température fixe (-196°C).



Figure II.16: *Mesure de l'aire spécifique (BET).*

3.3. Diffraction des rayons-X, DRX

L'utilisation de cette technique nous permet de caractériser les différentes phases cristallines présentes dans nos catalyseurs. L'identification des différentes phases présentes se fait par une comparaison de la position des raies de diffraction obtenues ainsi que de leur intensité avec celles données par la banque de données JCPDS (« the Joint Committee of Powder Diffraction Standards ») qui rassemble tous les spectres correspondant à environ 30000 substances.

La réalisation des analyses de diffraction des rayons-X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de type X'Pert Pro PANalytical, utilisant un rayonnement X monochromatique assuré par une anticathode de cuivre ($k\alpha$) avec une longueur d'onde fixe ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) et

une angle de Bragg θ entre 5 à 90°. La détection des rayons diffractés par les catalyseurs, qui sont sous forme d'une poudre, est assurée à l'aide d'un détecteur électrique où des compteurs de photons X reçoivent le faisceau diffracté et le transforme en signaux électriques. Nous obtenons le résultat sous forme de diffractogrammes.

Cette technique nous permet également d'estimer la taille des particules grâce à la mesure de la largeur angulaire à mi-hauteur des raies observées. Ainsi nous pouvons faire un lien avec les autres techniques comme la microscopie électronique.

La taille moyenne des grains (t) est calculée selon la formule :

$$t = \frac{k\lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad (\text{II. 15})$$

- λ : est la longueur d'onde.
- ε : est la largeur angulaire à mi-hauteur des raies, avec $\varepsilon = \Delta(2\theta)/2$, exprimée en radians.
- θ : est l'angle de Bragg.
- k : est la constante de Scherrer ($k=0.9$) [137].



Figure II.17: Diffraction des rayons X (DRX).

3.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, IRTF

L'infrarouge est une technique très importante en catalyse hétérogène car peu de méthodes peuvent donner autant d'information sur la nature des catalyseurs et ses propriétés superficielles.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTf) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

3.4.1. Principe

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTp), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est

proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones:

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à $25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

3.4.2. Appareillage

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}). L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT ; AVATAR320 FT-IR, THERMO -NICOLET).

3.5. Analyse élémentaire (fluorescence X (XRF))

La fluorescence X (XRF) est l'émission de rayons X "secondaires" (ou fluorescents) caractéristiques à partir d'un matériau qui a été excité par bombardement avec des rayons X à haute énergie. Après l'enlèvement d'un électron interne par un photon énergétique fourni par une source de rayonnement primaire, un électron provenant d'une enveloppe extérieure tombe à sa place. Il y a un nombre limité de façons dont cela peut arriver. Les transitions principales sont appelées: une transition $L \rightarrow K$ est traditionnellement appelée $K\alpha$, une transition $M \rightarrow K$ est appelée $K\beta$, une transition $M \rightarrow L$ est appelée $L\alpha$, etc. Chacune de ces transitions donne un photon fluorescent avec une énergie caractéristique égale à la différence d'énergie entre les états initial et final. Ce photon est caractéristique de chaque atome et permet l'analyse qualitative. De plus, la somme totale des photons caractéristiques de chaque atome fournit les informations quantitatives. Lorsque les niveaux d'énergie d'un atome sont quantifiés, chaque

photon fluorescent représente un élément spécifique. La longueur d'onde de ce rayonnement fluorescent peut être calculée à partir de la loi de Planck:

$$\lambda = \frac{h \cdot C}{E} \quad (\text{II. 16})$$

L'analyse élémentaire permet (i) d'une part de déterminer la teneur réelle en phase active (Au), (ii) d'autre part de connaître avec précision la teneur des métaux de transitions et enfin (iii) de vérifier la stabilité des catalyseurs (lixiviation) par analyse des catalyseurs issue de la réaction. L'appareil que nous avons utilisé pour cette analyse est utilisé est un spectromètre Panalytical AXIOS muni d'un tube en Rh comme une source de radiation pour déterminer le pourcentage d'or dans nos échantillons.

3.6. Microscopie électronique à transmission MET

La MET est une technique essentielle de caractérisation en chimie des solides et des surfaces. La diffraction et la microscopie sont deux techniques complémentaires pour l'étude des matériaux cristallisés.

L'appareil que nous avons utilisé est un microscope électronique à transmission MET de type TOPCON-002B, il est composé d'une source d'électrons fournie par un filament chauffé à haute température avec une tension accélératrice V ($V= 200 \text{ eV}$), d'un système de plusieurs lentilles (condenseur) qui permet de donner une image réduite de la source focalisée sur l'échantillon. Un objectif permet de donner une image réelle de l'échantillon par un agrandissement de l'ordre de 100, il joue un rôle essentiel dans la qualité de l'image obtenue. Un système de lentilles de projection permet de transférer l'image donnée par l'objectif sur un écran ou sur une plaque photographique, son réglage permet le changement des agrandissements qui se situent entre 10^5 et 10^6 . Finalement une chambre d'observation permet à l'observateur de visualiser les images obtenues sur un écran fluorescent.

Cet appareil permet aussi la détermination de la nature chimique des éléments présents dans un échantillon grâce à un système de microanalyse X par spectroscopie en dispersion d'énergie (EDS) sur une zone très petite (14nm) assurée par une diode Si-Li permettant d'accueillir les photons X émis par l'échantillon et de mesurer leurs énergies. Le spectre,

enregistré sur cette zone, nous a permis de déterminer ou de vérifier les différents composés présents dans nos catalyseurs.

Nos échantillons sont préparés par dispersion dans l'éthanol dans une cuve à ultrasons. Une goutte de cette solution obtenue est déposée sur une grille de cuivre recouverte de carbone amorphe, séchée puis observée au microscope électronique.

3.6.1. Mesure des tailles des particules

Pour obtenir une distribution de la taille de nos particules, nous avons compté les diamètres sur un nombre plus ou moins élevé selon l'échantillon, à partir de plusieurs clichés afin de minimiser l'erreur de mesure. Ceci nous a permis de construire des histogrammes donnant le pourcentage de particules pour chaque dimension par rapport à la somme totale.

Les diamètres moyens linéaires d_l , en surface d_s ou en volume d_v peuvent être calculés selon :

$$d_l = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i} \quad d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad d_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (\text{II.17})$$

Où n_i désigne le nombre de particules de diamètre d_i .

3.6.2. Calculs de la dispersion de l'or

La dispersion peut être calculée à partir de l'équation :

$$D = N_s/N_t \quad (\text{II. 18})$$

Les grandeurs N_t et N_s sont déterminées par les calculs géométriques pour le système cubique à faces centrées. Pour un cuboctaèdre N_t et N_s peuvent être calculés par les équations suivantes :

$$N_t = 16 n^3 - 32 n^2 + 24n - 6 \quad (\text{II. 19})$$

$$N_s = 30 n^2 - 60n + 32 \quad (\text{II. 20})$$

Il existe deux sortes de faces : des faces carrées et des faces hexagonales et la surface de contact avec le support est l'une d'entre elles. Pour cela une correction du nombre d'atomes à la surface est nécessaire.

$$N'_s = 27 n^2 - 51n + 25 \quad (\text{II. 21})$$

Surface corrigée d'une face hexagonale (moins les atomes des six arêtes)

$$N''_s = 29 n^2 - 56n + 28 \quad (\text{II. 22})$$

Surface corrigée d'une face carrée (moins les atomes des quatre arêtes) avec n le nombre d'atomes par arête principale du solide.

Le nombre d'atomes de la surface est donc corrigé en tenant compte de la surface de contact de la particule avec le support et la dispersion réelle devient :

$$D' = N'_s/N_t \quad \text{ou} \quad D'' = N''_s/N_t \quad (\text{II. 23})$$

La dimension moyenne des particules dans le cas du système cubique à faces centrées, système de cristallisation de l'or, est déterminée à partir du nombre total d'atomes N_t par la relation :

$$d_{\text{rel}} = 1,105 \sqrt[3]{N_t} \quad (\text{II. 24})$$

Le diamètre moyen de la particule peut alors être calculé directement à partir du diamètre relatif d_{rel} en multipliant cette grandeur par la distance de coordination d_c entre un atome et son plus proche voisin dans son système de cristallisation normal. Cette distance pour l'or est égale à 2.88 Å [27].

La modélisation de la dispersion corrigée (moyenne entre les N_s' et N_s'') est présentée sur la Figure II.18.

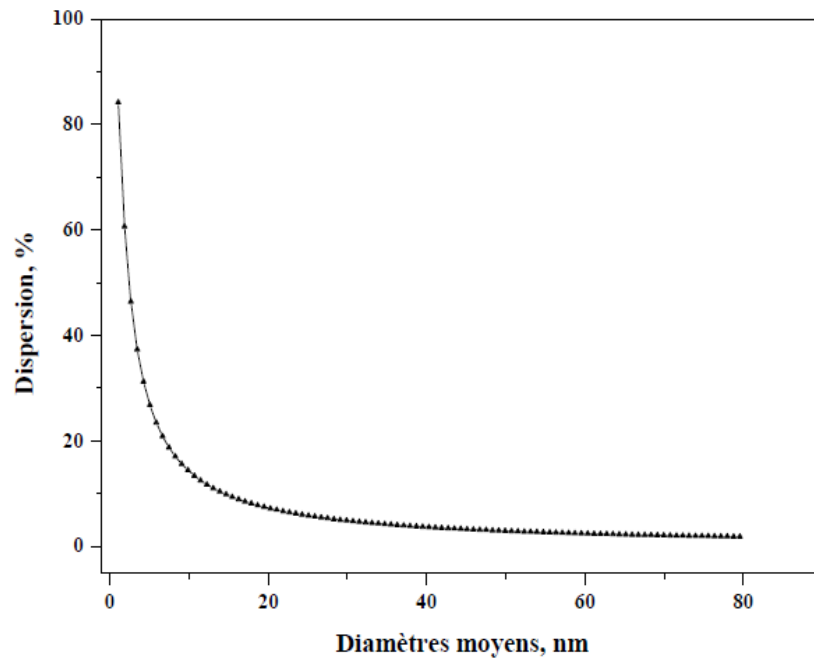


Figure II.18: Variation de la dispersion théorique avec la taille des particules dans un modèle cuboctaédrique avec les deux corrections pour les surfaces de contact [27].

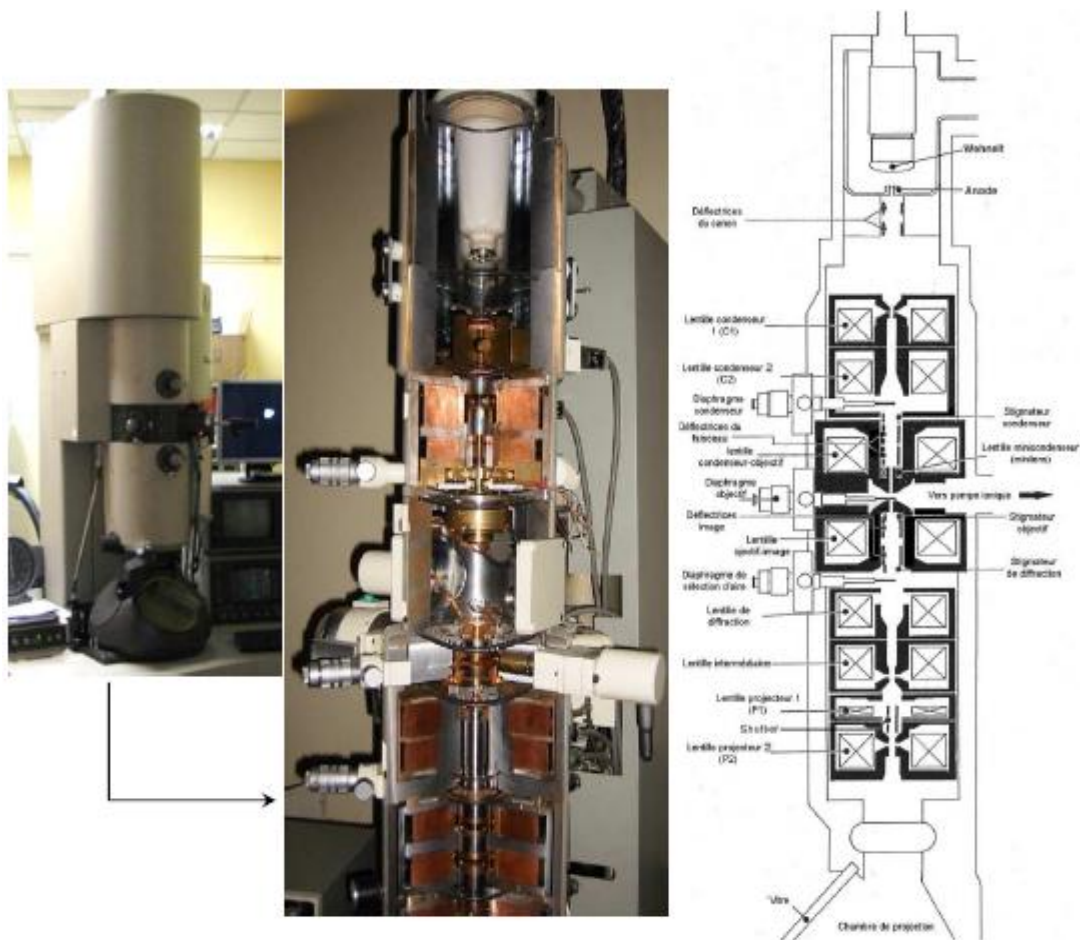


Figure II.19: Photos du microscope ferme et ouvert à gauche. Schéma avec lentilles et déflecteur du microscope à droite.

CHAPITRE III. RESULTATS

IIII

***CARACTERISATION
PHYSICO-CHIMIQUES DES
CATALYSEURS***

Nous présentons les résultats obtenus pour les différents systèmes catalytiques à base d'or et pour chaque agent stabilisateur Mt et PVA séparément, Au-Mt, Au-Mt/oxyde et Au-PVA/oxyde. Toutefois certains catalyseurs, ceux qui ont montré les meilleures performances en catalyse, feront l'objet d'une étude beaucoup plus approfondie.

1. Caractérisation des catalyseurs Au-Mt

Pour ce catalyseur, nous présentons les résultats obtenus par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF), surface spécifique, UV-visible, la diffraction des rayons-X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET).

1.1. Analyse chimique

La teneur en or, dans les catalyseurs estimés par spectrométrie de fluorescence des rayons X est présentée dans le tableau III.1. Ces valeurs sont exprimées en pourcentage en poids de catalyseur. Le contenu en Au pour les catalyseurs **2Au-Mt4** et **2Au-Mt1** ont des valeurs légèrement inférieures des pourcentages souhaités lors de l'étape de préparation quel que soit le nombre de mole du NaBH_4 , ceci est peut être due aux éventuelles pertes lors des étapes de lavage et centrifugation.

Tableaux III.1: Résultats d'XRF sur Au-Mt/oxyde.

| Echantillon | Au-Mt | |
|-------------|---------|---------|
| | 2Au-Mt4 | 2Au-Mt1 |
| Au (%) | 1,4 | 1,3 |

1.2. Mesure de surface spécifique et du volume poreux

Dans le tableau suivant, nous donnons les résultats de mesure de la surface spécifique diamètre de pore et du volume poreux pour les catalyseurs Au-Mt.

La surface spécifique de la montmorillonite diminue beaucoup après l'insertion d'or pour les catalyseurs à 2% en Au et ceci quel que soit le nombre de mole du NaBH_4 . Aussi la surface spécifique diminue encore plus avec l'augmentation du pourcentage d'or de 2 à 5%.

L'évolution de la quantité d'azote adsorbée et désorbée pour la montmorillonite seule et après l'introduction de l'or, catalyseur 2Au-Mt1, est représentée dans la figure (III.1).

Nous observons que les deux échantillons montrent une évolution semblable et sont de type IV d'après la classification de l'IUPAC. En effet ce type d'isotherme a la particularité de présenter des hystérèses qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes justement sont obtenues lorsque l'adsorbant contient des pores de petit diamètre (mésopores). En effet, nous observons sur nos courbes d'isotherme la séparation des courbes adsorption/désorption à une pression relative P/P_0 de 0.4, ceci indique la présence de mésopores de petite taille dans les deux solides [138].

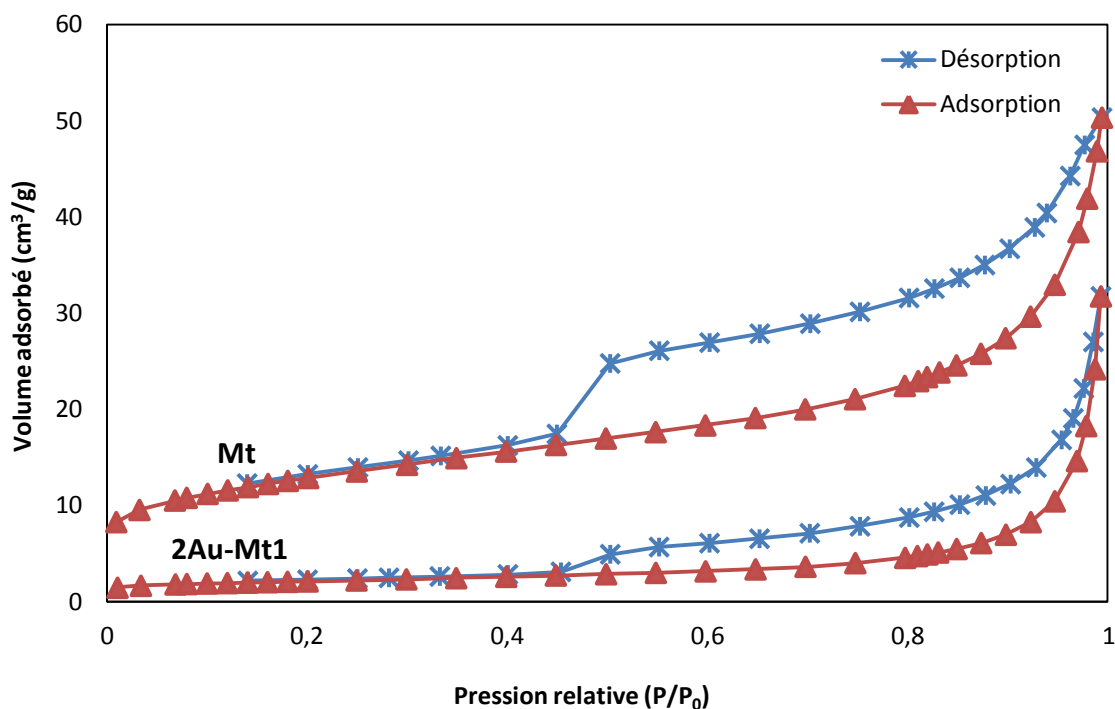


Figure III.1: Isotherme d'adsorption de la montmorillonite et du catalyseur 2Au-Mt1.

Les résultats de diamètre de pore, calculés suivant le modèle de Barret, Joyner et Halenda (BJH), confirment la présence de mésopores de taille comprise entre 8 et 24 nm sur tous les solides. Globalement la taille des pores est plus petite sur le catalyseur 2Au-Mt1 par rapport au catalyseur 2Au-Mt4, aussi la taille des pores augmente sur le système catalytique 5Au-Mt1 quand le pourcentage d'or augmente de 2 à 5%.

Tableau III.2: Surface spécifique, diamètre de pore et volume poreux des catalyseurs.

| Echantillons | BET (m ² /g) | Taille de pores (nm) | Volume poreux (cm ³ /g) |
|--------------|-------------------------|----------------------|------------------------------------|
| <i>Mt</i> | 56 | 8.5 | 0.08 |
| 2Au-Mt1 | 7 | 14 | 0.05 |
| 2Au-Mt4 | 7 | 17 | 0,06 |
| 5Au-Mt1 | 3 | 24 | 0,02 |

Après le dépôt de l'or nous remarquons une nette diminution dans les quantités d'azote adsorbées par rapport à la montmorillonite seule. Cette diminution observée parallèle à la surface spécifique et du volume poreux, peut être expliquée par l'introduction de particules d'or dans les mésopores de la montmorillonite. En effet, les particules d'or peuvent boucher les pores de la montmorillonite et une diminution de la surface spécifique et dans le volume poreux est observée.

1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, IRTF

La figure III.2 montre les spectres infrarouges dans la région spectrale 400- 4000 cm⁻¹ de la montmorillonite seule et du catalyseur 2Au-Mt1.

Pour la montmorillonite seule, nous observons principalement des bandes de vibration caractéristiques de la montmorillonite situés à 3617 cm⁻¹ (vibration d'élongation des liaisons O–H des molécules H₂O), 3440 cm⁻¹ (vibration d'élongation des liaisons O–H de la couche octaédrique, 1646 cm⁻¹ (vibration de déformation H–O–H des molécules H₂O adsorbées entre les feuillets), 1113 et 1036 cm⁻¹ (vibration d'élongation des liaisons Si–O), 942 et 794 cm⁻¹ (vibration d'élongation des liaisons Al–OH), 525 cm⁻¹ et 468 cm⁻¹ (vibrations de déformations des liaisons Si–O–Al et Si–O–Mg) [139, 140].

Pour le catalyseur 2Au-Mt1, le spectre enregistré montre les mêmes bandes présentes dans la Mt, seulement une faible diminution dans l'intensité des bandes d'adsorption, correspondant au mode de vibration des groupements OH des molécules d'eau, est remarqué,

indiquant l'élimination de quelques molécules d'eau de la surface de Mt après l'insertion de l'or.

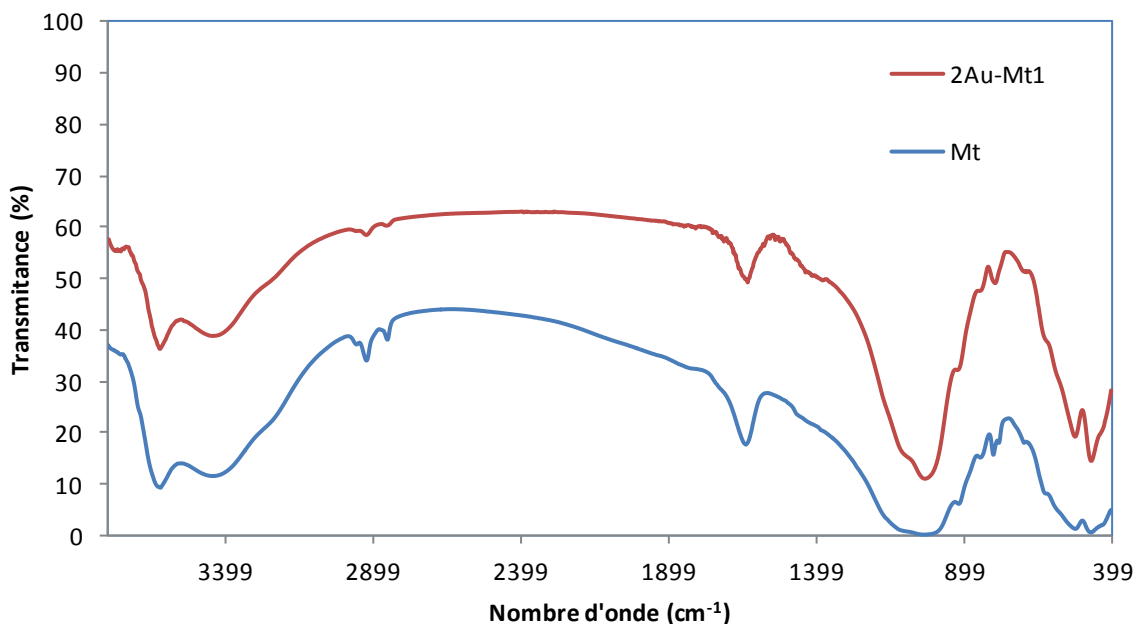


Figure III.2: Spectre IR de la montmorillonite sodique et du catalyseur 2Au-Mt1.

1.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La coloration particulière des NPs d'or est intimement liée au phénomène de résonance de plasmon. Pour des particules sphériques de taille comprise entre 3 et 80 nm, cette résonance se traduit par une très forte absorption de la lumière entre 450 et 600 nm qui correspondent à la bande large, **bande plasmon**, avec le maximum et l'intensité d'absorption qui dépend fortement de la taille de particule. Pour suivre la formation de nanoparticules d'or pendant la préparation des catalyseurs, les solutions colloïdales d'or obtenues ont été caractérisées par spectroscopie d'absorption UV-visible.

La formation de nanoparticules d'or a été immédiatement mise en évidence pendant l'étape de synthèse ; après l'ajout du NaBH_4 la couleur de la solution d'or change du jaune au violet foncé; ceci traduit dans le spectre enregistré par l'apparition d'une bande d'absorption plus ou moins large, que selon le type du catalyseur, se centre à 520 nm. C'est la bande de résonance plasmon des nanoparticules d'or qui est à l'origine de la couleur violette des suspensions colloïdales Au-montmorillonite.

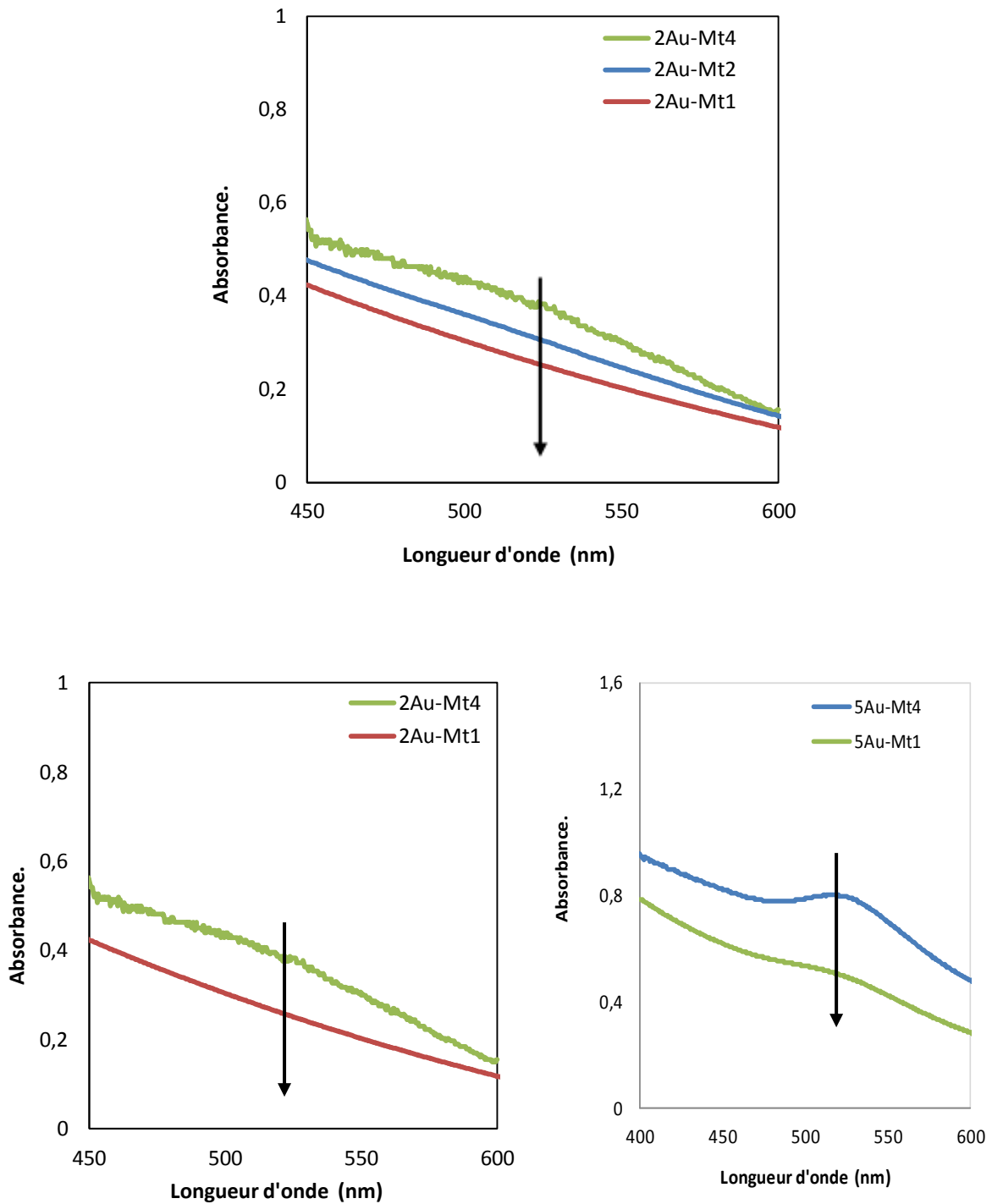


Figure III. 3: Spectre UV-visible typique du sel précurseur d'or (HAuCl_4) en solution en présence de NaBH_4 après 15min de réduction.

Sur les échantillons contenant 2% Au, le spectre enregistré sur les échantillons 2Au-Mt2 et 2Au-Mt1 ne montre aucune bande d'absorption, cependant sur l'échantillon de 5% nous observons une large bande centrée vers 520nm. En effet, l'augmentation de l'intensité et donc la diminution de la largeur de la bande plasmon est en relation avec la croissance de la taille de nanoparticules sur l'échantillon 2Au-Mt4. Sur les catalyseurs à 5%Au, la bande plasmon est mieux discernable par rapport aux catalyseurs à 2%Au et ceci quelle que soit la concentration du NaBH₄. Nous observons aussi, une augmentation de l'intensité parallèlement à l'étroitement de la bande de plasmon quand la concentration du NaBH₄ augmente. En effet, il a été rapporté que l'augmentation de l'intensité de la bande plasmon ou la diminution de sa largeur est en relation avec la formation de plus grosse particules [141].

Pour cela, nous estimons que la taille de particules d'or augmente dans l'ordre, 2Au-Mt1<2Au-Mt2<2Au-Mt4<5Au-Mt1<5Au-Mt4

1.5. Diffraction des rayons-X (DRX)

L'analyse de la montmorillonite seule Mt, montre diffractogramme généralement observée de la montmorillonite purifiée. Nous observons un pic qui est le plus intense à $2\theta=7.2^\circ$ et qui est attribué à la réflexion d_{001} caractéristique de la montmorillonite avec une distance interlamellaire de 13,1 Å. Cette valeur est très proche de celle obtenue sur d'autres montmorillonites sodiques [142]. Cependant, le profile irrégulier de la diffraction basale révèle la présence de différents cations dans l'échantillon, probablement due à un échange sodique incomplet, mais aussi la présence des protons. D'autres raies de diffraction sont également observées principalement le pic caractéristique du quartz situé à 2θ de 26.6° (d_{011}) qui, révèlent la présence de quartz comme principale impureté.

La distance interlamellaire n'a pas changé après le dépôt de l'or mais l'intensité de la raie de diffraction correspondante diminue beaucoup, ceci peut être due à une dissolution partielle de la structure et une éventuelle diminution dans le degré de cristallinité.

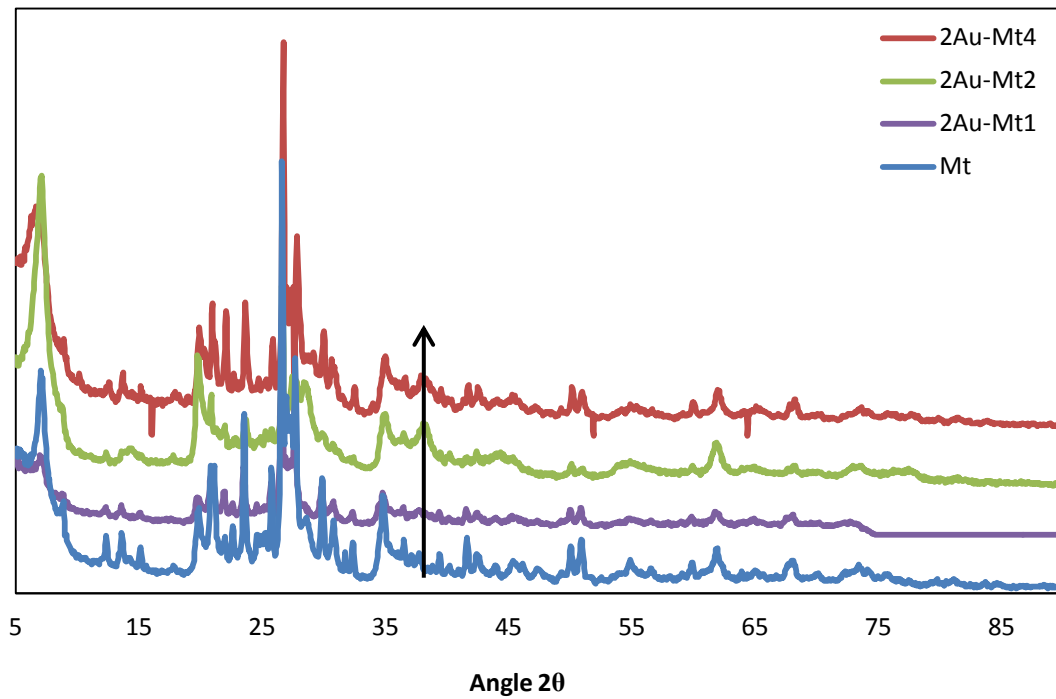


Figure III.4: Diffractogrammes de la montmorillonite seule et des catalyseurs 2Au-Mt4, 2Au-Mt2 et 2Au-Mt1 dans la région de 2θ entre 5 et 90° .

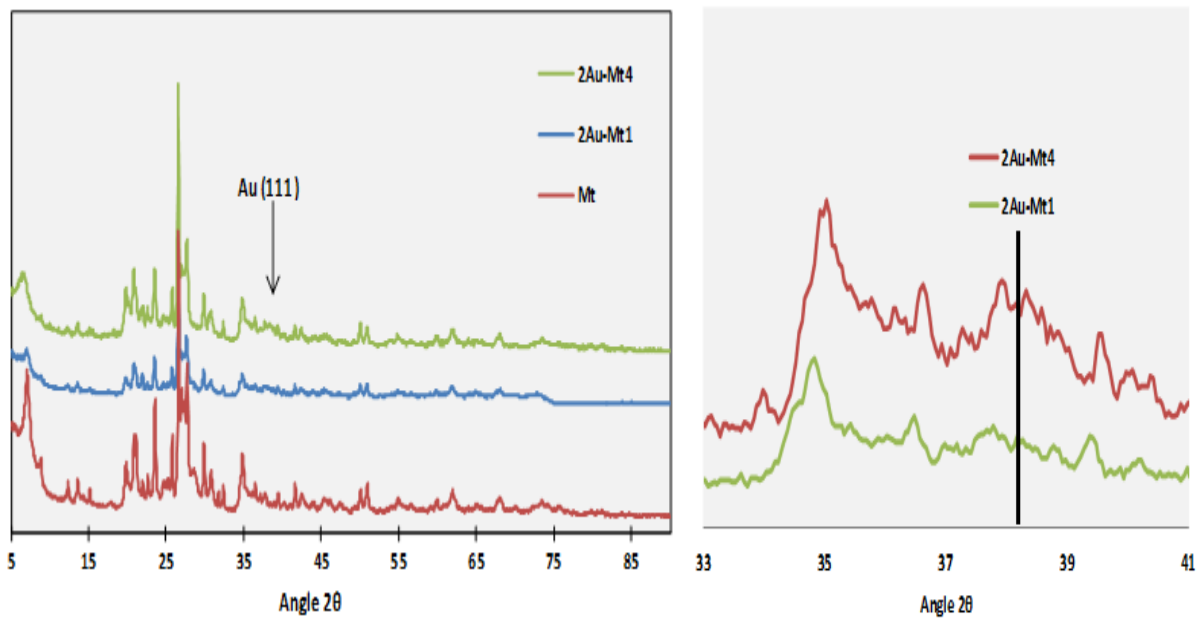


Figure III.5: Diffractogrammes de la montmorillonite seule et des catalyseurs 2Au-Mt4 et 2Au-Mt1 dans la région de 2θ entre 5 et 90° a) et entre 33 et 41° b).

Pour le catalyseur 2Au-Mt1, nous observons uniquement les raies de diffraction caractéristique de la montmorillonite, aucune raie correspondant à la phase d'or n'est discernable, ceci confirme la formation de particules d'or de taille inférieure à 4nm. Le spectre du catalyseur 2AuMt4, outre les raies de la montmorillonite, comprend une diffraction avec une intensité maximale située à $2\theta = 38.2^\circ$ correspondant à l'or (111).

L'analyse par DRX dans une zone étroite de 2θ ($33-41^\circ$) confirme la formation de particules d'or de petite taille sur le catalyseur 2AuMt1. Pour le catalyseur 2AuMt4, nous observons la raie typique de l'or plan (111) située à 38.2° , le calcul de la taille de particule donne une valeur de 7 nm environ.

1.5.1. Effet du pourcentage d'or

Afin de confirmer la formation de nanoparticules d'or dans les catalyseurs à 2%Au, nous avons réalisé l'analyse de DRX des échantillons à 5%Au (5Au-Mt1 et 5Au-Mt4) dans un petit domaine spectral de 2θ , situé entre 33 et 41° .

Pour les catalyseurs nous observons une raie située à 38.2° correspondant à la phase (111) de l'or de structure cubique à face centrée (cfc) (JCPDS 04-0784).

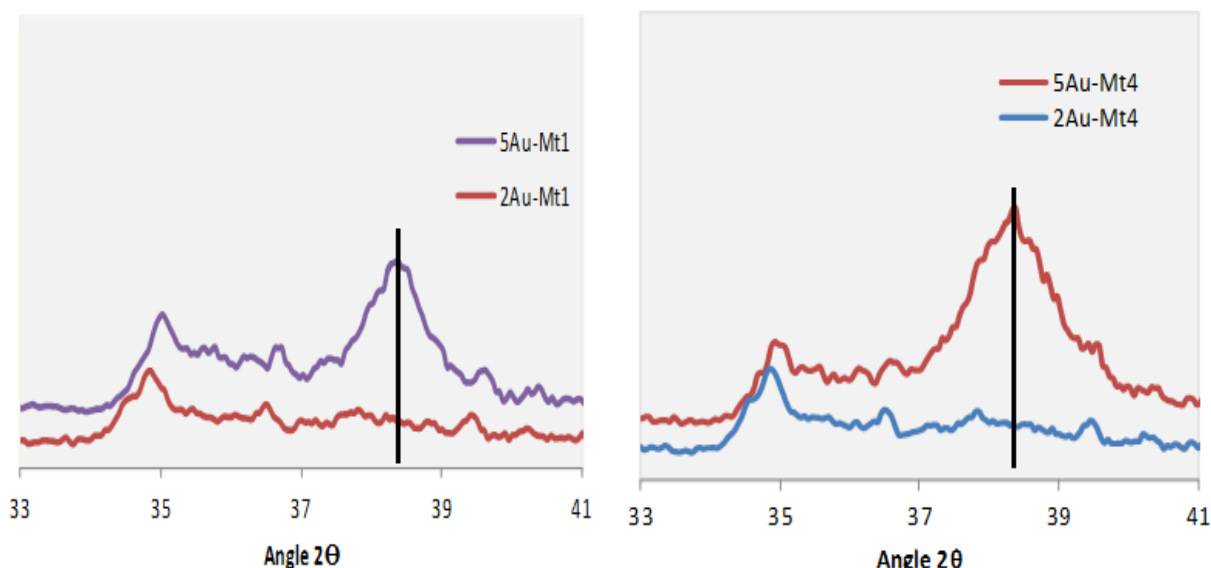


Figure III.6: Diffractogrammes des catalyseurs à 2%Au comparés aux catalyseurs à 5%Au.

1.5.2. Mesure des tailles de particules

A l'aide de la formule de Scherrer, nous avons calculé la taille moyenne (t) des particules d'or pour tous les catalyseurs Au-Mt. Ces calculs ont été réalisés sur la raie (111) de l'or métallique située à $2\theta = 38,2^\circ$. Nous résumons dans le tableau III.3 l'estimation de tailles de particules en nm:

Tableau III.3: Tailles des particules des catalyseurs.

| Echantillon | 2Au-Mt1 | 2Au-Mt2 | 2Au-Mt4 | 5Au-Mt1 | 5Au-Mt4 |
|-----------------------------|----------|---------|---------|---------|---------|
| Tailles des particules (nm) | ≤ 4 | 4,9 | 7 | 9,5 | 15 |

D'après ces résultats, nous remarquons la formation de plus petites particules dans le catalyseur à 2% Au par rapport aux catalyseurs à 5% Au. Autrement, nous remarquons que l'augmentation de la concentration du NaBH_4 , provoque une augmentation de la taille de particules.

1.6. Microscopie électronique à transmission (MET)

Nous avons utilisé cette technique afin d'estimer la taille moyenne de particules d'or sur les deux catalyseurs 2Au-Mt1, 2Au-Mt2 et 2Au-Mt4.

Pour chaque échantillon, nous avons regardé systématiquement toutes les particules visibles sur les images enregistrées sur ordinateur prises dans différents endroits de la grille, avec différents agrandissements. Pour obtenir une distribution en taille des particules nous avons fait un comptage des particules et une mesure de diamètre sur un nombre plus ou moins élevé selon l'échantillon.

1.6.1. Catalyseur 2Au-Mt4

Les clichés pris sur cet échantillon montrent la formation de nanoparticules d'or qui ont une allure générale de forme sphérique. Sur le catalyseur 2Au-Mt4 les particules sont mal dispersées, elles sont distribuées en deux populations de tailles bien distinctes, des petites et des grosses. Sur ce catalyseur, les petites particules ont tendance à se regrouper ; on les trouve proches les unes des autres.

La courbe de distribution en taille obtenue majoritaire constituée de particules, entre 2 et 19 nm de diamètre. Le diamètre moyen calculé sur l'ensemble donne 10 nm.

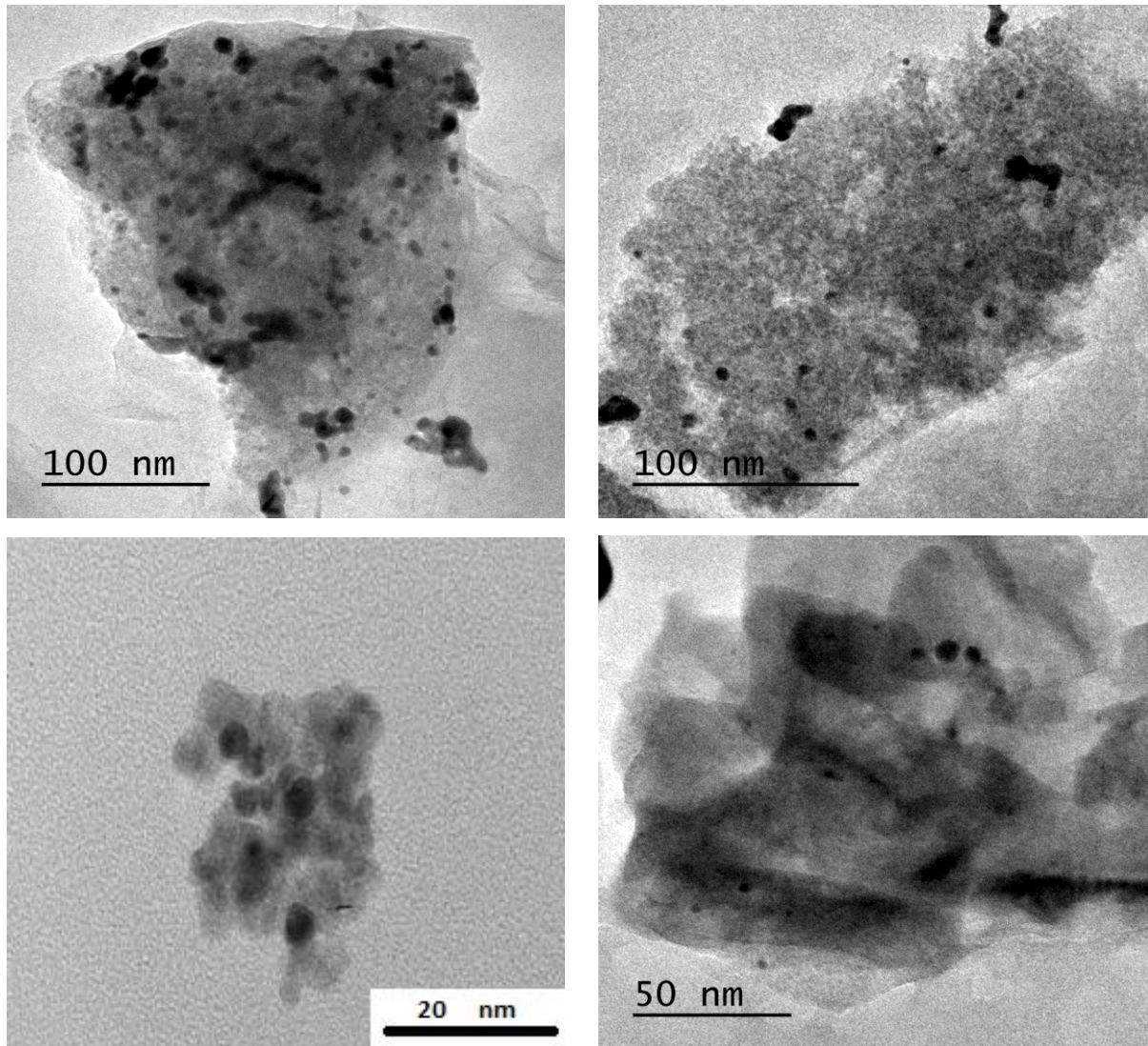


Figure III.7: Cliché de MET sur 2Au-Mt4.

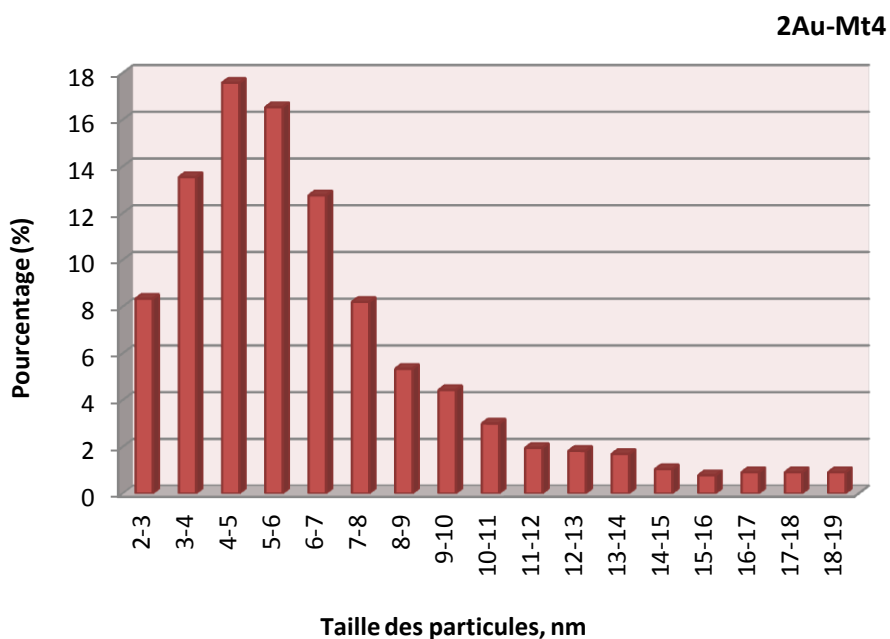


Figure III.8: Distribution en taille des particules du catalyseur 2Au-Mt4.

1.6.2. Catalyseur 2Au-Mt2

Les images enregistrées sur ce catalyseur représentées dans la figure III.9 montrent la formation de nanoparticules d'or de forme sphérique de petite taille et située entre 2 et 6 nm, ce qui donne pour l'ensemble un diamètre moyen calculé de 6.7 nm.

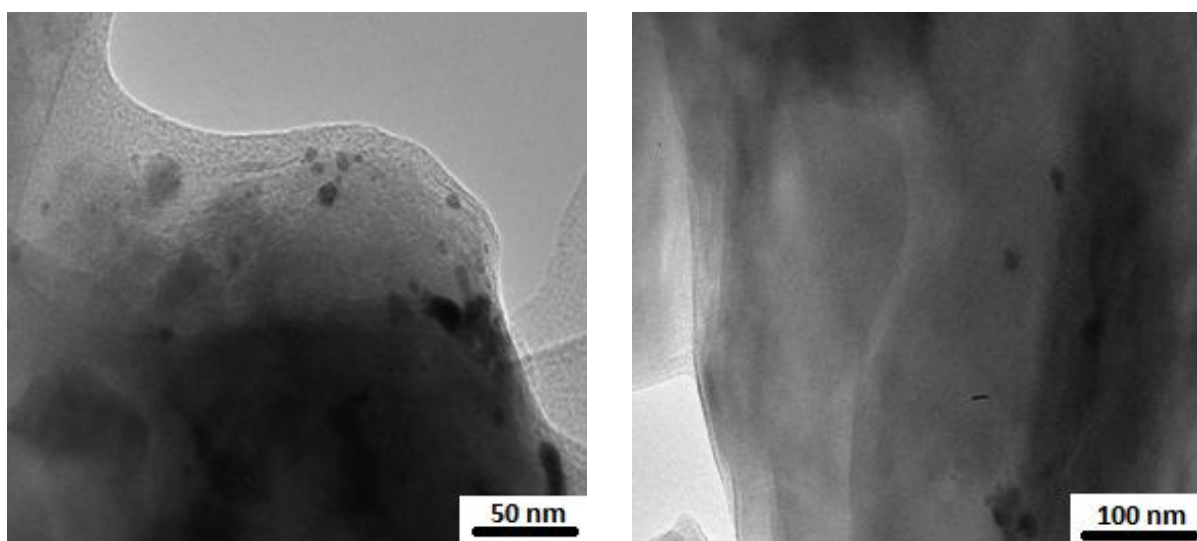


Figure III.9: Cliché de MET sur 2Au-Mt2.

La figure III.10 représente la distribution de la taille de particules, le diamètre moyen calculé sur l'ensemble donne une valeur de 6.7 nm.

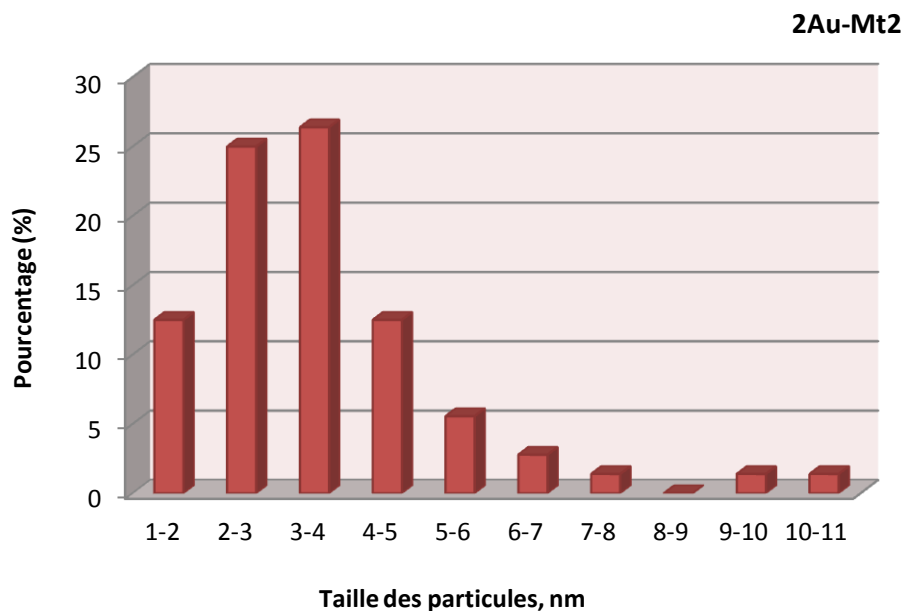


Figure III.10: Distribution en taille des particules du catalyseur 2Au-Mt1.

1.6.3. Catalyseur 2Au-Mt1

Les images enregistrées sur ce catalyseur représentées dans la Figure III.11 montrent la formation de nanoparticules d'or de forme sphérique de petite taille située entre 2 et 4 nm, dispersées de façon homogène, le calcul de taille à partir du diagramme de distribution, figure III.12 donne une valeur de diamètre moyen en surface (D_s) de 5.5nm.

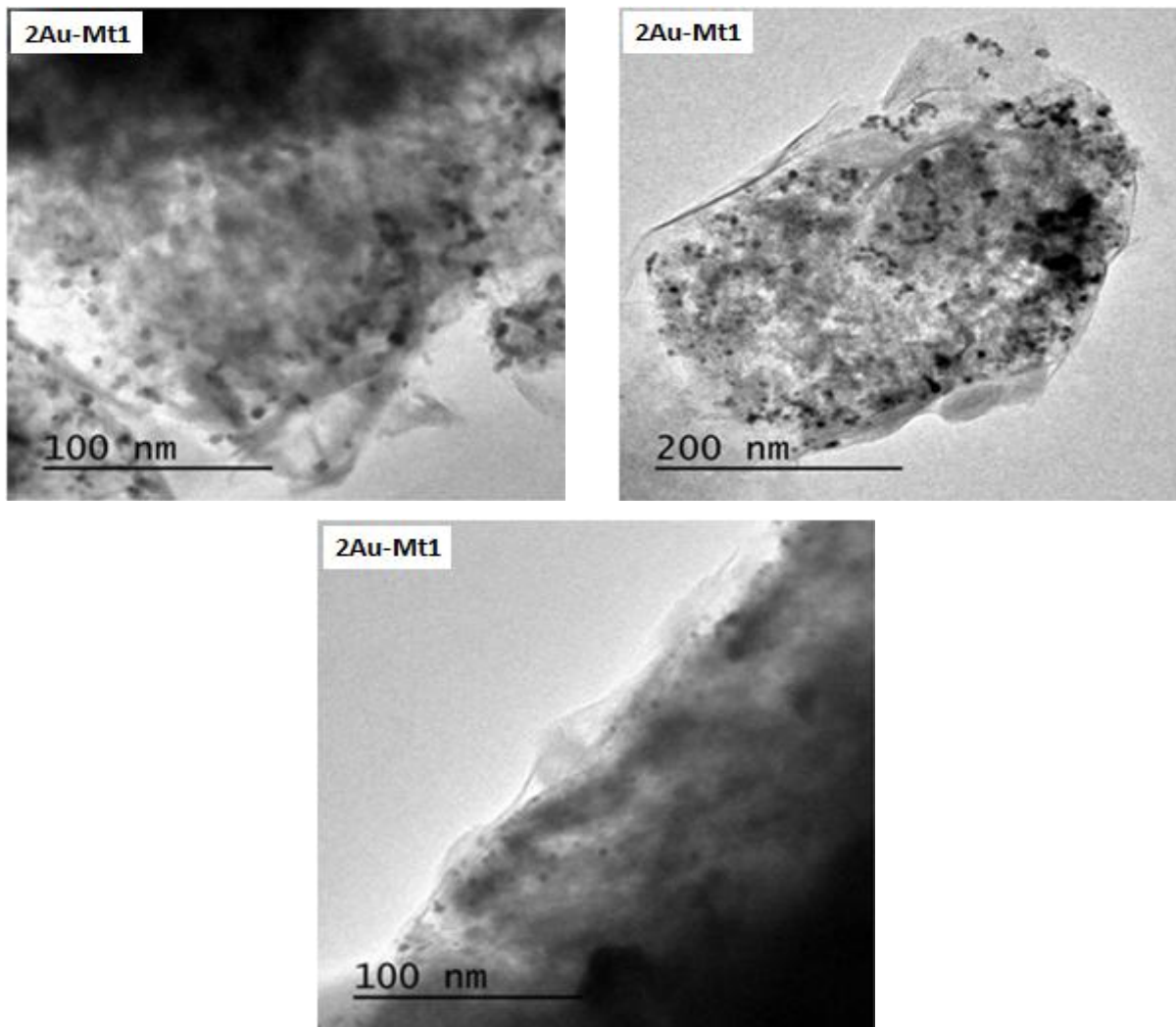


Figure III.11: Cliché de MET sur 2Au-Mt1.

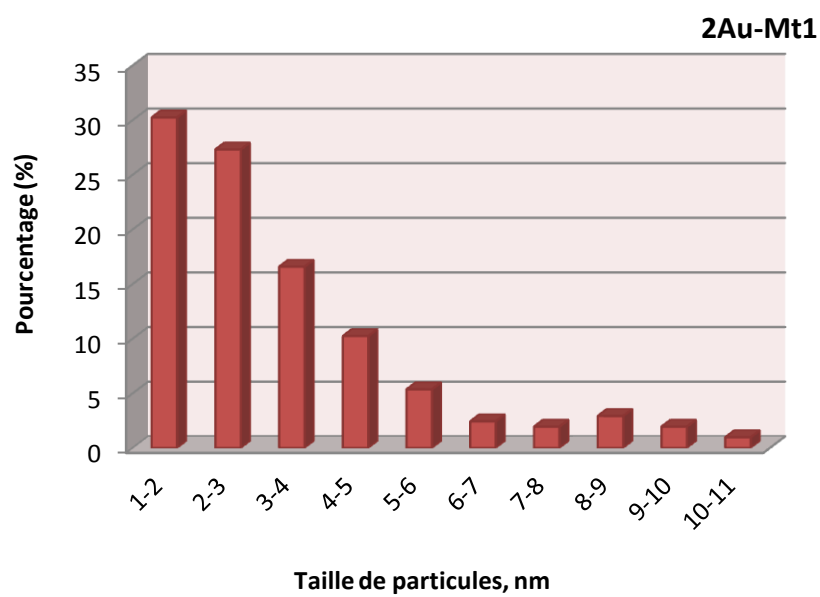


Figure III.12: Distribution en taille des particules du catalyseur 2Au-Mt1.

Globalement par analyse MET, nous remarquons que, sur les deux catalyseurs, se forment des particules d'or de petite taille. Cependant, la taille des particules augmente sur le catalyseur 2Au-Mt4, justement sur ce catalyseur les particules sont sans forme particulière et mal dispersées, elles sont distribuées en deux populations de tailles, des petites et des grosses, en effet, les petites particules ont tendance à se regrouper; on les trouve proches les unes des autres.

Dans le tableau III.4 nous reportons les valeurs des diamètres obtenues sur les deux catalyseurs Au-Mt4 et Au-Mt1 2% et 5% Au et du catalyseur 2Au-Mt2 par DRX et MET.

Tableau III.4: Tailles des particules sur les catalyseurs Au-Mt4 et Au-Mt1: comparaison des résultats par TEM et DRX.

| Catalyseurs | 2Au-Mt4 | | 5Au-Mt4 | 2Au-Mt2 | | 2Au-Mt1 | | 5Au-Mt1 |
|-------------|---------|-----|---------|---------|-----|---------|-----|---------|
| | TEM | DRX | DRX | TEM | DRX | TEM | DRX | DRX |
| D (nm) | 10 | 7 | 15 | 6.7 | 4.9 | 5,5 | ≤ 4 | 9,5 |

Les tailles des particules données par DRX sont proches des valeurs données en TEM pour la population représentant les grosses particules (> 5nm). Les résultats comparés montrent bien la complémentarité des deux techniques.

1.7. Comparaison des résultats entre les catalyseurs Au-Mt4 et Au-Mt1

Les résultats de BET, montrent que tous les échantillons sont des solides mésoporeux, en plus la surface spécifique de la montmorillonite diminue fortement après l'introduction de l'or. Cette diminution est plus prononcée sur le catalyseur 5Au-Mt1. En plus, les résultats de FTIR montrent la présence des groupements hydroxyles initialement présents dans la montmorillonite et donc confirment l'insertion de particules d'or dans la structure de la montmorillonite; d'après les résultats de BET et de FTIR, on peut conclure que les particules d'or sont probablement stabilisées dans les mésopores de la montmorillonite.

Pour la taille des particules, si nous regardons les différents résultats obtenus par DRX et MET sur les catalyseurs 5Au-Mt4, 5Au-Mt1, 2Au-Mt4 et 2Au-Mt1 (voir tableau III.4), nous remarquons que les catalyseurs contenant 2% Au ont une taille de particule plus petites par rapport aux catalyseurs contenant 5% Au, pour la même concentration du NaBH₄.

D'après les analyses en UV-visible et en DRX, nous avons déduit que les particules d'or étaient plus petites sur les catalyseurs à 2% Au que sur les catalyseurs à 5% Au. Aussi, les particules d'or étaient plus petites sur le catalyseur Au-Mt1 que sur catalyseur Au-Mt4, et ceci quel que soit le pourcentage d'or. Les résultats de MET permettent d'affiner ce résultat. Par analyse MET, nous observons que le catalyseur 2Au-Mt1 a des particules plus petites et globalement plus homogène par rapport au catalyseur 2Au-Mt4, les particules sont mieux dispersées.

Lin et col [143], ont préparé des colloïdes d'or par réduction chimique du sel précurseur d'or avec différentes quantité du NaBH₄, ils ont remarqué que la taille de particules d'or obtenue dépend fortement de la quantité du NaBH₄ utilisée pendant la synthèse, elle augmente avec l'augmentation de la quantité du NaBH₄. Un effet de la quantité du NaBH₄ sur la taille de particules d'or semblable a été observé par Pimpang et col [144].

Pour nos catalyseurs, nous pouvons penser que la petite quantité du NaBH₄ favorise la formation de particules d'or de petite taille avec meilleure dispersion par rapport au catalyseur préparés à partir de quantité plus importante du NaBH₄. En effet, l'utilisation d'une quantité du NaBH₄ supérieure à la quantité stœchiométrique nécessaire à la réduction de l'or, peut éventuellement engendrer des ions BH₄⁻ spectateurs, qui ne participent pas à la réduction de l'or mais qui peuvent provoquer une augmentation de la taille et une mauvaise dispersion. En fait, la quantité du NaBH₄ joue un rôle au moment de la réduction pour disperser les atomes d'or et éviter la coalescence des particules formées.

En conséquence nous avons choisi par la suite pour les systèmes catalytiques Au-Mt/support d'utiliser une quantité du NaBH₄ de 1mmole, quantité favorable à la formation de petite taille de particules d'or.

2. Catalyseurs Au-Mt/oxyde

Pour ce systèmes catalytique, nous présentons les résultats obtenus par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF), surface spécifique, UV-visible, la diffraction des rayons-X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET).

Rappelons que ces catalyseurs ont été préparés en utilisant 1mmole du NaBH_4 , quantité qui a donné de meilleurs résultats concernant la formation de petite taille de particules.

2.1. Analyse chimique

La teneur en or, dans les catalyseurs estimés par spectrométrie de fluorescence des rayons X est présentée dans le tableau III.5. Les contenus en Au ont des valeurs légèrement inférieures des quantités prévues au départ quel que soit le support utilisé, ceci est peut être due à la grande Au-montmorillonite stabilisation qui peut empêcher l'adsorption d'or sur support et qui peut donc causer un dépôt de l'or non complet dans les supports ou éventuellement à l'erreur expérimentale vue la synthèse dans des conditions délicates.

Tableaux III.5: Résultats d'XRF sur Au-Mt/oxyde.

| Echantillons | Au-Mt/oxyde | | |
|--------------|-------------|---------------|---------------|
| | 2Au-Mt/Ce | 2Au-Mt/50CeZr | 2Au-Mt/20CeAl |
| Au (%) | 1,5 | 1 | 1,1 |

2.2. Mesure de surface spécifique et du volume poreux

Dans le tableau suivant, nous donnons les résultats de mesure de la surface spécifique, diamètre de pore et du volume poreux pour tous les catalyseurs Au-Mt/oxyde.

Après le dépôt des colloïdes d'or sur les supports, la surface spécifique de tous les catalyseurs ne change pas elle est similaire à celle du support correspondant avant le dépôt. En plus la surface BET des supports reste constante aussi sur les catalyseurs préparés sans la Mt. La surface BET dans les supports augmente dans cet ordre 50 CeZr < Ce < 20 CeAl.

Tableau III.6: Surface spécifique diamètre de pore et volume poreux des catalyseurs Au-Mt/support.

| Echantillons | BET (m ² /g) | Taille des pores (nm) | Volume poreux (cm ³ /g) |
|------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| <i>CeO₂</i> | 137 | 6.5 | 0.23 |
| 2Au/Ce | 137 | 6,3 | 0,24 |
| 2Au-Mt/Ce | 128 | 6 | 0.21 |
| <i>50CeZr</i> | 55 | 11 | 0.18 |
| 2Au/50CeZr | 47 | 11 | 0,15 |
| 2Au-Mt/50CeZr | 50 | 10.4 | 0.16 |
| <i>20CeAl</i> | 186 | 6.9 | 0.42 |
| 2Au/20CeAl | 156 | 7,7 | 0,34 |
| 2Au-Mt/20CeAl | 168 | 7.7 | 0.36 |

Les résultats de diamètre de pore montrés dans le tableau III.6 et qui ont été calculés suivant le modèle de Barret, Joyner et Halenda (BJH) montrent que tous les solides sont mésoporeux de taille comprise entre 6-11 nm. La taille des pores augmente dans cet ordre Ce<20CeAl <50CeZr.

2.3. Spectrophotométrie UV-Visible

Rappelons que pour la préparation des systèmes catalytiques Au-Mt/support nous avons ajusté le pH de la préparation à un pH inférieure à celui du support, pour cela nous avons analysé par UV-visible une solution colloïdale qui contient de nanoparticules d'or nue obtenues par réduction chimique de l'or de son sel précurseur par NaBH₄ sans présence de la Mt avant et après l'ajout du HCl comme régulateur du pH d'environ 4.8.

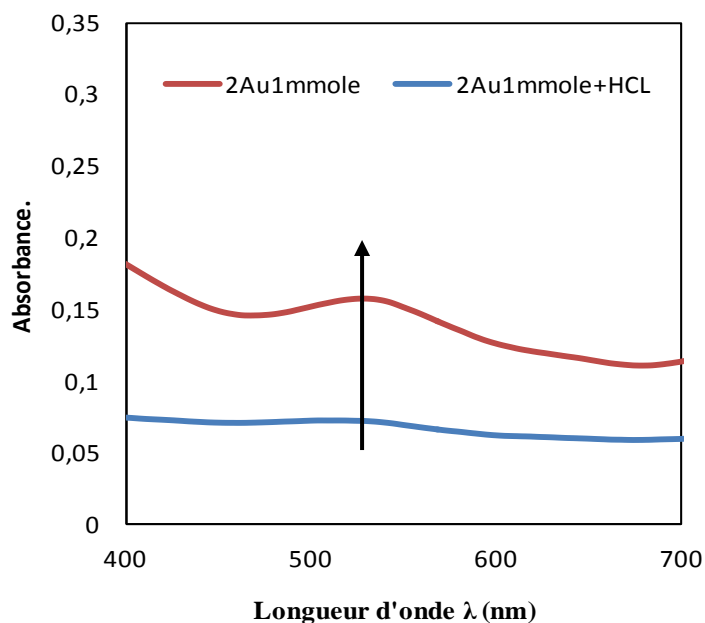


Figure III. 13: Spectre UV-visible typique du sel précurseur d'or (HAuCl_4) en solution en présence de NaBH_4 et de HCl après 15min de réduction.

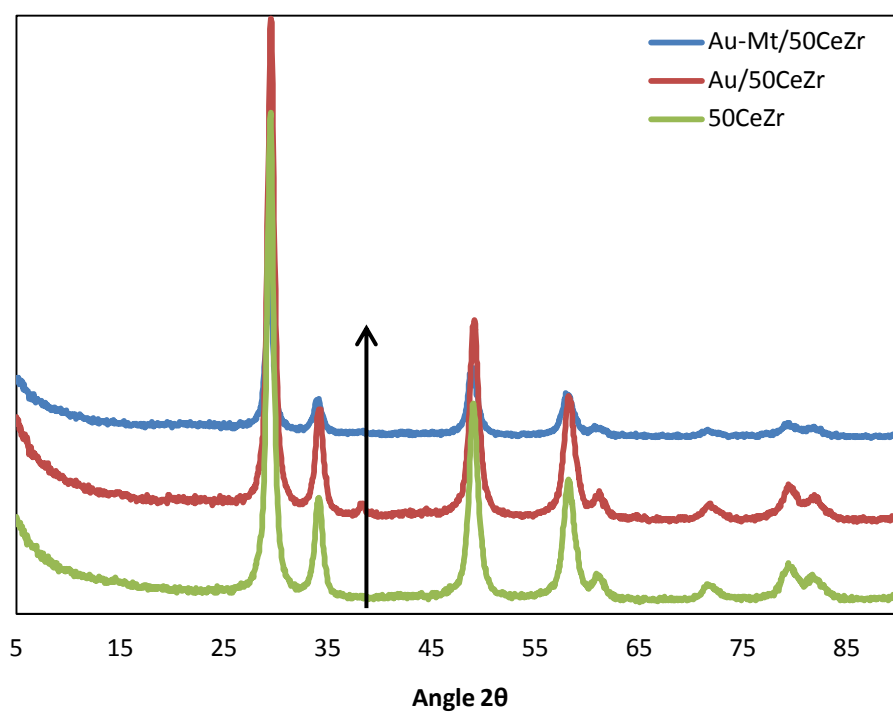
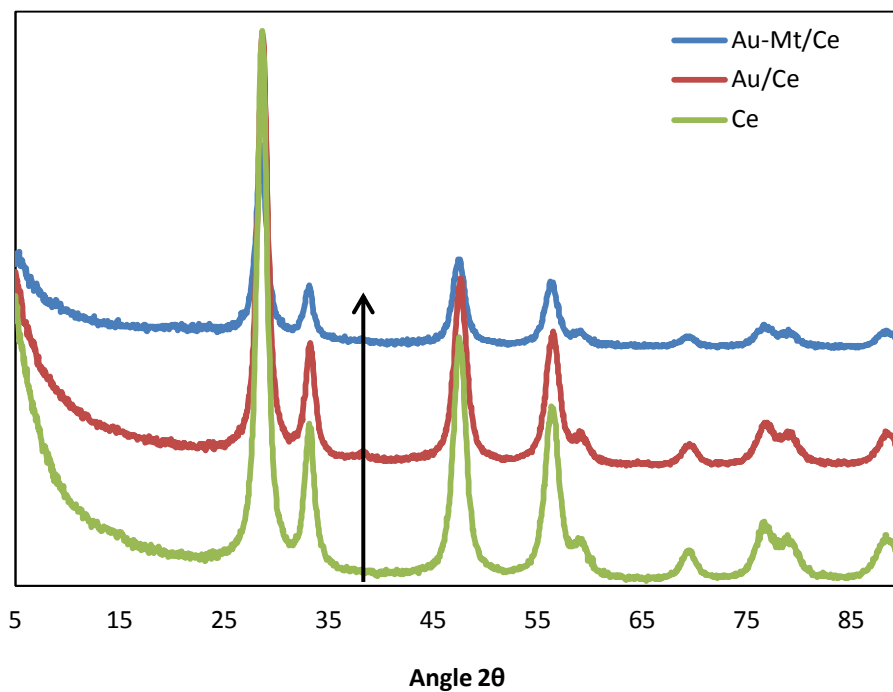
Pour la solution colloïdale préparée sans addition du HCl , nous observons sur le spectre une bande centrée vers 528 nm qui correspond à la bande plasmon d'or, après l'ajustement du pH, une diminution de l'intensité de cette bande est observée, la bande devient plus large. En effet, la diminution dans l'intensité et l'augmentation dans la largeur de cette bande est en relation avec la diminution de la taille de nanoparticules après l'ajout du HCl .

En conséquence, nous pensons que par cette nouvelle méthode de préparation la formation de particules d'or de petite taille sur les systèmes catalytiques Au-Mt/support est directement confirmé par analyse UV-visible et ceci est validé par les autres techniques de caractérisation.

2.4. Diffraction de rayons-X (DRX)

Les résultats pour les catalyseurs Au-Mt/oxyde et Au/oxyde (sans présence d'agent stabilisateur, Mt) sont présentés séparément pour chaque type d'oxyde dans la figure (III.14)

dans un domaine en 2θ compris entre 5° et 90° . Nous avons étudié l'effet du support et de la montmorillonite sur les propriétés des catalyseurs obtenus.



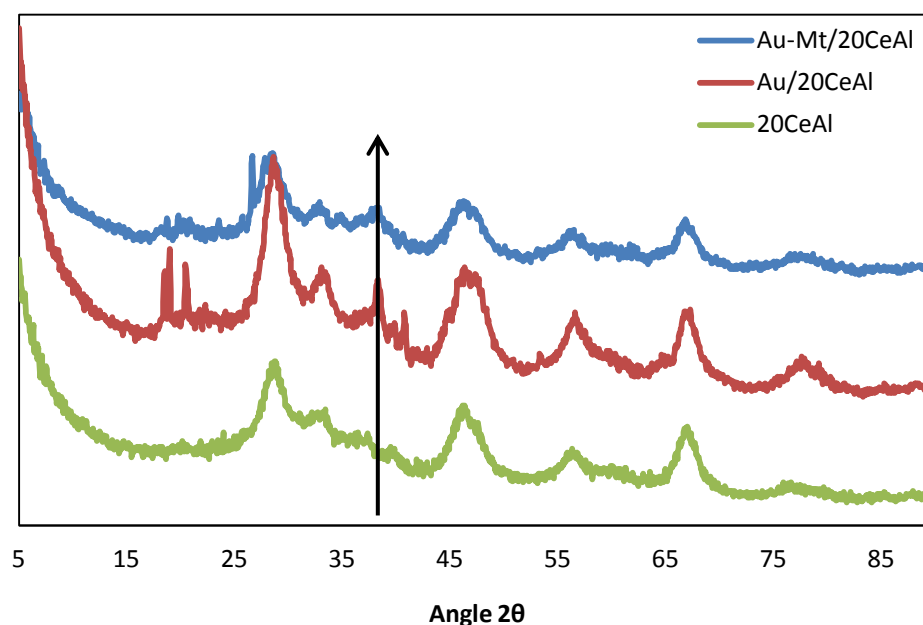


Figure III.14: *Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs Au-Mt/oxyde et Au/oxyde (sans Mt).*

Tous les spectres enregistrés sur les échantillons stabilisés par Mt montrent des raies caractéristique d'une phase prédominante présente sur tous les spectres, cette phase correspond à la structure cubique fluorite de la cérine CeO_2 avec 4 principale raies centrées à 2θ : 28.5, 33.3, 47.5 et 56.3° qui correspondent au plan (111), (200), (220) et (311) de la cérine, fiche JCPDS (034-0394).

Sur la figure III.15 nous avons rassemblés tous les spectres des catalyseurs Au-Mt/oxyde dans le même graphe pour faire une étude comparative.

Pour les échantillons à base de support mixte 50CeZr, la présence du Zr dans le support provoque un déplacement de toutes les raies vers un angle de diffraction 2θ plus grands. Ce déplacement est du au remplacement des cations of Ce^{4+} (0.098 nm de rayons ionique) par des cations de Zr^{4+} de rayons ionique plus petit (0.084 nm). En effet les raies de diffractions observées sur le support 50CeZr et son catalyseur correspondant 2Au-Mt/50CeZr montre des diffractogrammes en accord avec la phase la phase cristalline de la solution solide Ce-Zr, fiche JCPDS (00-028-0271). Pour les échantillons à base de support 20CeAl, la présence de la phase γ -alumine est aussi observée, fiche JCPDS (00-034-0394).

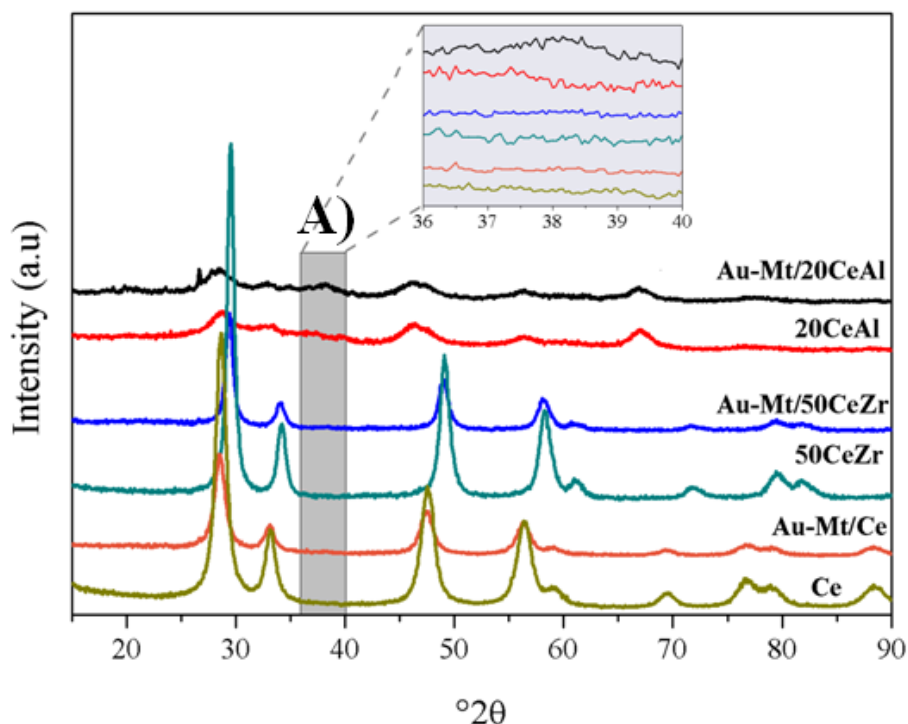


Figure III.15: Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs Au-Mt/oxyde.

Sur tous les catalyseurs à base de Mt, la présence des raies typique de la Mt n'est pas détectée, ceci est due probablement à l'intensité plus grande dans la phase de la cérine qui peut donc masquer les raies de la Mt. Par ailleurs, pour le catalyseur à base du support 20CeAl deux nouvelles raies apparaissent à 19 et 26° 2θ, ces raies peuvent être attribuées à la phase de Mt mais aussi à la phase alumine.

Sur tous les catalyseurs, aucune raie correspondant à la phase d'Or n'est discernable, ceci confirme la formation de particules d'or de taille inférieure à 4nm quel que soit le support. L'analyse par DRX dans une zone étroite de 2θ (36-40°) confirme cette petite taille obtenue et révèle la dispersion importante de particules d'or. Par contre sur spectre enregistré sur le catalyseur 2Au-Mt/20CeAl, nous observons une raie typique de l'Or plan (111) située à 38.2°, mais cette raie peut être attribuée aussi à la phase alumine car justement cette même raie apparaissait déjà dans le spectre de support.

2.4.1. Effet de la Mt

Afin de distinguer l'effet de la Mt, nous avons analysé par DRX des échantillons Au/oxyde préparés sans présence de la Mt, les résultats sont montrés dans la même figure que celle des catalyseurs Au-Mt/oxyde.

Sur ces échantillons, la raie typique de l'Au (111) est discernable, et ceci quelque soit le type de support. Ces résultats montrent **qu'en absence d'agent stabilisateur Mt, la taille de particules d'or obtenues sur les systèmes Au/oxydes augmente probablement suite à l'agglomération de particules d'or en absence d'agent stabilisateur, la Mt.**

2.4.2. Mesure des tailles de particules

A l'aide de la formule de Scherrer, nous avons calculé la taille moyenne (t) des particules d'or pour tous les catalyseurs. Ces calculs ont été réalisés sur la raie (111) de l'or métallique située à $2\theta=38,2^\circ$. Nous résumons dans le tableau III.7 l'estimation des tailles de particules en nm:

Tableau III.7: Taille des nanoparticules d'Au par DRX.

| Echantillon | 2Au/Ce | 2Au/50CeZr | 2Au/20CeAl |
|-----------------------------|--------|------------|------------|
| Tailles des particules (nm) | 8 | 7 | 17 |

2.5. Microscopie électronique à transmission (MET)

Nous avons utilisé cette technique afin d'estimer la taille moyenne des particules d'Au sur les deux catalyseurs Au-Mt/oxyde. Pour ce catalyseur, nous avons étudié trois échantillons, Au-Mt/Ce, Au-Mt/50CeZr et Au-Mt/20CeAl.

Pour chaque échantillon, nous avons regardé systématiquement toutes les particules visibles sur les images enregistrées sur ordinateur prises dans différents endroits de la grille, avec différents agrandissements. Pour obtenir une distribution en taille des particules nous avons fait un comptage des particules et une mesure de diamètre sur un nombre plus ou moins élevé selon l'échantillon.

2.5.1. Au-Mt/Ce

Les clichés pris sur cet échantillon montrent de très petites particules d'or difficilement visible vu le mauvais contraste entre l'or et la cérite. Ces petites particules constituent la majorité des particules, avec quelques particules plus grosses.

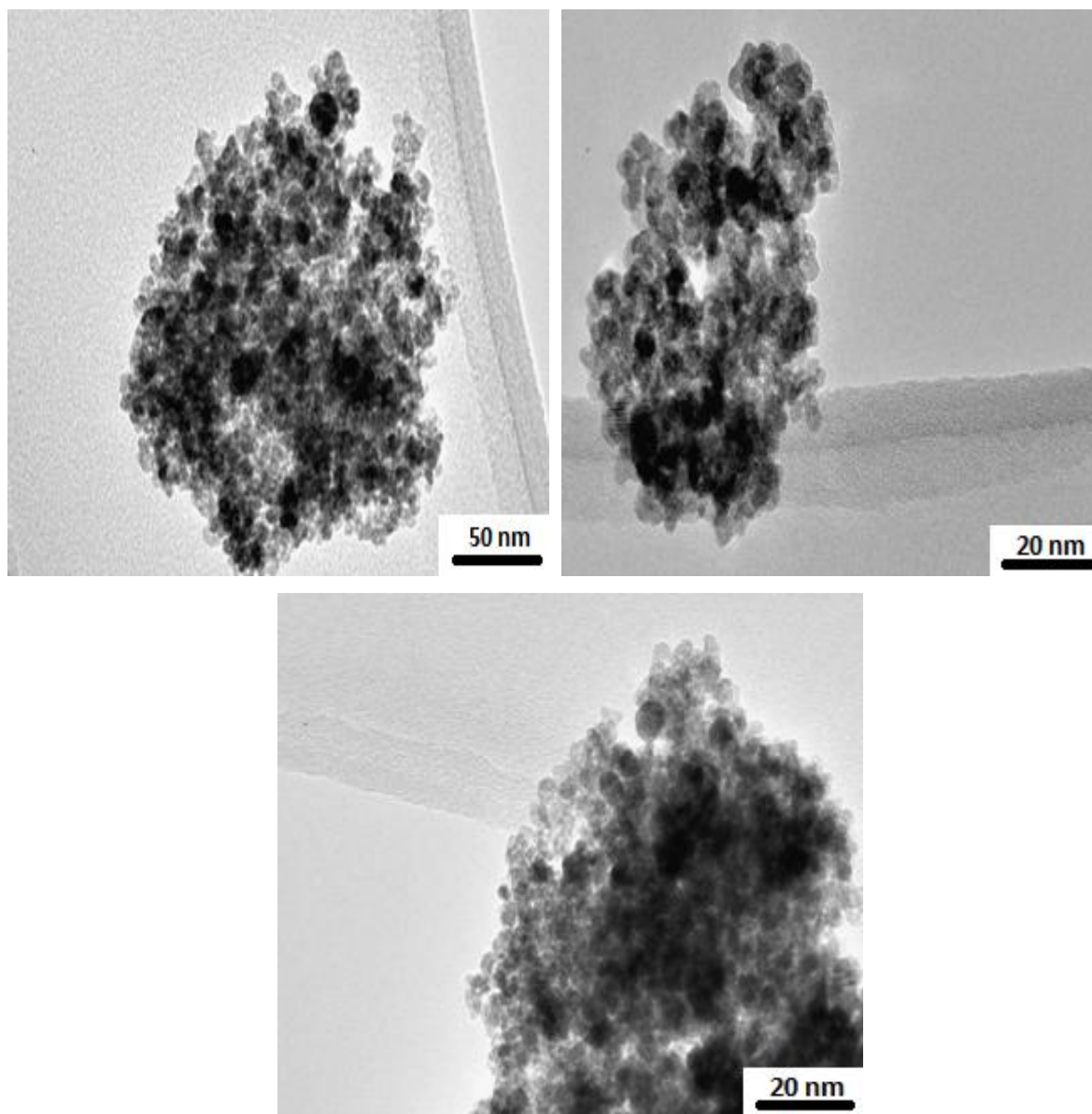


Figure III.16: Cliché de MET sur Au-Mt/Ce.

La courbe de distribution en taille obtenue majoritaire constituée de particules, entre 3 et 5 nm de diamètre. Le diamètre moyen calculé sur l'ensemble donne une valeur de 5.6 nm.

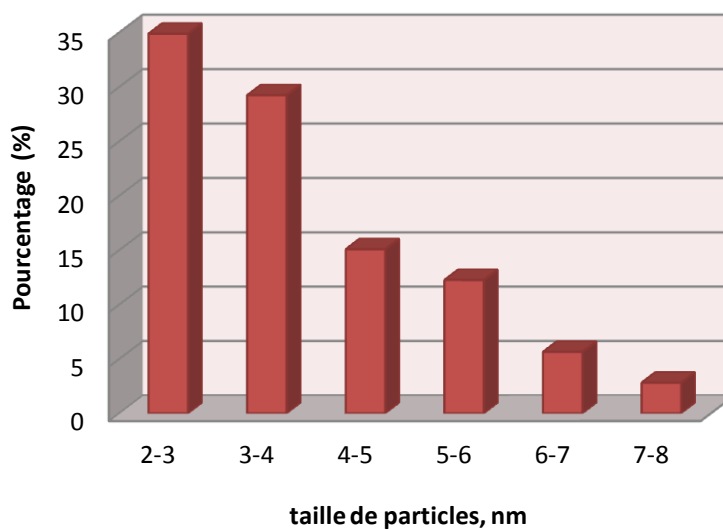
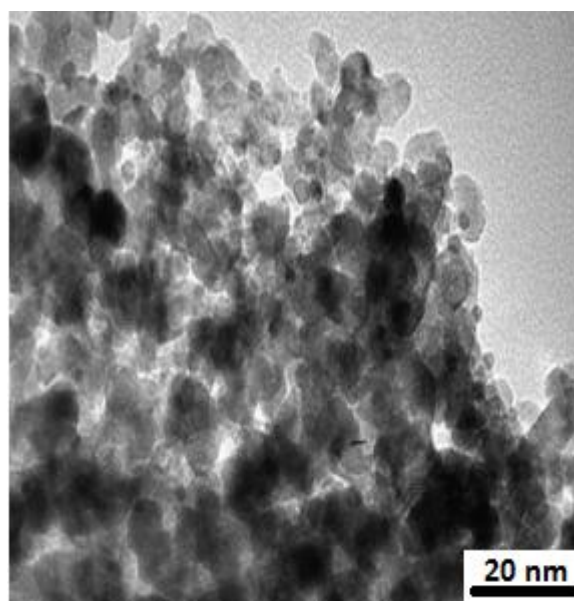
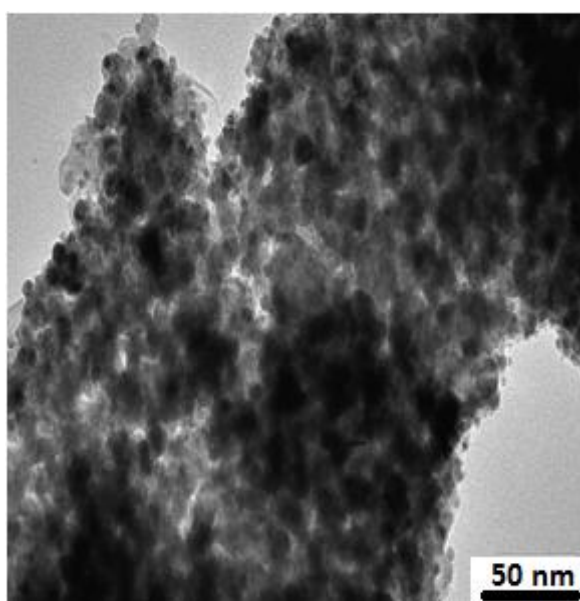


Figure III.17: Distribution en taille des particules du catalyseur 2Au-Mt1.

2.5.2. Au-Mt/50CeZr

Les images enregistrées sur ce catalyseur représentées dans la figure III.18 montrent la formation de nanoparticules d'or de forme sphérique de petite taille et située entre 2 et 4 nm, ce qui donne pour l'ensemble un diamètre moyen calculé de 5.1nm.



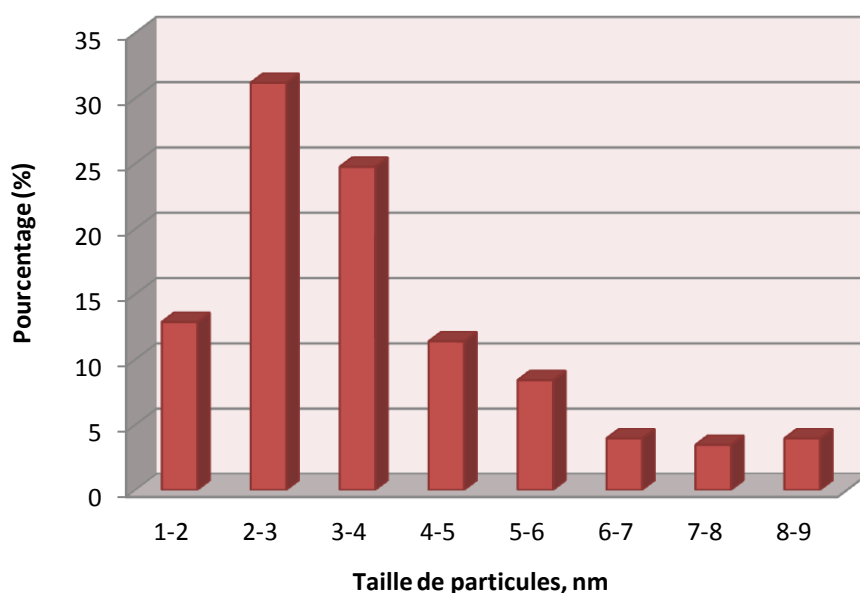
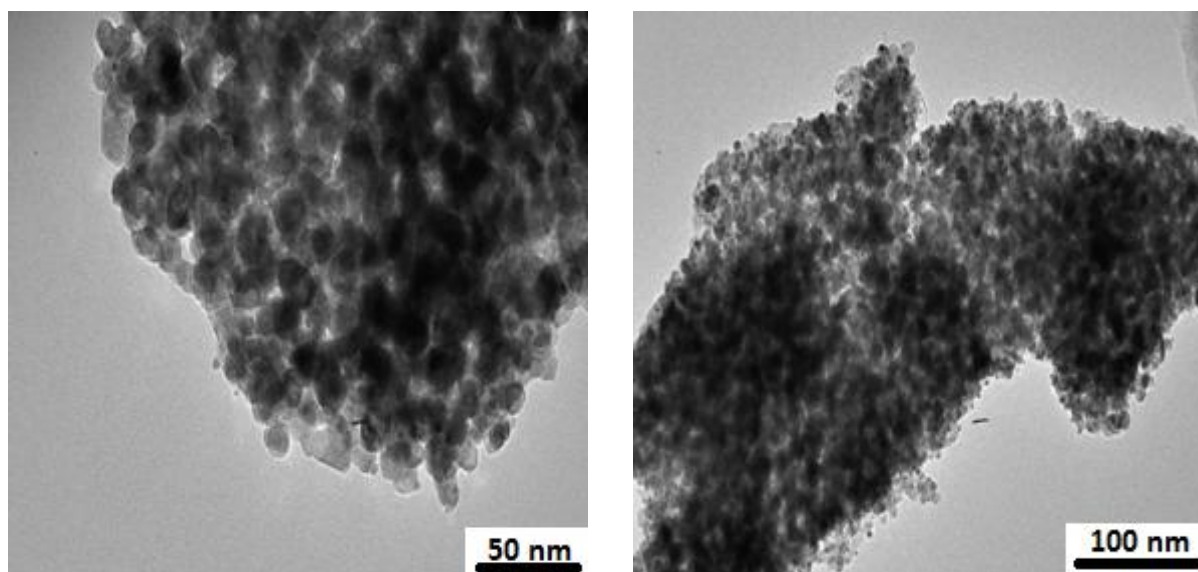


Figure III.18: Vue par microscopie électronique en transmission du catalyseur Au-Mt/50CeZr et distribution des tailles de particules.

2.5.3. Au-Mt/20CeAl

Dans les images TEM figure III.19 obtenues pour le catalyseur Au-Mt/20CeAl, les images enregistrées sur ce catalyseur montrent la formation de nanoparticules d'or de petite taille et dispersées de façon homogène, la taille de particules d'or moyenne est de 5,7 nm.

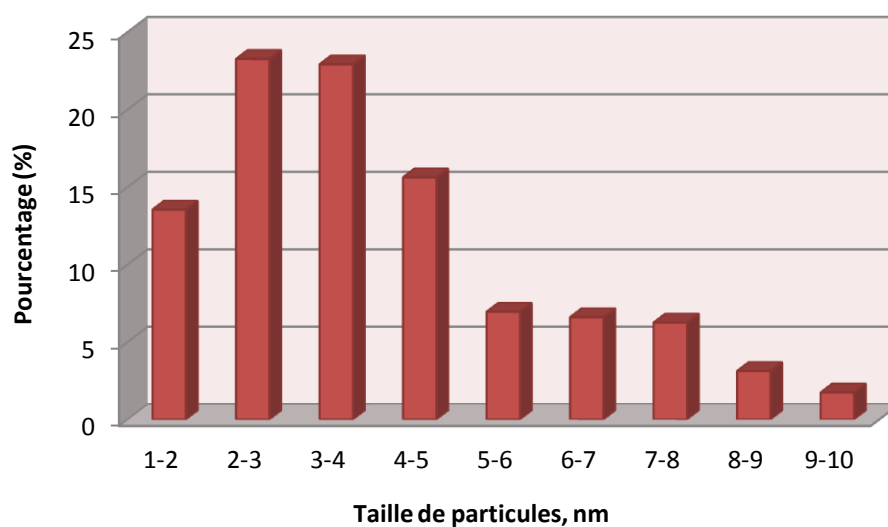
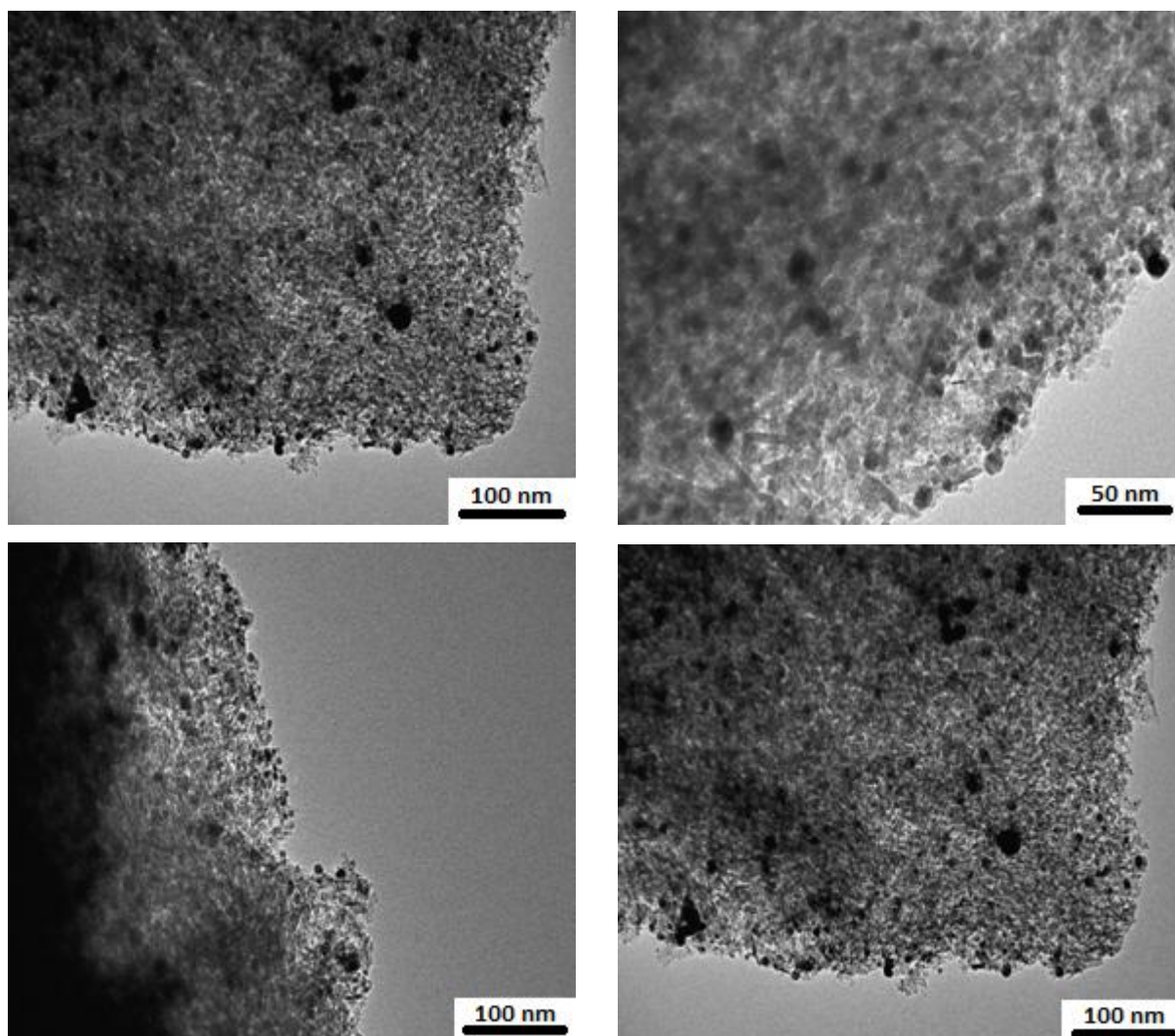


Figure III.19: Vue par microscopie électronique en transmission du catalyseur Au-Mt/20CeAl et distribution des tailles de particules.

2.6. Comparaison des résultats de caractérisation entre les catalyseurs Au-Mt et Au-Mt/support

Les résultats de caractérisation des catalyseurs Au-Mt, ont confirmé que des nanoparticules d'or bien stable ont été formées avec succès par une méthode simple en utilisant un agent stabilisateur locale peu couteux, la montmorillonite. Cependant, l'ajustement des paramètres de réaction est le point clé de la réussite de cette synthèse. Nous avons montré que la quantité de l'agent réducteur NaBH_4 joue un rôle important sur les propriétés du catalyseur. Par analyse MET, nous avons confirmé que le catalyseur 2Au-Mt1 a des particules plus petites et globalement plus homogène par rapport au catalyseur 2Au-Mt4, les particules sont mieux dispersées pour cela, les catalyseurs Au-Mt/support ont été préparé via l'utilisation de 1mmole du NaBH_4 .

En ce qui concerne les catalyseurs Au-Mt/support nous avons montré, l'effet bénéfique de la présence de la Mt pour l'obtention de particules d'or de petite taille et mieux dispersées sur les supports, aussi globalement une taille de particule d'or obtenue sur ces systèmes est comparable à celle obtenue sur le catalyseur 2Au-Mt1 et ceci quel que soit le type de support.

Globalement, nous avons donc au départ, mis au point une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules d'or simple, reproductible, se basant sur l'utilisation d'un agent stabilisateur très abondant, peu couteux et surtout respectueux de l'environnement, la montmorillonite. Ensuite, nous avons développé cette méthode pour la préparation des catalyseurs à base de nanoparticules d'or stabilisées par montmorillonite supportées sur des oxydes à base de cérine. Ces catalyseurs seront comparés à ceux préparés par la même méthode en utilisant le PVA comme agent stabilisateur.

3. Catalyseurs Au-PVA/support

3.1. Analyse chimique

La teneur en or, dans les catalyseurs Au-PVA/support estimés par spectrométrie de fluorescence des rayons X est présentée dans le tableau III.8. Le contenu en Au pour les catalyseurs Au-PVA supportés ont des valeurs très proches des pourcentages souhaités lors de l'étape de préparation.

Tableaux III.8: Résultats d’XRF sur Au-PVA/support.

| Echantillons | Au-Mt/oxyde | | |
|--------------|-------------|----------------|----------------|
| | 2Au-PVA/Ce | 2Au-PVA/50CeZr | 2Au-PVA/20CeAl |
| Au (%) | 1,6 | 2,2 | 1,7 |

3.2. Mesure de surface spécifique et du volume poreux

Dans le tableau suivant, nous donnons les résultats de mesure de la surface spécifique, diamètre de pore et du volume poreux pour tous les catalyseurs Au-PVA/oxyde.

Après le dépôt des colloïdes d’or sur les supports, la surface spécifique de tous les catalyseurs ne change pas elle est similaire à celle du support correspondant avant le dépôt. La surface BET dans les supports augmente dans cet ordre $50\text{ CeZr} < \text{Ce} < 20\text{ CeAl}$.

Aussi les résultats de taille des pores montrent que tous les échantillons sont mésoporeux de taille comprise entre 5-11 nm.

Tableau III.9: Surface spécifique diamètre de pore et volume poreux des catalyseurs Au-PVA/support.

| Echantillons | BET (m ² /g) | Taille des pores (nm) | Volume poreux (cm ³ /g) |
|------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| <i>CeO₂</i> | 137 | 6.5 | 0.23 |
| 2Au-PVA/Ce | 137 | 5.5 | 0.21 |
| <i>50Ce50Zr</i> | 55 | 11 | 0.18 |
| 2Au-PVA/50CeZr | 47 | 10.6 | 0.15 |
| <i>20CeAl</i> | 186 | 6.9 | 0.42 |
| 2Au-PVA/20CeAl | 154 | 8.1 | 0.37 |

3.3. Spectrophotométrie UV-Visible

Nous présentons ici, le spectre UV-visible enregistré sur la solution colloïdale d'or obtenue par réduction de l'or de son sel précurseur par NaBH_4 en présence de PVA comme agent stabilisateur.

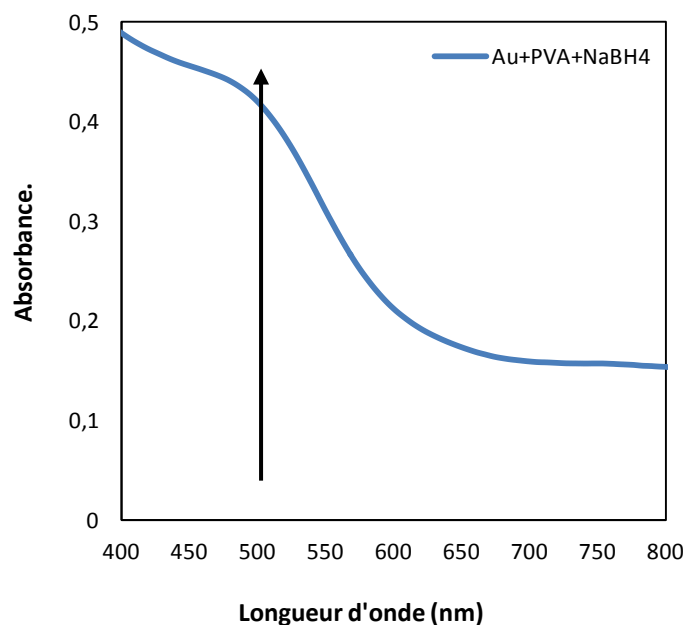


Figure III.20: Spectre UV-visible de la solution d'or colloïdale après 15min de réduction.

Le spectre d'absorption UV-vis enregistré montre une bande centrée à 500 nm d'une intensité faible caractéristique de nanoparticules d'or stabilisée au PVA généralement observée révélant la formation de nanoparticules d'or de petite taille. La forme et la position de la bande plasmon ici est déférente de celle observée dans le cas de l'utilisation de la montmorillonite comme agent stabilisateur.

3.4. Diffraction de rayons-X (DRX)

Nous présentons ici les résultats obtenus sur les catalyseurs Au-PVA/oxyde.

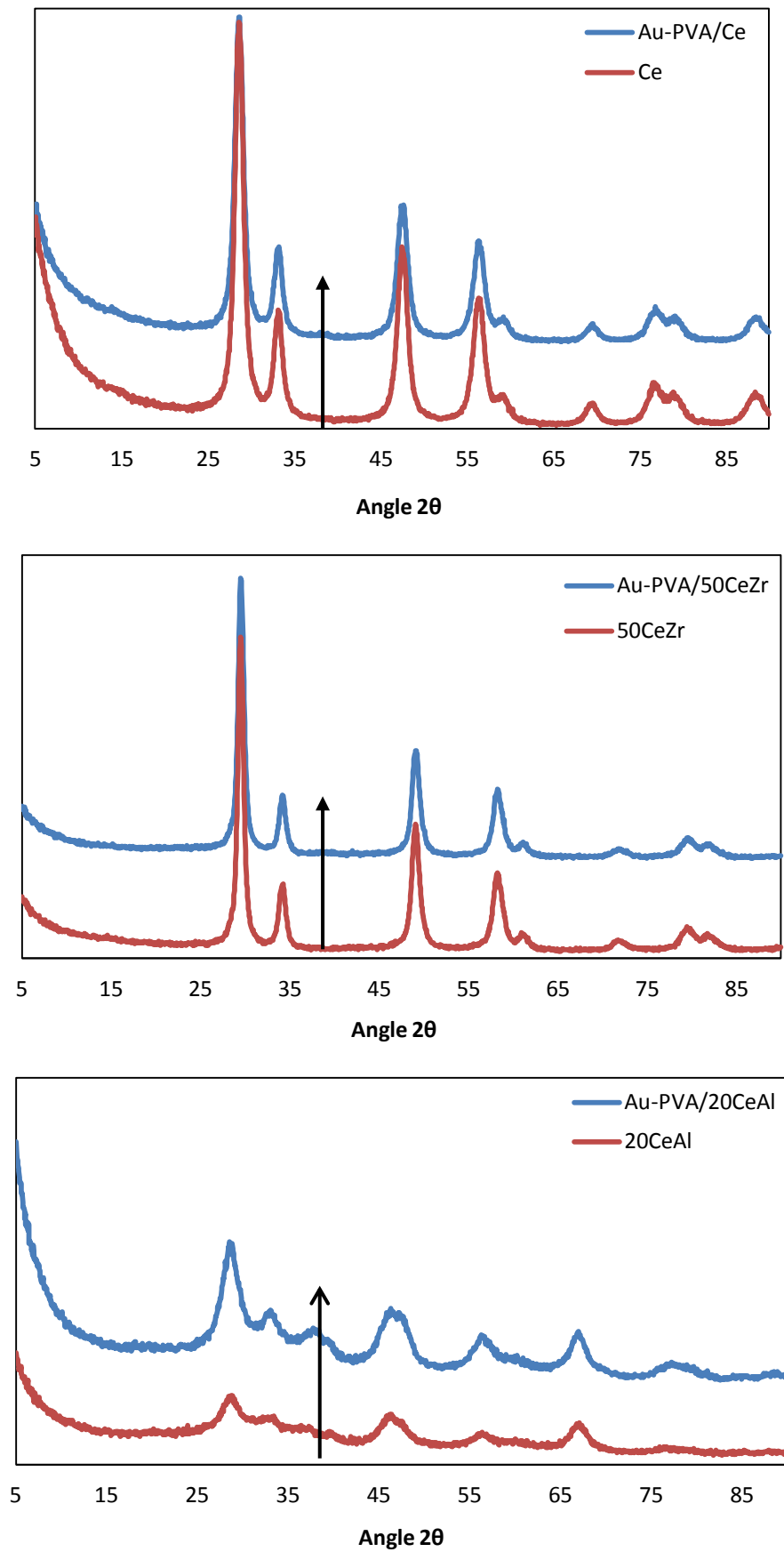


Figure III.21: Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs Au-PVA/oxyde.

Le même type de diffractogramme est obtenu pour ce système catalytique que celui obtenu sur les systèmes Au-Mt/oxyde: nous observons globalement sur tous les catalyseurs, qu'aucune raie correspondant à la phase d'Or n'est discernable, ceci confirme la formation de particules d'or de taille inférieure à 4nm quel que soit le support. L'analyse par DRX dans une zone étroite de 2θ ($36-40^\circ$) confirme cette petite taille obtenue et révèle la dispersion importante de particules d'or. Cependant, sur le spectre enregistré sur le catalyseur Au-PVA/20CeAl, nous observons une raie typique de l'Or (111) située à 38.2° , mais cette raie peut être attribuée aussi à la phase alumine car justement cette même raie apparaissait déjà dans le spectre de support.

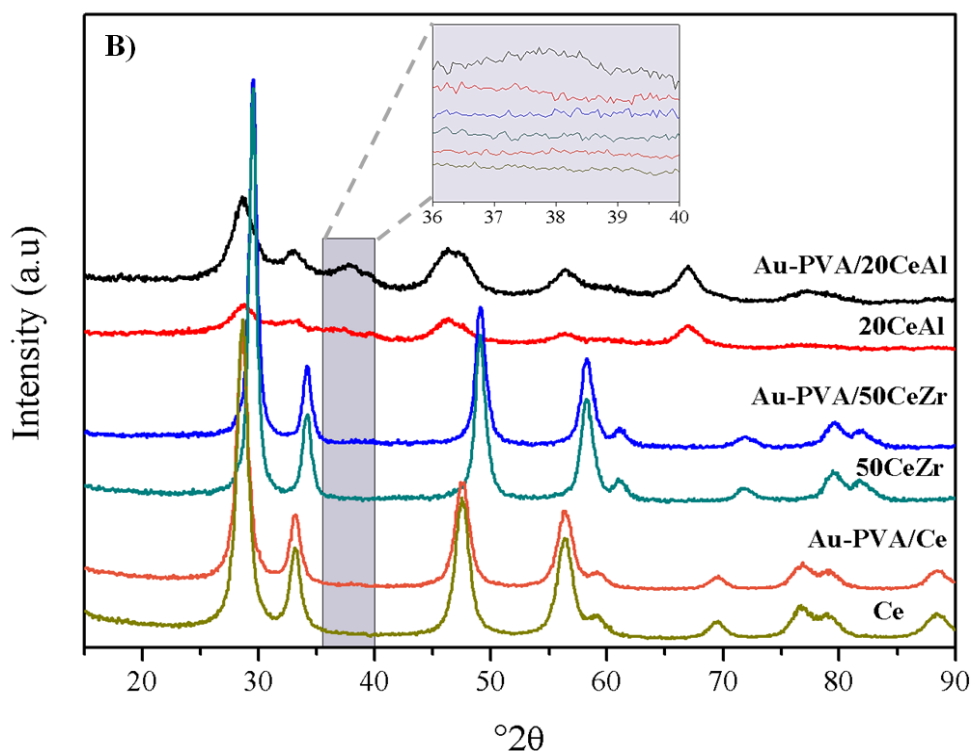


Figure III.22: Diffractogramme des rayons X pour les catalyseurs Au-PVA/oxyde.

3.5. Microscopie électronique à transmission (MET)

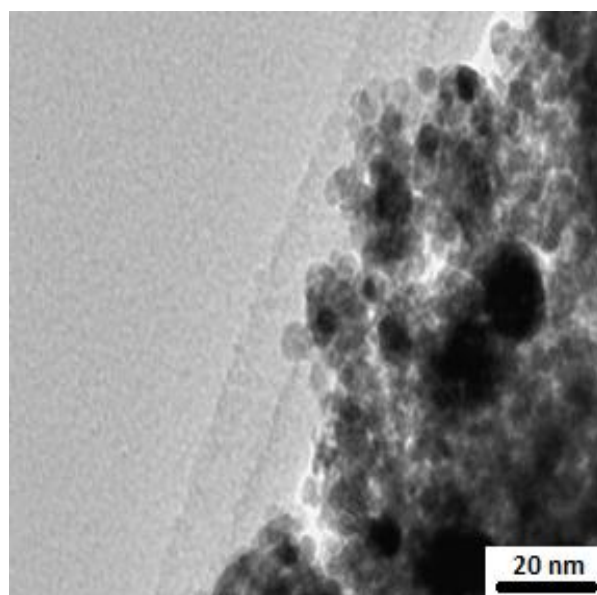
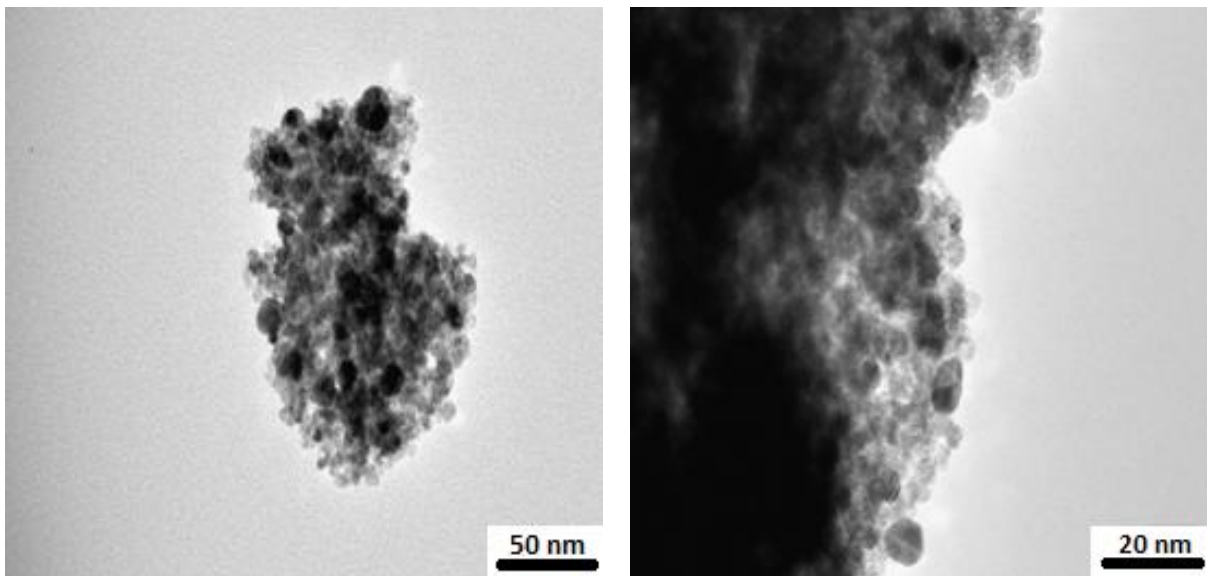
Pour chaque échantillon, nous avons regardé systématiquement toutes les particules visibles sur les images enregistrées sur ordinateur prises dans différents endroits de la grille, avec différents agrandissements. Pour obtenir une distribution en taille des particules nous

avons fait un comptage des particules et une mesure de diamètre sur un nombre plus ou moins élevé selon l'échantillon.

3.5.1. 2Au-PVA/Ce

Les clichés pris sur cet échantillon montrent de très petites particules d'or difficilement visibles vu le mauvais contraste entre l'or et la cérine.

La courbe de distribution en taille obtenue majoritaire constituée de particules, entre 2 et 5 nm de diamètre. Le diamètre moyen calculé sur l'ensemble donne 4 nm.



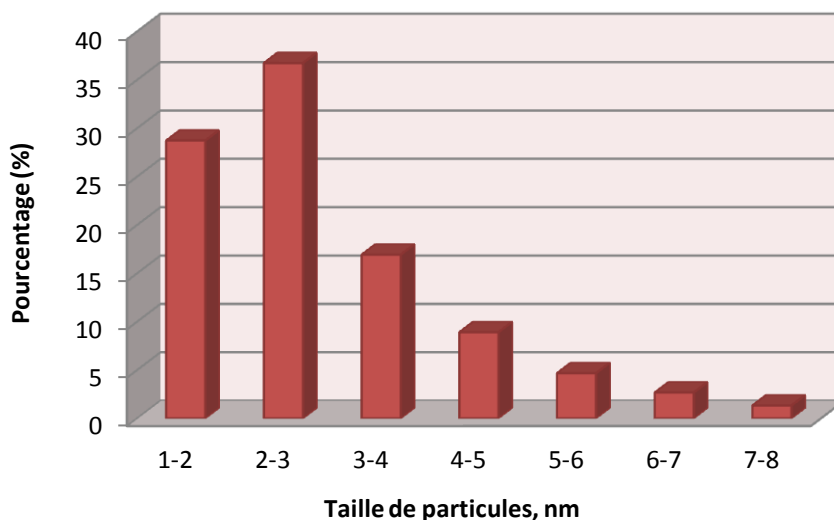
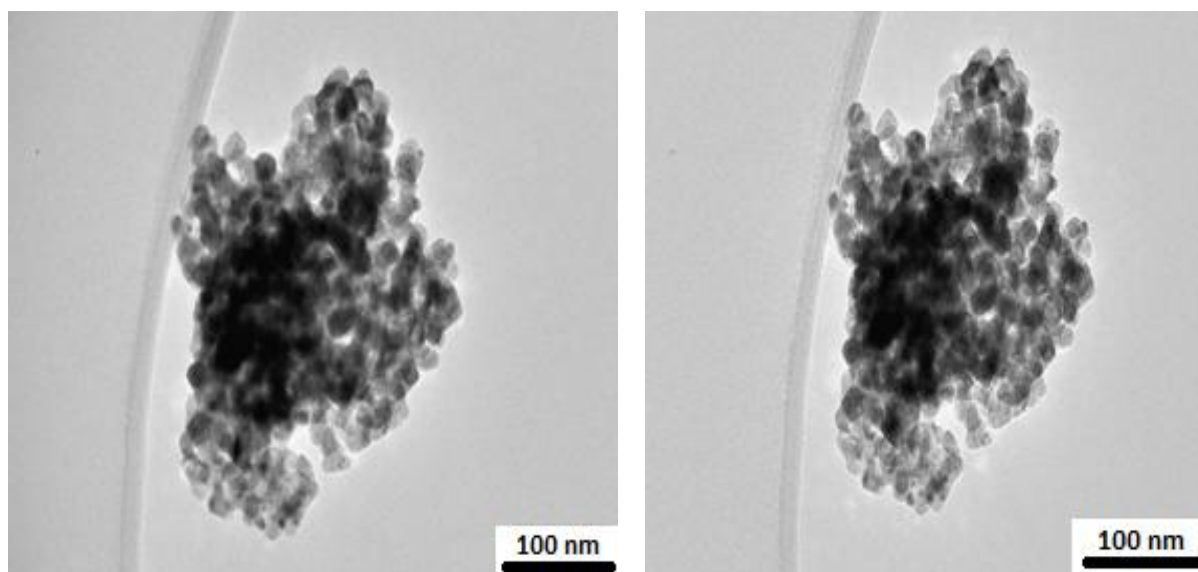


Figure III.23: Vue par microscopie électronique en transmission du catalyseur Au-PVA/Ce et distribution des tailles de particules.

3.5.2. 2Au-PVA/50CeZr

Les images enregistrées sur ce catalyseur représentées dans la figure III.24 montrent la formation de nanoparticules d'or de forme sphérique de petite taille et située entre 2 et 5 nm, une valeur de diamètre moyen en surface (D_s) de 5.7 nm.



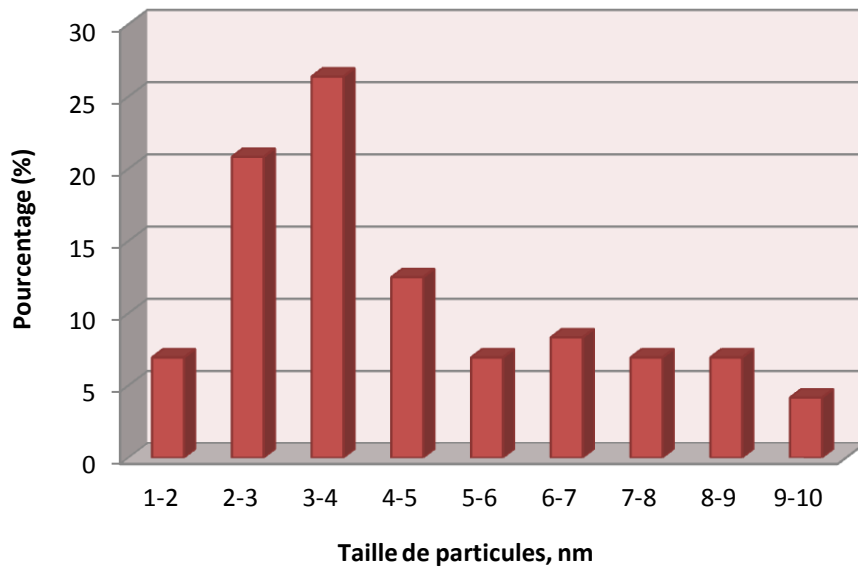
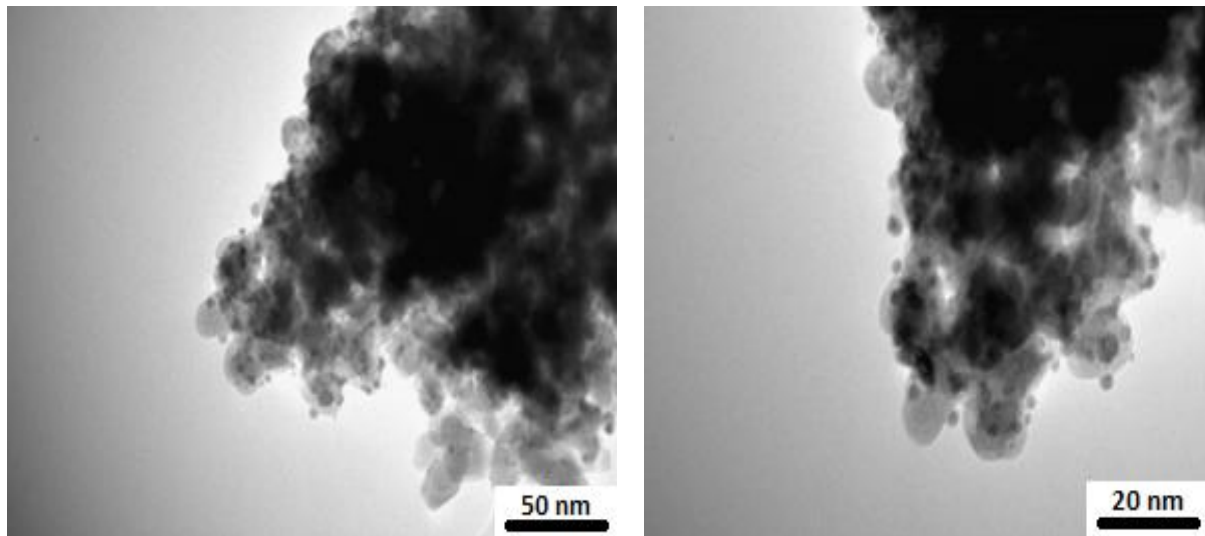


Figure III.24: Vue par microscopie électronique en transmission du catalyseur Au-PVA/50CeZr et distribution des tailles de particules.

3.5.3. 2Au-PVA/20CeAl

Dans les images TEM figure III.25 obtenues pour le catalyseur Au-PVA/20CeAl, les images enregistrées sur ce catalyseur montrent la formation de nanoparticules d'or de petite taille et dispersées de façon homogène, la taille de particules d'or moyenne estimée est de 5.7 nm.

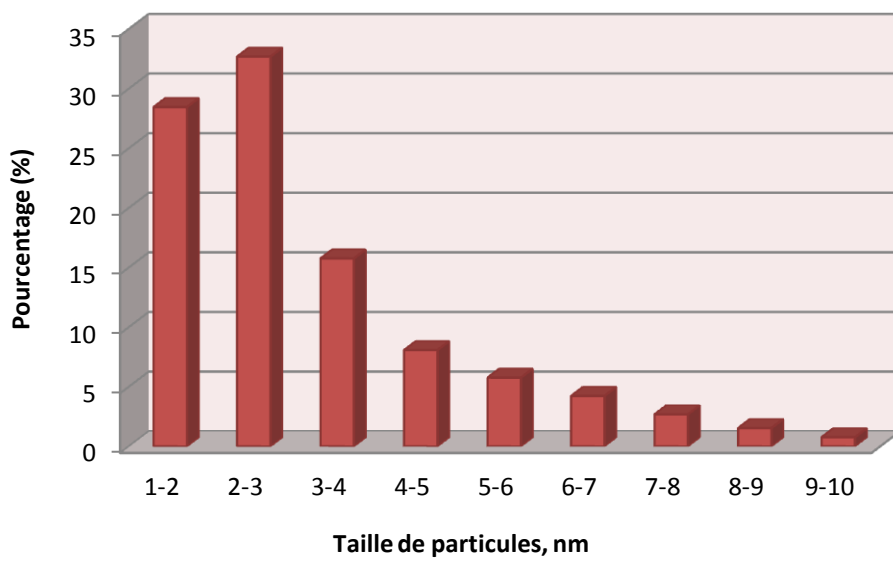
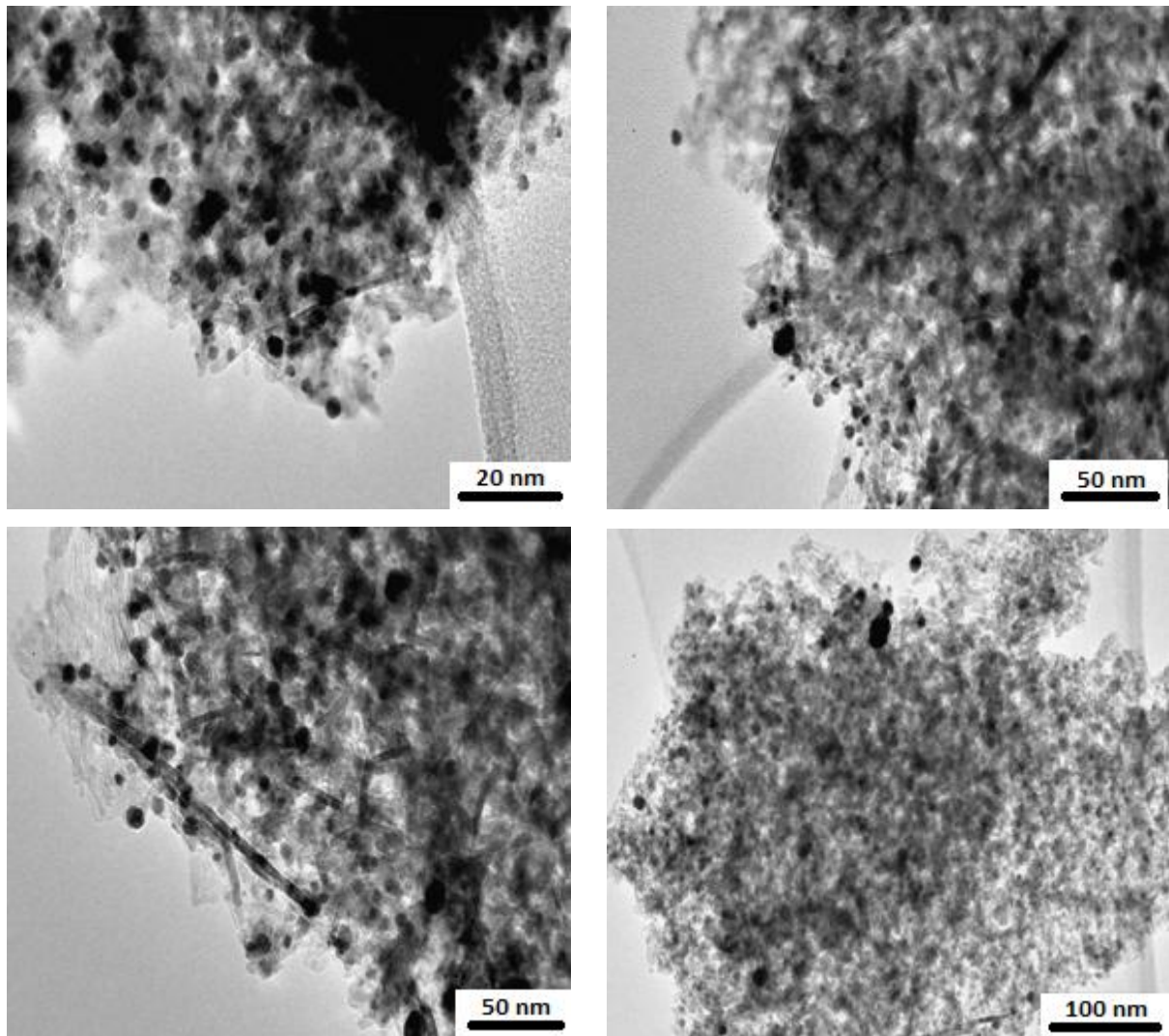


Figure III.25: Vue par microscopie électronique en transmission du catalyseur Au-PVA/20CeAl et distribution des tailles de particules.

4. Etude comparative et discussion des résultats

Rappelons, que pour la préparation des catalyseurs à base de nanoparticules d'or, nous avons utilisé deux types différents d'agents stabilisateurs. Ainsi différents oxydes à base de cériine CeO_2 ont été utilisés comme support, CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ et $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Premièrement, nous avons montré que la quantité du réducteur joue un rôle important, une quantité excessive du réducteur augmente la taille moyenne de particules d'or. Aussi le pH avant réduction, doit être ajusté à une valeur inférieure à celui du point isoélectrique du support utilisé pour la réussite de l'étape de synthèse.

La formation de nanoparticules d'or a été mise en évidence pendant la préparation par analyse UV-visible et confirmée après synthèse par analyse FTIR, DRX et MET.

D'une manière générale, les résultats de caractérisation ont confirmé **la formation de nanoparticules d'or de petite taille bien dispersées sur le support** et ceci quel que soit la nature d'agent stabilisateur utilisé, la montmorillonite **Mt** ou le poly(vinyle alcool) **PVA**. Aussi **la taille des particules d'or reste constante, nous n'observons pas de variation de taille en fonction de la nature de support** due probablement à la présence de cériine dans la composition de tous les supports.

Les résultats de BET, montre que la surface spécifique des supports ne varie pas après le dépôt de l'or, en effet elle augmente dans cet ordre $50 \text{ CeZr} < \text{Ce} < 20 \text{ CeAl}$. Aussi, les résultats montrent que tous les solides sont mésoporeux de diamètre de pore entre 5-11nm, le volume poreux augmente dans l'ordre $50 \text{ CeZr} < \text{Ce} < 20 \text{ CeAl}$.

CHAPITRE IV.

//////

Résultats Catalytiques

Depuis plusieurs années, beaucoup d'efforts sont faits pour trouver un système catalytique à base de nanoparticules d'or de petite taille stable et bien dispersées sur le support, les propriétés les plus recherchées pour offrir une bonne performances catalytique dans des réactions de grands intérêt fondamentaux et industriels. Généralement pour la formation d'un catalyseur à l'or performant le choix de la méthode de préparation ; la nature de support et/ou d'agent stabilisant joue un rôle très déterminant.

Dans ce chapitre, nous allons aborder différentes applications en catalyse hétérogène que nous avons effectuées à savoir :

- 1) la réduction du 4-nitrophénol ou p-nitrophénol en aminophénol qui est une réaction du plus grand intérêt dans le domaine de l'industrie plastique et biomédicale. De plus cette réaction est largement utilisée comme réaction modèle pour tester la réactivité des catalyseurs à base de nanoparticules de métaux noble.
- 2) l'oxydation de CO qui attire l'attention de nombreux groupes de recherche à cause des applications industrielles dans le domaine de dépollution automobile. Cette réaction est aussi sensible à la taille de particules.
- 3) l'oxydation du glucose en acide gluconique; réaction très importante qui permet l'utilisation d'un produit issu d'une source renouvelable, la biomasse.

1. Réduction du 4-nitrophenol (4-NP) en 4-aminophénol (4-AP)

Dans un premier temps, nous allons étudier une réaction modèle, la réduction du 4-nitrophénol (4-NP) par le borohydrure de sodium. En effet, cette réaction est facile à mettre en œuvre et peut être catalysée par des nanoparticules d'or.

Pour cette réaction, l'étude sera divisée en deux parties: la première sera consacrée au système catalytique à base de la montmorillonite **Mt** en présence et en absence du support et la deuxième partie au système à base du **PVA**.

Nous discuterons l'effet des conditions de travail sur la réactivité catalytique, telles que la température de réaction, le nombre de cycles catalytiques (réduction + réaction) ainsi que l'effet du pourcentage en Au.

Dans cette partie, nous avons utilisé les abréviations suivantes :

- **4-NP** : 4-nitrophénol
- **4-AP** : 4-aminophénol
- **AuNPs** : nanoparticules d'or

❖ Conditions opératoires

Les tests de réduction ont été effectués en phase liquide à la température ambiante, le mélange réactionnel a été maintenu sous une agitation rigoureuse.

La réduction a été effectuée en présence d'une solution de NaBH_4 fraîchement préparée en utilisant un rapport molaire Au:4-NP: NaBH_4 du mélange réactionnel de 0,5:100:10000.

La réaction a été suivie par UV-Visible *in situ*, l'évolution du pic caractéristique du 4-NP apparaît généralement à 400 nm et diminue progressivement parallèlement à l'apparition d'un nouveau pic à 300 nm, correspondant à la formation du 4-AP.

Le 4-NP existe en solution en équilibre sous sa forme phénol (incolor) et phénolate (jaune vif). C'est en fait ce dernier qui est responsable de l'absorbance à 400 nm. Le pKa de ce couple est à 7,08 à 22°C. En fait, l'ajout de la solution de NaBH_4 en excès fait drastiquement augmenter le pH de la solution jusqu'à 11,5, ce qui est suffisant pour considérer que 100% du 4-NP est sous sa forme phénolate, et on peut donc corrélérer l'absorbance à 400 nm avec la concentration en 4-NP. Aussi, on pouvait suivre visuellement l'évolution de la réaction car justement la couleur du mélange réactionnel change du jaune vif au transparent si tout est converti.

En utilisant un excès si important de NaBH_4 la réaction se considère de pseudo premier ordre et la constante de vitesse peut être calculée ainsi que l'énergie d'activation comme décrit dans le chapitre II.

1.1. Catalyseur Au-Mt

Pour ce système catalytique nous avons testé deux échantillons **Au-Mt** préparés de la même façon mais en utilisant des concentrations du NaBH_4 différentes: 1 mmole, catalyseur 2Au-Mt1, 2mmole, catalyseur 2Au-Mt2 et 4 mmole, catalyseur 2Au-Mt4. Sur le catalyseur à 1mmole du NaBH_4 qui a donné de meilleur résultat, l'étude est plus développée.

1.1.1. Tests à blanc

Nous avons en premier temps vérifié que, dans nos conditions expérimentales, la montmorillonite sodique seule n'a pas d'activité catalytique.

Dans la figure IV.1 nous reportons l'évolution du spectre UV-visible de la réduction du 4-NP sur Mt seule au cours du temps. Aucune réaction n'a eu lieu en absence de nanoparticules d'or même après 30 min de mise en contact avec le 4-NP, ce qui indique que ni Mt ni NaBH_4 ne peuvent pas réduire les ions 4-nitrophénolate en absence de AuNPs.

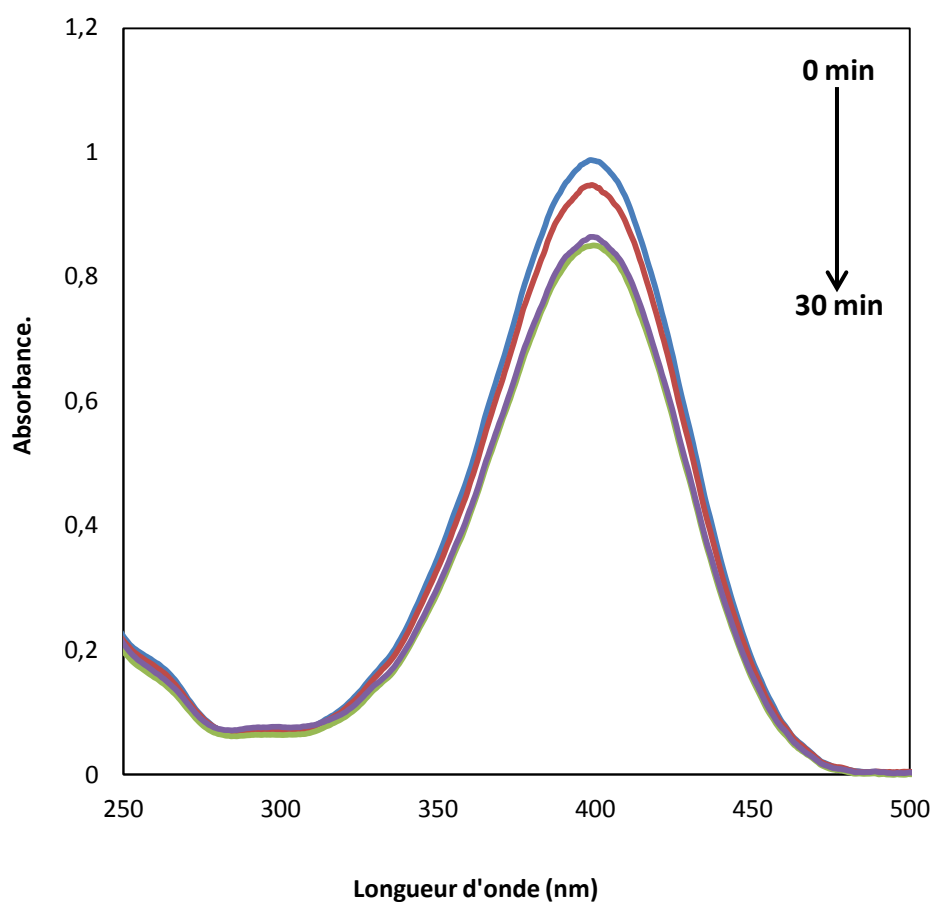


Figure IV.1: Évolution du spectre UV-Vis de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium sur Mt seule.

1.1.2. Evolution de l'absorbance en fonction du temps

Dans la figure IV.2, IV.3 et IV.4 nous présentons l'évolution du spectre UV-Vis de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium au cours du temps sur les catalyseurs 2Au-Mt4, 2Au-Mt2 et 2Au-Mt1, respectivement. Nous avons prélevé à l'aide d'une seringue une quantité du mélange réactionnel pendant la réaction, et les spectres d'absorption UV-visible sont enregistrés à intervalle régulier de temps d'environ chaque minute.

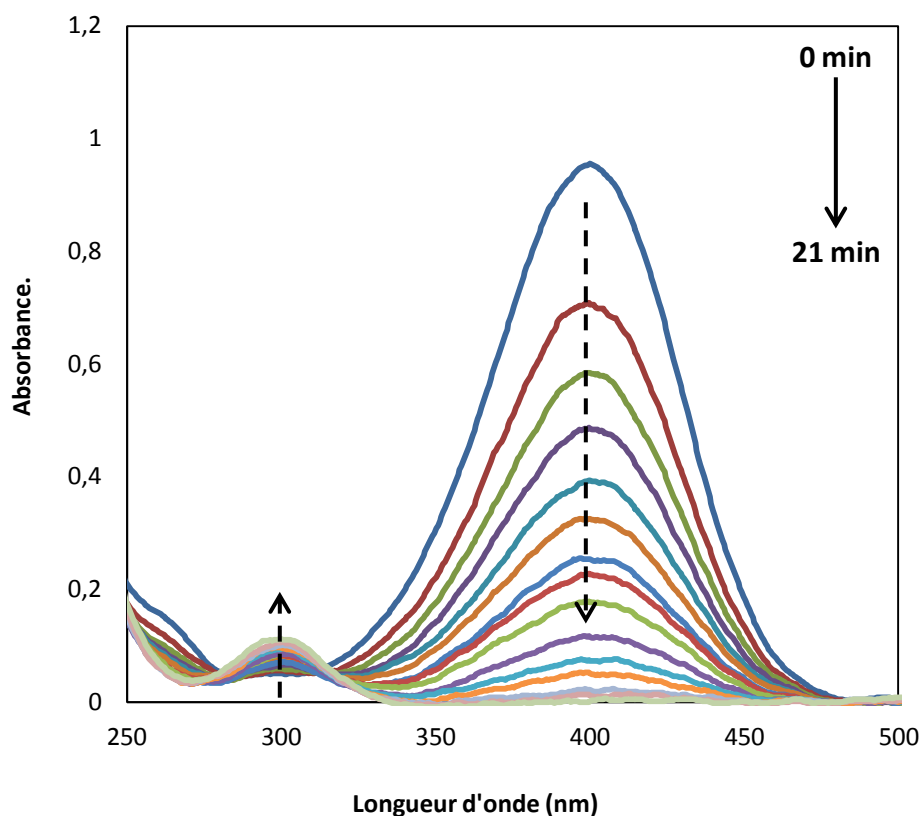


Figure IV.2: *Évolution de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium catalysé par 2Au-Mt4 en fonction du temps.*

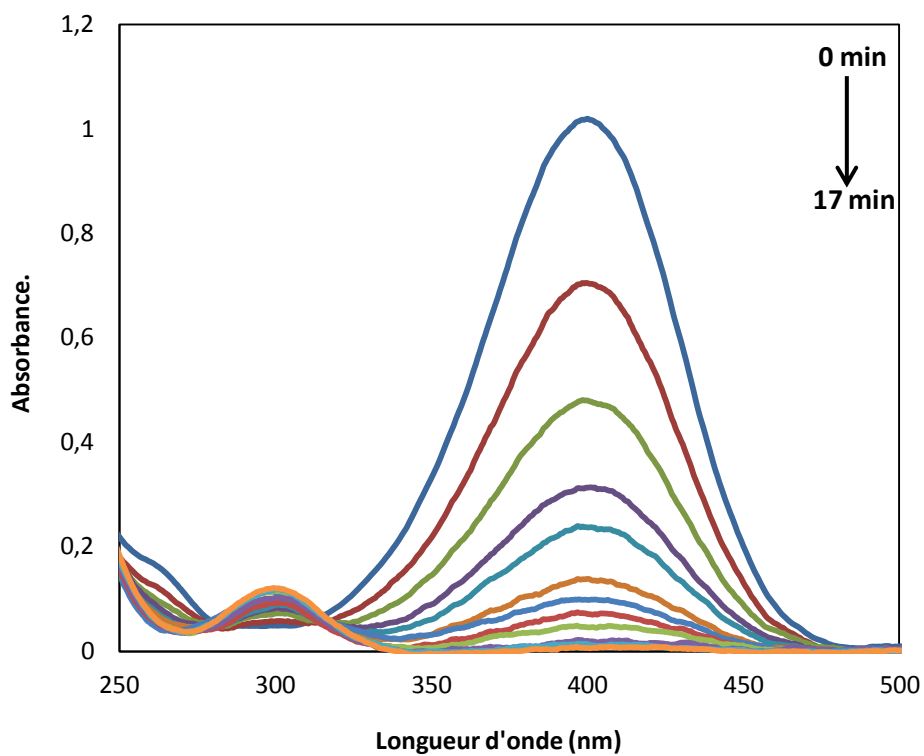


Figure IV.3: Évolution de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium catalysé par 2Au-Mt2 en fonction du temps.

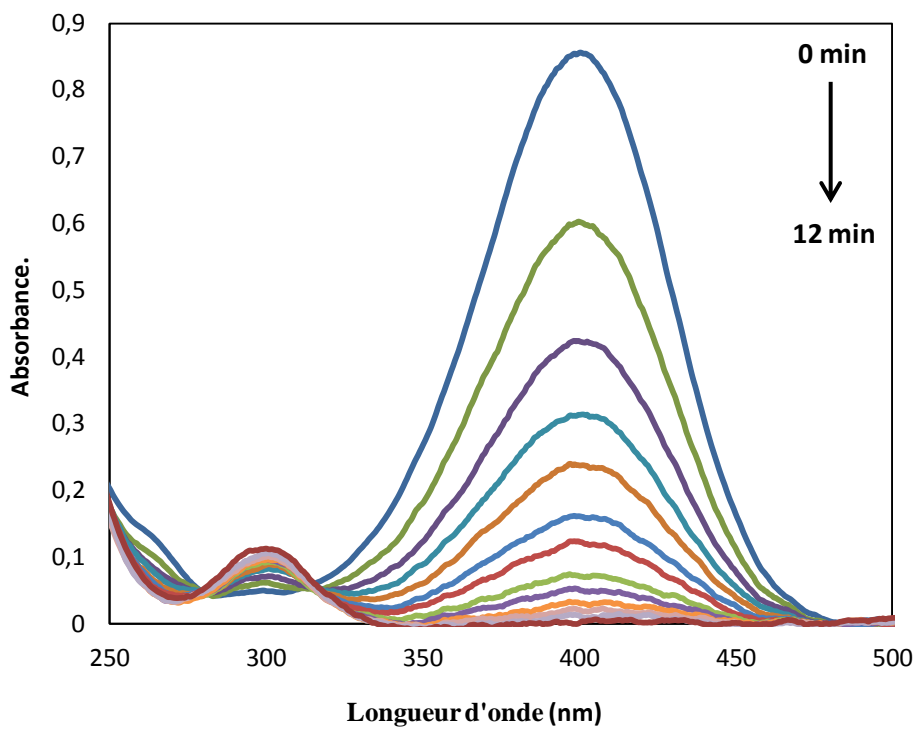
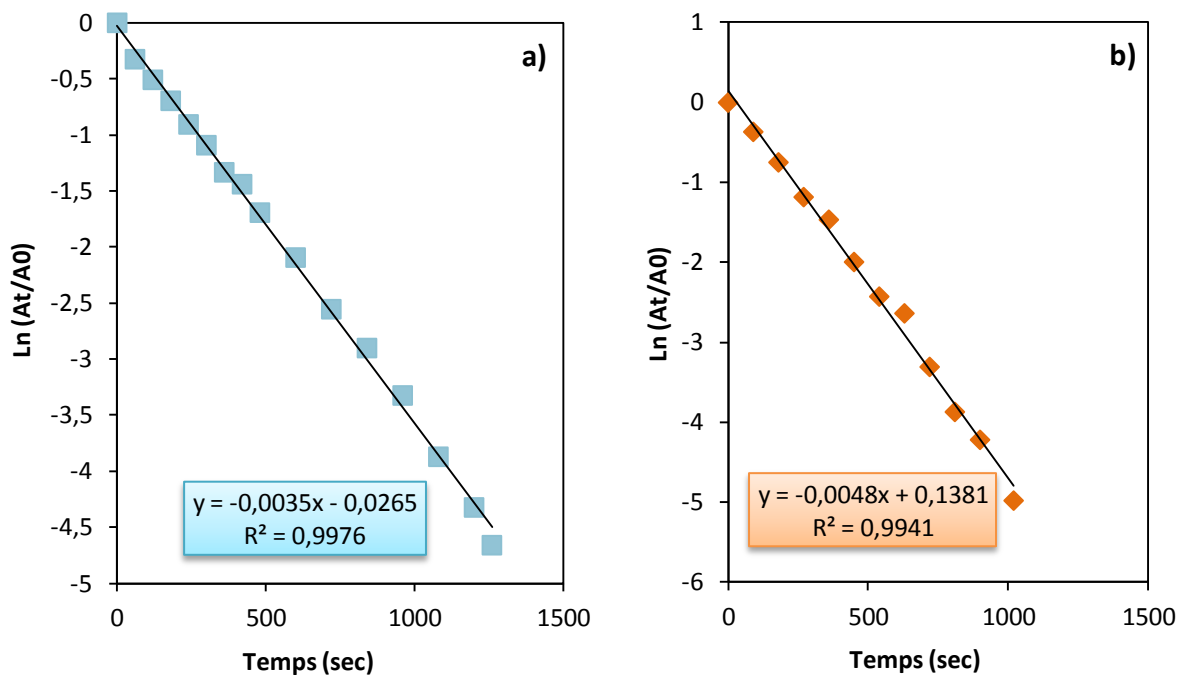


Figure IV.4: Évolution de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium catalysé par 2Au-Mt1 en fonction du temps.

La réaction débute immédiatement après ajout du réducteur ce qui se traduit rapidement par un changement de couleur du jaune intense à jaune pâle. Nous observons sur les spectres une diminution importante de l'absorbance correspondant au 4-NP au début de réaction quel que soit le catalyseur. Après, la réaction poursuit moins vite jusqu'à la disparition complète du 4-NP ce qui se traduit visiblement par une solution transparente. La réaction est achevée après 21 min pour le catalyseur 2Au-Mt4, 17 min pour le catalyseur 2Au-Mt2 et après seulement 12 min pour le catalyseur 2Au-Mt1.

1.1.3. Calcul de la constante de vitesse de réaction

Comme nous l'avons expliqué dans chapitre 2, la réaction a été menée en présence d'un large excès de NaBH_4 de manière à ce que sa concentration puisse être considérée comme constante durant la réaction. Ceci nous a permis de considérer que l'ordre partiel de la réaction par rapport au NaBH_4 est égal à 0. Pour l'estimation de la constante de la vitesse de réaction nous avons tracé la variation du $\ln(A_t/A_0)$ en fonction du temps, ces valeurs ont été calculés à partir des valeurs d'absorbances A obtenue à chaque instant, A_t et celle obtenue initialement, A_0 . Dans la figure IV.5, nous reportons le tracé de $\ln(A(t)/A(0)) = f(t)$ pour chaque catalyseur.



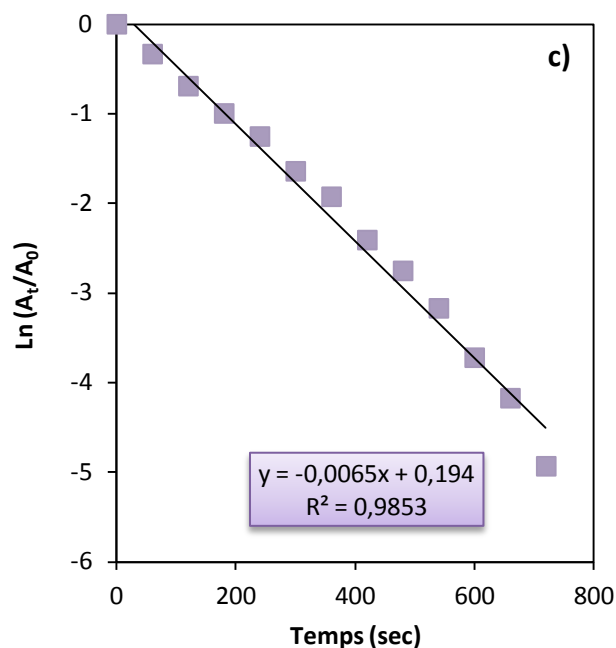


Figure IV.5: Tracé de $\ln(A(t)/A(0)) = f(t)$ pour 2Au-Mt4 a), 2Au-Mt2 b) et 2Au-Mt1 c).

Nous observons que le tracé de $\ln(A_t/A_0) = f(t)$ donne une droite et ceci quel que soit le catalyseur, la pente de cette droite nous donne la valeur de la constante de vitesse k .

Le calcul de la pente nous donne la valeur de la constante de vitesse k de $0,35 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ sur le catalyseur 2Au-Mt4, $0,48 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ sur le catalyseur 2Au-Mt2 et de $0,65 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ sur le catalyseur 2Au-Mt1. Ces résultats révèlent globalement, l'activité importante des catalyseurs Au-Mt dans la réaction de réduction du 4-NP, avec meilleur résultat obtenue sur le catalyseur 2Au-Mt1. La constante augmente avec la diminution de la taille de particules d'or en révélant une importante sensibilité taille/activité pour cette réaction.

1.1.4. Effet du pourcentage d'or

Nous avons aussi testé le catalyseur à 5% Au préparé en utilisant 1mmole du NaBH_4 , 5Au-Mt1. L'évolution du spectre UV-Vis de la réduction du 4-NP au cours du temps et le tracé de $\ln(A_t/A_0) = f(t)$ correspondant sont représentés dans la figure IV.6 a) et b) respectivement.

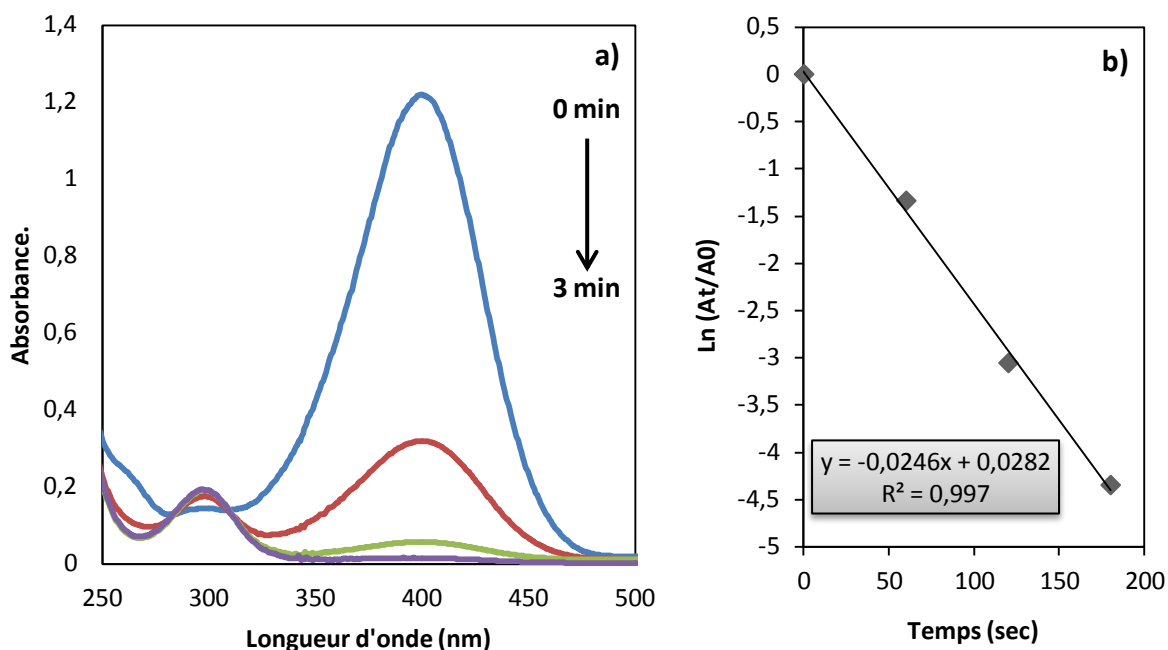


Figure IV.6: a) Évolution de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium en fonction du temps, b) Tracé de $\ln(A(t)/A(0))$ catalysé par 5Au-Mt1.

Une activité importante de ce catalyseur est obtenue, la conversion du 4-NP atteint 100% après 3 min seulement, le calcul de la constante de vitesse donne une valeur de $2,46 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Ce résultat est logique et confirme que l'activité est proportionnelle à la quantité d'or, un taux meilleure montre une activité plus importante. .

1.1.5. Effets de cycles successifs, réduction-réaction

Afin de tester la stabilité et la reproductibilité du catalyseur 2Au-Mt1 après un cycle catalytique, nous avons effectué des expériences des plusieurs cycles de réaction.

Après que la réaction soit totalement achevée (disparition totale de la bande à 400 nm en spectroscopie UV-Visible) le brut est centrifugé, le surnageant enlevé et le reste de solution redispersé dans l'eau, avant de lancer un deuxième cycle avec les mêmes quantités du 4-NP et du NaBH_4 utilisé dans le premier cycle. Nous avons calculé la conversion obtenue à chaque cycle après 12 min c'est-à-dire le temps correspondant à une conversion de 100% au premier cycle. L'évolution de la conversion en fonction du nombre de cycle est représentée dans la figure suivante :

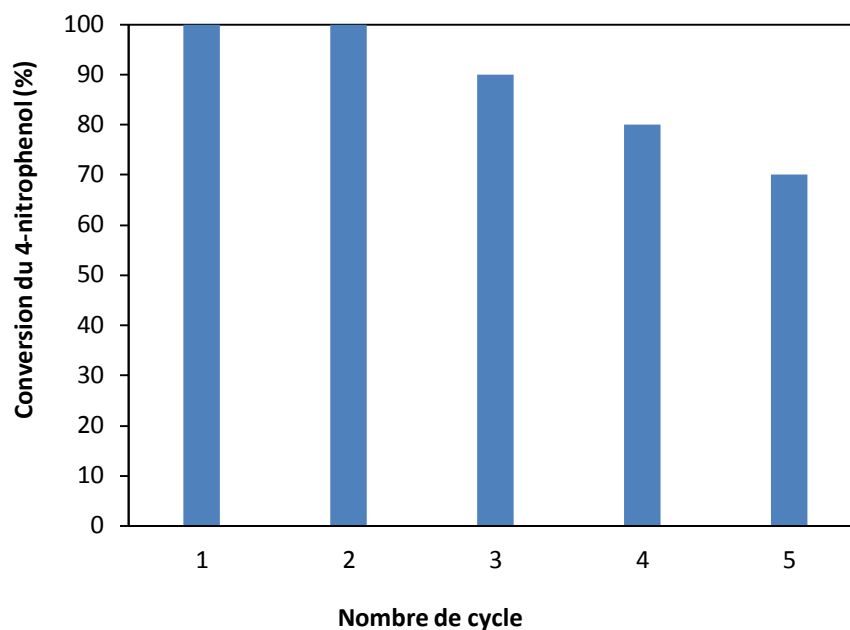


Figure IV.7: Étude de la réutilisation de catalyseur 2Au-Mt1.

Après un deuxième cycle, aucune désactivation n'est observée, cependant à partir du 3^{ème} cycle nous remarquons une faible désactivation. Ce catalyseur globalement présente une longue durée de vie et reste toujours actif, même après le 5^{ème} cycle, une conversion de l'ordre de 70% est obtenue après 12 min de fonctionnement.

1.1.6. Résumé des principaux résultats catalytiques

La meilleure performance est obtenue pour l'échantillon préparé à partir de 1mmole du NaBH₄, 2Au-Mt1. L'utilisation d'un nombre de mole du NaBH₄ plus grand pour la préparation diminue la valeur d'activité. Aussi, une augmentation de l'activité est obtenue quand le contenu en or dans le catalyseur augmente. Le catalyseur 2Au-Mt1, qui a montré meilleur résultat, a une durée de vie très importante.

1.1.7. Corrélations propriétés catalytiques, caractérisations

Pour ce système catalytique, globalement des résultats très intéressants d'activité catalytique dans la réaction de réduction du 4-NP sont obtenus, cependant meilleur résultat est obtenu sur le catalyseur 2Au-Mt1 par rapport au système catalytique 2Au-Mt4.

Nous constatons un effet direct de la taille de particules d'or sur les propriétés catalytiques de nos catalyseurs, en effet la réduction du 4-NP est largement réputée comme réaction très sensible à la taille de particules d'or. Nous attribuons la diminution de l'activité sur le catalyseur 2Au-Mt4 à l'augmentation de taille de particules.

1.2. Système catalytique Au-Mt/support

Pour ce système catalytique nous avons testé deux séries de catalyseurs, à base de nanoparticules supportées avec ou sans présence d'agent stabilisateurs.

1.2.1. Tests à blanc

Nous avons en premier temps testé les supports oxydes seuls dans la réduction du 4-NP.

Dans la figure IV.8 nous reportons l'évolution du spectre UV-visible de la réduction du 4-NP sur les supports, CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ et $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aucune réaction n'a eu lieu sur supports en absence de nanoparticules d'or même après 30 min de mise en contact avec le 4-NP.

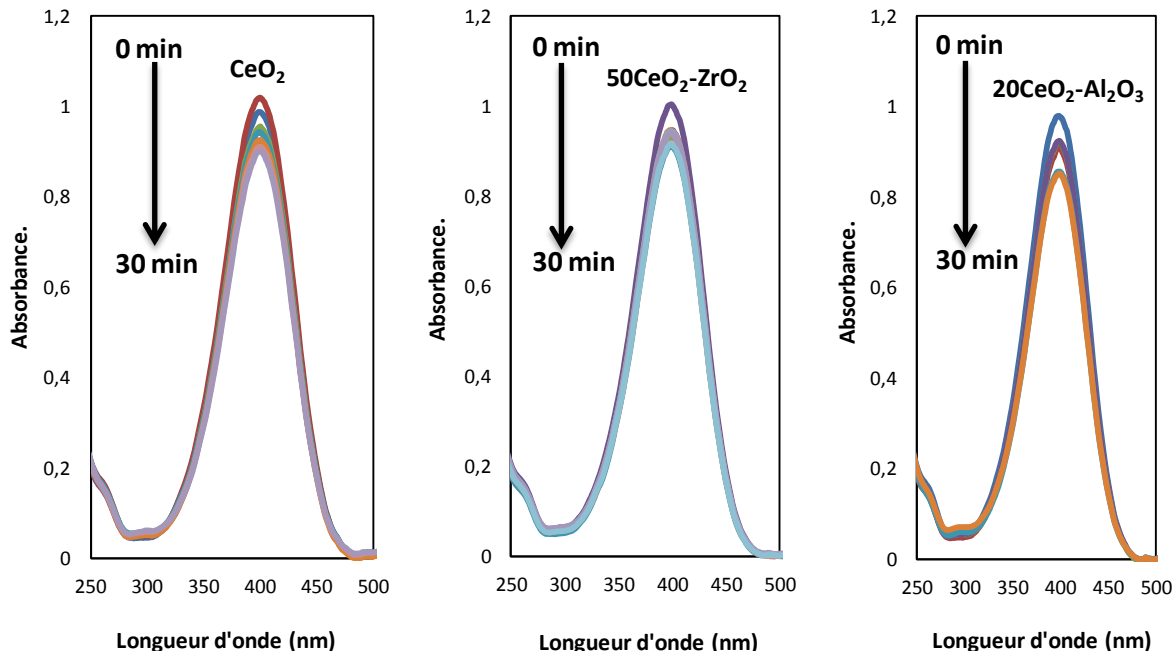


Figure IV.8: Évolution des spectres UV-Vis de la réduction du p-nitrophénol par le borohydrure de sodium catalysé sur oxydes seuls.

Dans la figure IV.9 nous présentons l'évolution du spectre UV-Vis de la réduction du 4-NP au cours du temps sur les catalyseurs Au-Mt/Ce, Au-Mt/50CeZr et Au-Mt/20CeAl, respectivement. Nous observons globalement une très grande activité de ce système catalytique dans la réaction de la réduction du 4-NP en 4-AP et ceci quel que soit le type de support utilisé, une conversion totale du 4-NP est obtenue après **4min sur Au-Mt/Ce, 3min sur Au-Mt/50CeZr et 11 min pour le catalyseur Au-Mt/20CeAl.**

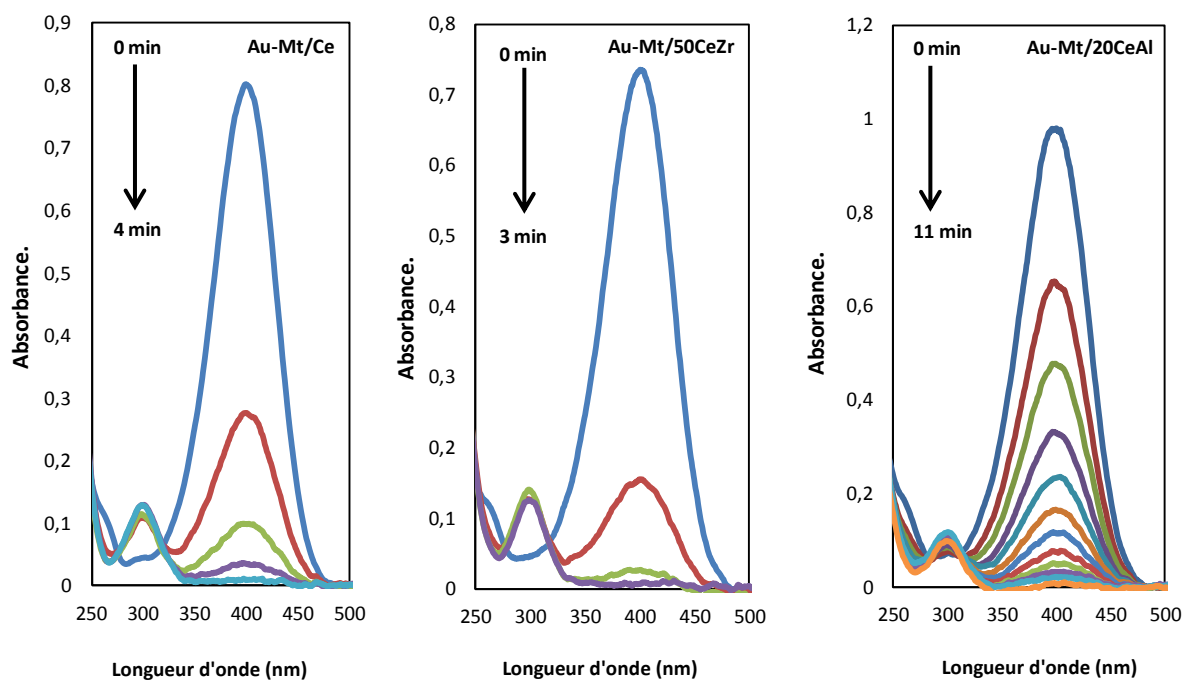


Figure IV.9: Évolution des spectres UV-Vis de la réduction du p-nitrophénol sur Au-Mt/Ce, Au-Mt/50CeZr et Au-Mt/20CeAl.

1.2.2. Calcul de la constante de vitesse de la réaction

Pour l'estimation de la constante de la vitesse de réaction nous avons tracé la variation du $\ln(A_t/A_0)$ en fonction du temps pour chaque catalyseur, figure IV.10. Une bonne linéarité est observée pour toutes les courbes. Les valeurs de la constante de vitesse k , calculé à partir de la pente des droites, sont reportées dans le tableau IV.1. Une valeur de la constante de vitesse k de $1,83 \cdot 10^{-2}$, $2,65 \cdot 10^{-2}$ et de $0,67 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ est obtenue pour les catalyseurs Au-Mt/Ce, Au-Mt/50CeZr et Au-Mt/20CeAl, respectivement. Ces résultats révèlent la grande performance de ces catalyseurs dans la réaction du 4-NP réduction par rapport au catalyseur 2Au-Mt1, préparé dans les mêmes conditions.

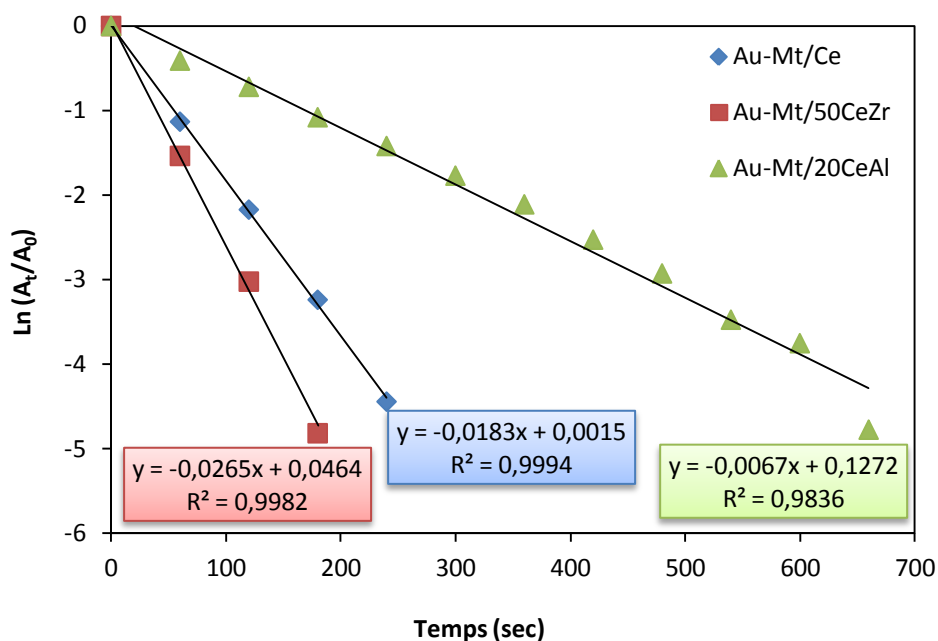


Figure IV.10: Les tracés de $\ln(A_t/A_0)$ en fonction du temps pour les catalyseurs Au-Mt/Ce, Au-Mt/50CeZr et Au-Mt/20CeAl.

Tableau IV.1: Résultats de temps correspond à 100% de conversion du 4-NP, noté t_f et de la constante de vitesse des catalyseurs Au-Mt/Ce, Au-Mt/50CeZr et Au-Mt/20CeAl.

| Catalyseurs | t_f (min) | Constante de vitesse (s^{-1}) |
|--------------|-------------|-----------------------------------|
| Au-Mt/Ce | 4 | $1,83 \cdot 10^{-2}$ |
| Au-Mt/50CeZr | 3 | $2,65 \cdot 10^{-2}$ |
| Au-Mt/20CeAl | 11 | $0,67 \cdot 10^{-2}$ |

1.2.3. Effet de la présence de la montmorillonite

Afin d'examiner séparément l'effet du support et de la Mt, nous avons testé un catalyseur Au/Ce préparé dans les mêmes conditions que le catalyseur Au-Mt/Ce mais sans présence d'agent stabilisateur, la Mt. Le spectre enregistré est représenté dans la figure IV.11 a). Nous observons que la réaction est achevée après 6 min. La constante de vitesse est estimée à partir du tracé de $\ln(A_t/A_0)$ en fonction du temps figure IV.11 b).

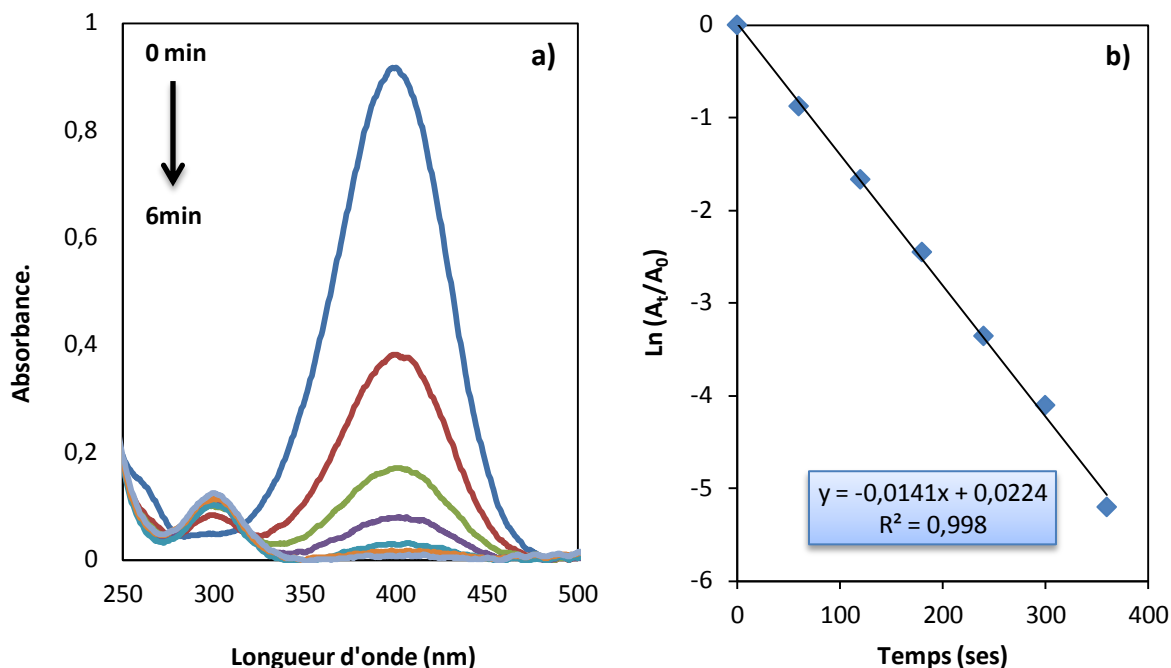


Figure IV.11: a) Évolution de la réduction du 4-NP par le borohydruure de sodium en fonction du temps, b) Tracé de $\ln(A(t)/A(0))$ catalysé par Au/Ce.

Dans le tableau suivant, nous reportons la valeur de la constante de vitesse obtenue sur les deux catalyseurs Au/Ce et Au-Mt/Ce. Une diminution de l'activité est observée pour le catalyseur préparé sans présence d'agent stabilisateur.

Tableau IV.2: Résultats de temps correspond à 100% de conversion du 4-NP, noté t_f et de la constante de vitesse des catalyseurs Au/Ce et Au-Mt/Ce.

| Catalyseurs | t_f (min) | k (s^{-1}) |
|-------------|-------------|----------------------|
| Au/Ce | 6 | $1,41 \cdot 10^{-2}$ |
| Au-Mt/Ce | 4 | $1,83 \cdot 10^{-2}$ |

1.2.4. Effet de la variation de la température de réaction et calcul de l'énergie d'activation

Afin de calculer l'énergie d'activation apparente pour la réduction du 4-nitrophénol sur les systèmes Au-Mt/support, nous avons effectué une série d'expérience à différentes températures de réaction dans le domaine 4 - 22°C.

Le tableau IV.3 résume les résultats catalytiques de réduction du 4-NP à différentes températures de réaction :

Tableau IV.3: Réduction du 4-NP sur Au-Mt/support, à différentes températures de réactions.

| Echantillon | Au-Mt/Ce | | | Au-Mt/50CeZr | | | Au-Mt/20CeAl | | |
|---------------------------------------|------------|------|------|--------------|------|------|--------------|------|------|
| | T RXN (°C) | 4 | 11 | 22 | 4 | 11 | 22 | 4 | 11 |
| t_f (min) | 11 | 6 | 4 | 4 | 3 | 3 | 16,5 | 12 | 11 |
| K de vitesse (s^{-1}) . 10^{-2} | 0,9 | 1,56 | 1,83 | 1,91 | 2,33 | 2,65 | 0,43 | 0,62 | 0,67 |

Les valeurs d'activités pour les catalyseurs **Au-Mt/Ce** et **Au-Mt/20CeAl** sont plus difficiles à aligner sur la droite d'Arrhenius pour une estimation correcte d'énergie d'activation, à cause d'une valeur, sans doute erronée. Par contre, une bonne relation linéaire entre $\ln(k)$ et $1/T$ avec un coefficient de corrélation de 0,99 est observée pour le catalyseur Au-Mt/50CeZr, la valeur de la pente nous donne une énergie d'activation de 12 KJ/mol.

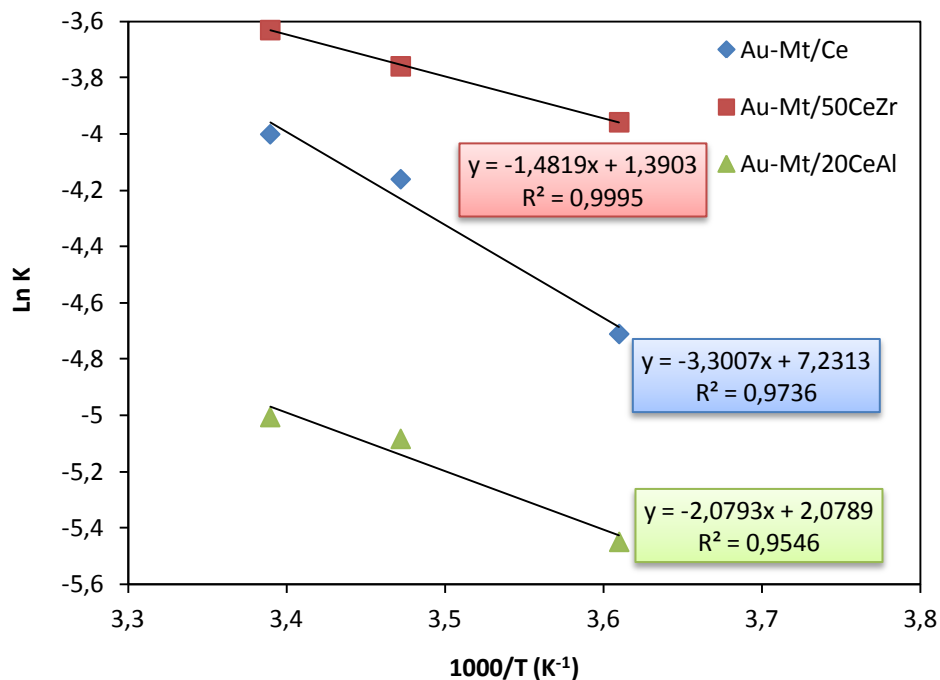


Figure IV.12: Tracé d'Arrhenius pour la réduction du p-NP sur les catalyseurs Au-Mt/Ce, Au-Mt/50CeZr et Au-Mt/20CeAl.

Ce résultat montrant une faible énergie d'activation indique que nos catalyseurs sont beaucoup plus performants pour la réduction du 4-nitrophénol par rapport à ceux reportés dans la littérature. En effet, des valeurs de 33.6 kJmol^{-1} et 38 kJmol^{-1} ont été reportées par Guo et col [145] et Kuroda et col [146].

1.2.5. Effets de cycles successifs, réduction-réaction

Afin de tester la stabilité et la reproductibilité des catalyseurs Au-Mt/Ce et Au-Mt/50CeZr après un cycle catalytique, nous avons effectué des expériences après plusieurs cycles de réaction.

Nous avons calculé la conversion obtenue à chaque cycle après 4min pour le catalyseur Au-Mt/Ce ou après 3min pour le catalyseur Au-Mt/50CeZr c'est-à-dire le temps correspond à 100% de conversion au premier cycle, l'évolution de la conversion en fonction du nombre de cycle est représentée dans la figure suivante :

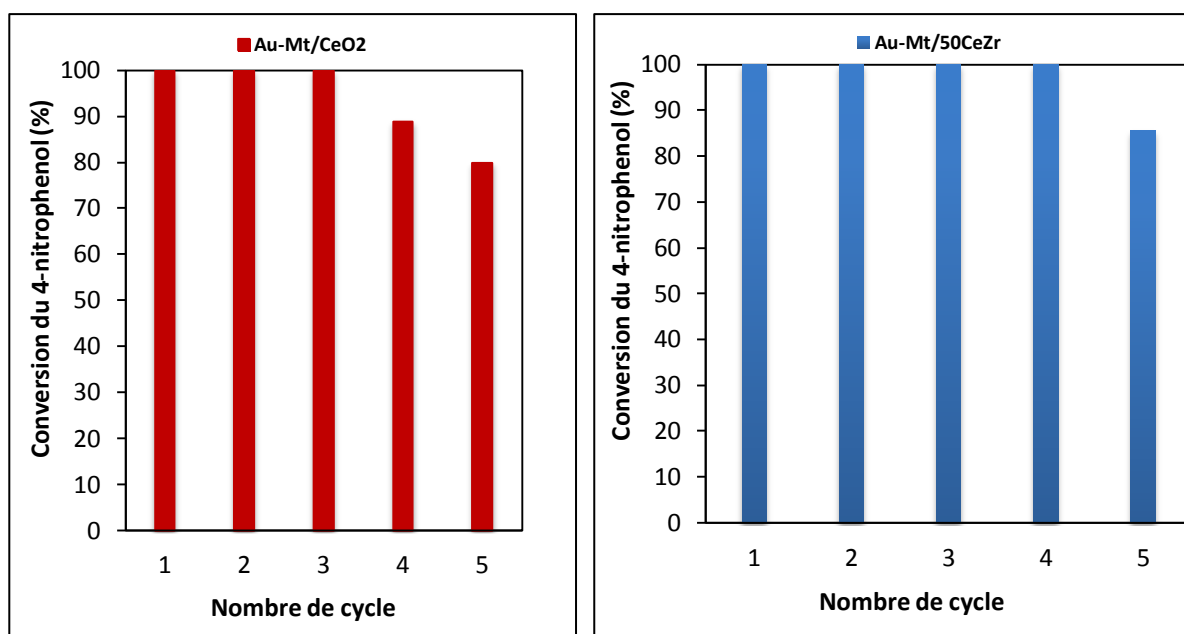


Figure IV.13: Evolution de la conversion du 4-NP en fonction du nombre de cycle.

Globalement nous observons une stabilité importante des deux catalyseurs après plusieurs cycles les catalyseurs restent actifs même après le 5^{ème} cycle, avec une conversion de plus de 85% obtenue sur le catalyseur Au-Mt/50CeZr et de 80% sur 2Au-Mt/Ce.

1.2.6. Résumé des principaux résultats catalytiques

Une valeur de constante de vitesse comparable est obtenue sur les catalyseurs Au-Mt/Ce et Au-Mt/50CeZr. Par contre une perte d'activité importante est observée sur le catalyseur Au-Mt/20CeAl. Les valeurs de constante de vitesse sont plus importantes que celles obtenues sur le catalyseur 2Au-Mt1, préparé dans les mêmes conditions mais sans présence de support et ceci quel que soit le support.

La synthèse du Au/Ce dans les mêmes conditions de préparation comme Au-Mt/Ce, mais sans présence d'agent stabilisateur, la Mt, est capable de changer le comportement du catalyseur. En effet, l'activité de Au-Mt/Ce est meilleure que celle observée sur le catalyseur Au/Ce.

Une stabilité importante est obtenue après plusieurs cycles, les catalyseurs restent actifs même après le 5^{ème} cycle, avec une conversion de 80% ou plus.

1.2.7. Résumé des caractérisations

La surface spécifique des supports ne change pas dans les catalyseurs après l'insertion de l'or. Mais, la surface spécifique évolue en fonction de type du support comme suit : elle augmente dans cet ordre 50 CeZr < Ce < 20 CeAl, ainsi que le diamètre moyen des pores, le volume poreux.

La formation de nanoparticules d'or est mise en évidence pendant la préparation par analyse UV-visible et après synthèse par analyse FTIR, DRX et MET.

D'une manière générale, les résultats de caractérisation ont confirmé **la formation de nanoparticules d'or de petite taille bien dispersées sur le support.**

Les résultats de DRX et MET montrent que la taille de particules d'or ne change pas en présence de support, une taille de particules d'ordre comparable est obtenue sur les catalyseurs 2Au-Mt1 et Au-Mt/support et surtout sur les catalyseurs à base de Ce ou 50CeZr. Aussi la taille des particules d'or reste presque constante, nous n'observons pas de variation significative entre les catalyseurs Au-Mt/Ce et Au-Mt/50CeZr. Cependant, les résultats sur les systèmes catalytiques à base d'or préparés sans présence d'agent stabilisateur, ont confirmé **que la taille de particules d'or augmente sur les catalyseurs à base de cérine.**

1.2.8. Corrélations propriétés catalytiques, caractérisations

Nous attribuons l'activité plus grande obtenue sur ce système catalytique par rapport au catalyseur 2Au-Mt1 à un effet bénéfique de support, puisque aucune variation de taille de particules n'est observée sur ces deux systèmes catalytiques.

Cependant, la diminution d'activité pour le catalyseur Au/Ce par rapport au Au-Mt/Ce, est attribuée à l'augmentation de taille des particules d'or, observée par DRX. Aussi, nous attribuons la diminution d'activité dans le catalyseur Au-Mt/20CeAl par rapport au deux autres à base de cérine ou cérine-zircone, à l'augmentation de la taille de particule observée par DRX et MET.

1.3. Système catalytique Au-PVA/oxyde

Pour ce système catalytique, nous allons présenter les résultats de Au-PVA/Ce, Au-PVA/50CeZr et Au-PVA/20CeAl.

Nous présentons l'évolution du spectre UV-Vis de la réduction du 4-NP au cours du temps sur les catalyseurs dans la figure IV.14 a, b et c, respectivement. Nous observons globalement une très grande activité de ce système catalytique dans la réaction de la réduction du 4-NP en 4-AP et ceci quel que soit le type de support utilisé, une conversion totale du 4-NP est obtenue après **3min sur Au-PVA/Ce, 2,5min seulement sur Au-PVA/50CeZr et après 4 min pour le catalyseur Au-PVA/20CeAl.**

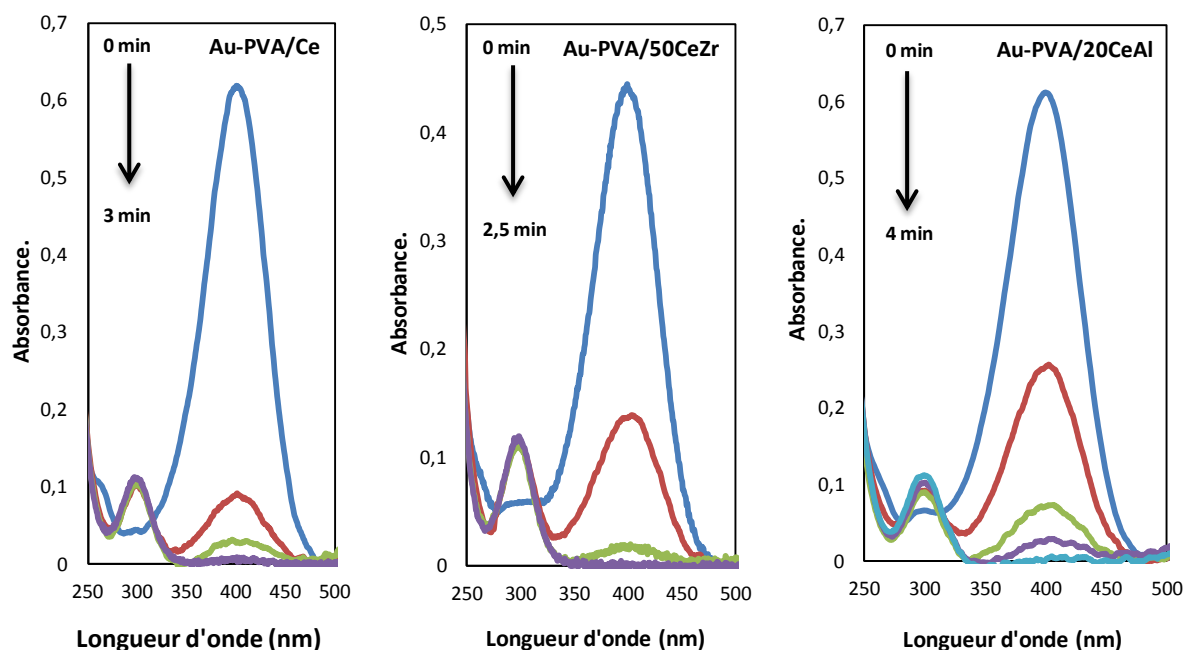


Figure IV.14: Évolution des spectres UV-Vis de la réduction du p-nitrophénol par le borohydrure de sodium catalysé par Au-PVA/Ce, Au-PVA/50CeZr et Au-PVA/20CeAl.

1.3.1. Calcul de la constante de vitesse de la réaction

Pour l'estimation de la constante de vitesse de réaction nous avons tracé la variation du $\ln(A_t/A_0)$ en fonction du temps pour chaque catalyseur, figure IV.15. Une bonne linéarité est observée pour toutes les courbes. Les valeurs de la constante de vitesse k , calculé à partir de la pente des droites, sont reportées dans le tableau IV.4. Le calcul de la pente nous donne une valeur de la constante de vitesse k de $2,38 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $3,53 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $1,89 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour les catalyseurs Au-PVA/Ce, Au-PVA/50CeZr et Au-PVA/20CeAl respectivement.

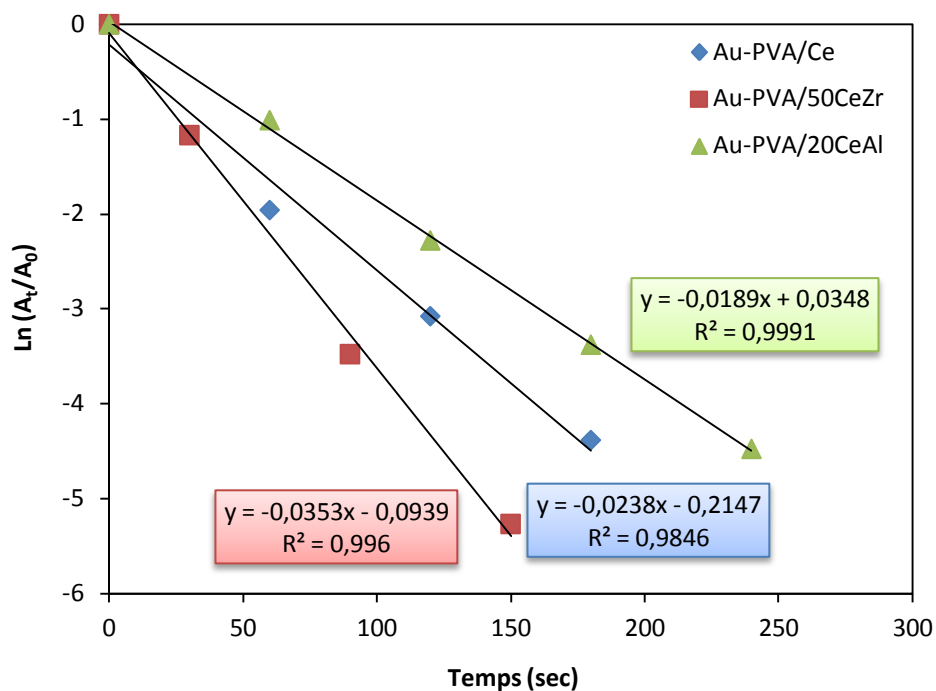


Figure IV.15: Les tracés de $\ln(A_t/A_0)$ en fonction du temps pour les catalyseurs Au-PVA/Ce, Au-PVA/50CeZr et Au-PVA/20CeAl.

Tableau IV.4: Résultats de temps final de réaction et de la constante de vitesse des catalyseurs Au-PVA/Ce, Au-PVA/50CeZr et Au-PVA/20CeAl.

| Catalyseurs | Temps de disparition complète du 4-NP (t_f) (min) | Constante de vitesse (s^{-1}) |
|---------------|---|-----------------------------------|
| Au-PVA/Ce | 3 min | $2,38 \cdot 10^{-2}$ |
| Au-PVA/50CeZr | 2,5 min | $3,53 \cdot 10^{-2}$ |
| Au-PVA/20CeAl | 4 min | $1,89 \cdot 10^{-2}$ |

1.3.2. Effet de la variation de la température de réaction et calcul de l'énergie d'activation

Nous avons également effectué une série d'expérience à différentes températures de réaction dans le domaine 4 - 22°C sur ce système catalytique.

Le tableau IV.5 résume les résultats catalytiques de réduction du 4-NP à différentes températures de réaction :

Tableau IV.5: Réduction du 4-NP sur Au-PVA/support, à différentes températures de réactions.

| Echantillon | Au-PVA/Ce | | | Au-PVA/50CeZr | | | Au-PVA/20CeAl | | |
|--|-----------|------|------|---------------|------|------|---------------|-----|------|
| T RXN (°C) | 4 | 11 | 22 | 4 | 11 | 22 | 4 | 11 | 22 |
| t _r (min) | 6 | 4,5 | 3 | 3 | 3 | 2,5 | 7,5 | 4,5 | 4 |
| K de vitesse (s ⁻¹) . 10 ⁻² | 1,41 | 1,65 | 2,38 | 2,44 | 3,04 | 3,53 | 0,86 | 1,7 | 1,89 |

Les valeurs d'activités pour les catalyseurs **Au-PVA/Ce** et **Au-PVA/20CeAl** sont plus difficiles à aligner sur la droite d'Arrhenius pour une estimation correcte d'énergie d'activation, à cause d'une valeur, sans doute erronée. Par contre, une bonne relation linéaire entre $\ln(k)$ et $1/T$ avec un coefficient de corrélation de plus de 0,98 est observée pour le catalyseur Au-PVA/50CeZr, la valeur de la pente nous donne une énergie d'activation de 11 KJ/mol. Cette valeur d'énergie d'activation est comparable à celle obtenue sur le système du Au-Mt/support.

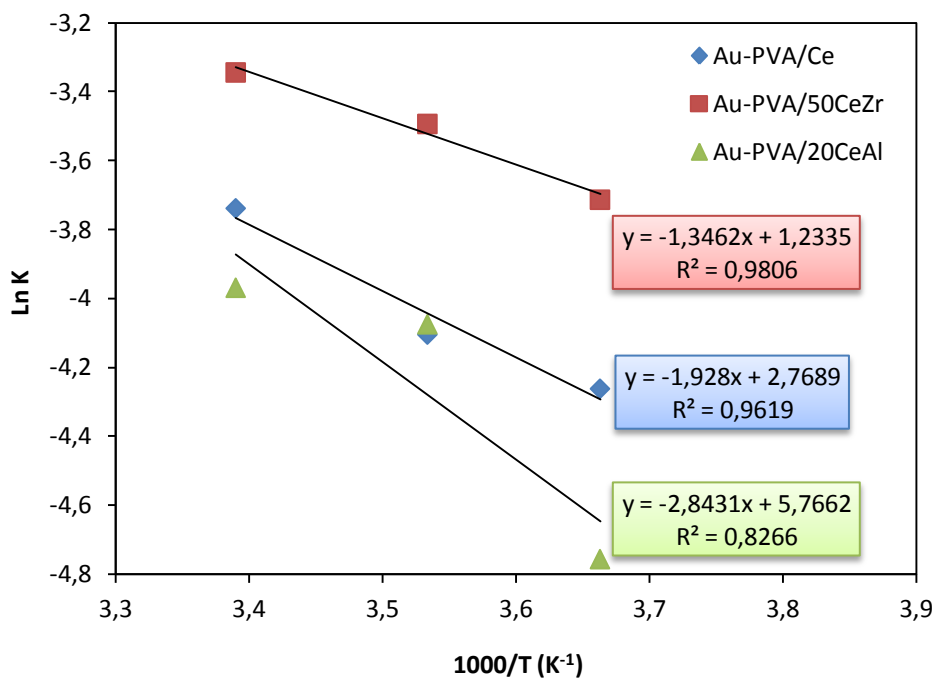


Figure IV.16: Tracé d'Arrhenius pour la réduction du p-NP sur les catalyseurs Au-PVA/Ce, Au-PVA/50CeZr et Au-PVA/20CeAl.

1.3.3. Effets de cycles successifs, réduction-réaction

Nous avons évalué également la stabilité du catalyseur Au-PVA/50CeZr après plusieurs cycles catalytiques. Nous avons calculé la conversion obtenue à chaque cycle après 2.5min c'est-à-dire le temps qui correspond à 100% de conversion au premier cycle, l'évolution de la conversion en fonction du nombre de cycle est représentée dans la figure IV.17.

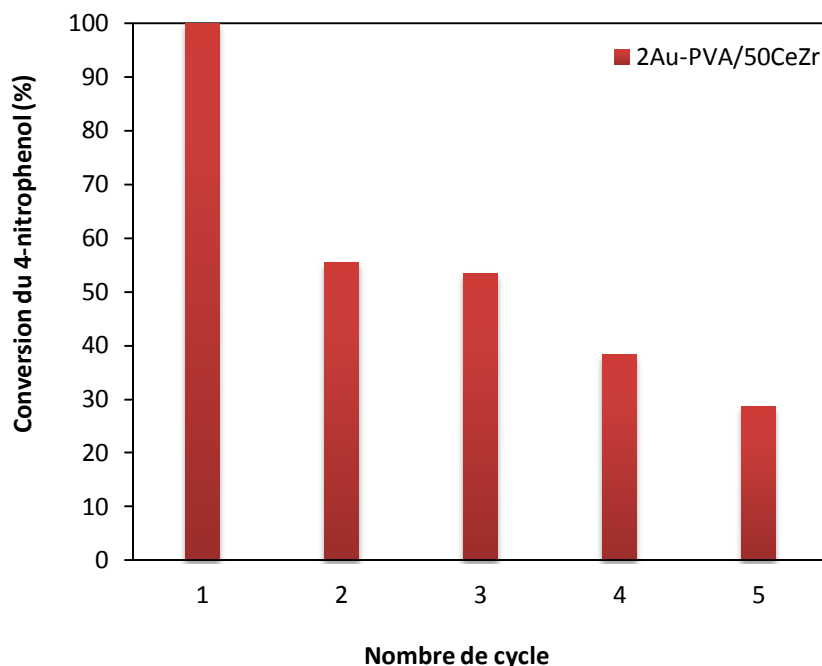


Figure IV.17: Evolution de la conversion en fonction de nombre de cycle sur le catalyseur Au-PVA/50CeZr.

Une désactivation importante sur ce catalyseur est observée dès le 2^{ème} cycle, et plus prononcée par la suite, la conversion atteint, après le 5^{ème} cycle, seulement 28% après 2,5min de réaction (temps équivalent à une réduction complète pour le premier cycle).

1.3.4. Résumé des principaux résultats catalytiques

Une valeur de constante de vitesse d'ordre comparable est obtenue sur les catalyseurs Au-Mt/Ce et Au-Mt/50CeZr. Par contre une légère perte d'activité est observée sur le catalyseur Au-Mt/20CeAl. Nous observons que les valeurs de constante de vitesse sont du même ordre que celles obtenues sur les catalyseurs à base de la Mt et surtout pour les catalyseurs à base de AuNPs supportées sur cérine ou cérine-zircone.

Le test de stabilité et reproductibilité montre une importante désactivation et ceci dès le 2^{ème} cycle, avec une conversion de 28% seulement obtenue après le 5^{ème} cycle.

1.3.5. Corrélations propriétés catalytiques, caractérisations

L'activité catalytique obtenue sur ce système à base du PVA comme agent stabilisateur, qui est d'ordre comparable que celle obtenue sur le système à base de la Mt, confirme que le type d'agent stabilisateur n'a aucun effet sur la performance catalytique. Mais, le test de désactivation sur ce système à confirmé que ce type de catalyseurs a une durée de vie très courte par rapport au système à base de la Mt.

Nous attribuons la diminution d'activité dans le catalyseur Au-PVA/20CeAl par rapport aux deux autres catalyseurs à base de cérine ou cérine-zircone, à l'augmentation de la taille de particule sur ce catalyseur observée par DRX et MET.

1.4. Discussion et conclusion générale sur la réaction du 4-NP réduction

Globalement une grande performance catalytique est observée sur les catalyseurs à base de AuNPs supportées en présence d'oxydes à base de la cérine. En effet, les AuNPs seules, sans présence de support sont actives dans la réduction du 4-NP mais de façon beaucoup moins efficace que les catalyseurs à base d'AuNPs supportées.

D'autre part, les grandes tendances observées dans la réactivité des catalyseurs Au-Mt/support se retrouvent pour les catalyseurs Au-PVA/support et en particulier la supériorité des catalyseurs à base de cérine et cérine-zircone par rapport aux cérine-alumine. Les catalyseurs Au-Mt/support sont cependant plus performants, et plus stables.

Aussi, l'étude de réactivité sur le catalyseur typique Au/Ce, préparé sans présence d'agent stabilisateur, a montré une performance catalytique moins importante par rapport aux Au-Mt/support, que nous avons attribué à la formation de plus grosses particules.

Cependant pour une comparaison plus correcte des activités des différents systèmes catalytiques ainsi pour justifier nos explications, il faut faire abstraction de la différence des contenus en or réel dans les différents catalyseurs. Pour cela, nous avons calculé des constantes de vitesse spécifique exprimée en s^{-1} par mmole d'Au utilisé dans la réduction du 4-nitrophénol $K(s^{-1} \cdot mmol Au^{-1})$. Cette constante de vitesse spécifique est un paramètre très

significatif qui traduit l'activité réelle des catalyseurs. En plus c'est le paramètre le plus utilisé dans la littérature pour exprimer l'activité des catalyseurs dans la réduction du 4-NP. Ces calculs sont reportés dans le tableau IV.6 et illustré sur la figure IV.18.

Tableau IV.6: *Activité des différents systèmes catalytiques dans la réduction du 4-NP.*

| | Taille Au (nm) | % Au (en poids) | m du catalyseur (mg) | m d' Au (mg) | nAu * 10 ⁻⁴ (mmol) | Kapp * 10 ⁻² (s ⁻¹) | K(s ⁻¹ . mmol. Au ⁻¹) |
|---------------|----------------|-----------------|----------------------|--------------|-------------------------------|--|--|
| Au/Ce | 5,6 | 2,39 | 10 | 0,23 | 12,13 | 1,41 | 11,6 |
| Au-Mt/Ce | 4 | 1,5 | 10 | 0,15 | 7,6 | 1,83 | 24,1 |
| Au-Mt/50CeZr | 5,1 | 1,2 | 10 | 0,12 | 6,09 | 2,65 | 43,5 |
| Au-Mt/20CeAl | 5,6 | 1 | 10 | 0,1 | 5,07 | 0,67 | 13,2 |
| Au-PVA/Ce | 3,9 | 1,6 | 10 | 0,16 | 8,12 | 2,38 | 29,3 |
| Au-PVA/50CeZr | 5,7 | 2,2 | 10 | 0,22 | 11,16 | 3,53 | 31,6 |
| Au-PVA/20CeAl | 5,7 | 1,7 | 10 | 0,17 | 8,63 | 1,89 | 21,9 |

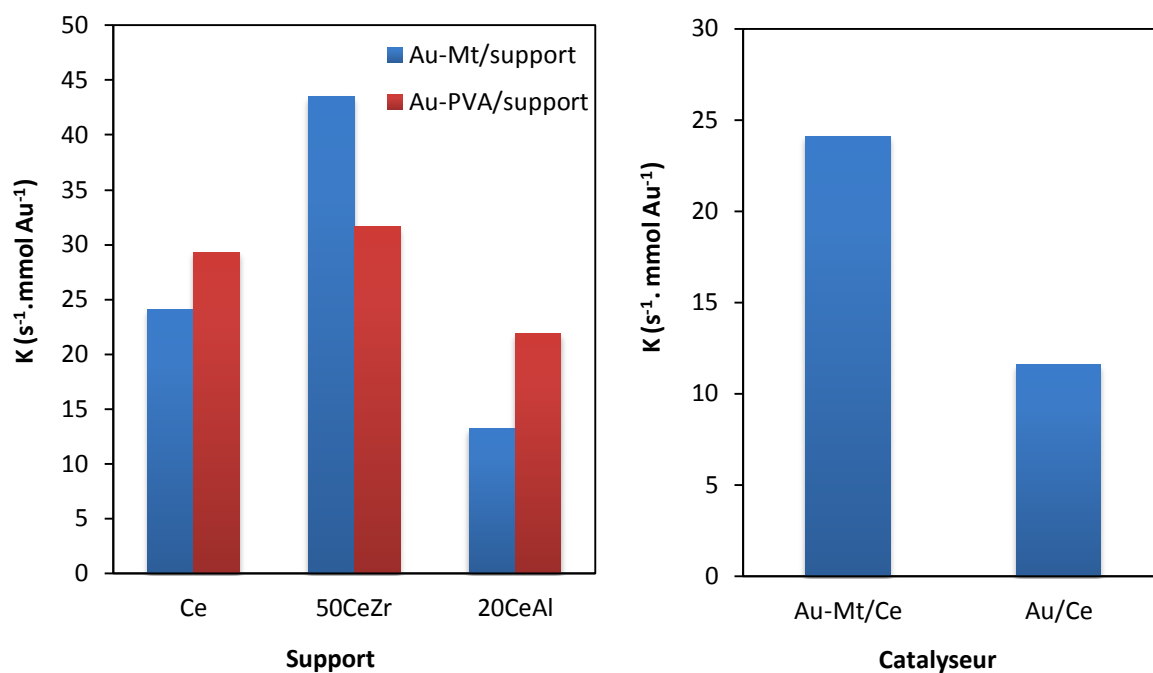


Figure IV.18: *Illustration de l'activité des catalyseurs dans la réduction du 4-nitrophénol.*

Nous remarquons dans le tableau que la valeur de cette constante est comprise entre 13-43 ($\text{s}^{-1} \cdot \text{mmol} \cdot \text{Au}^{-1}$) sur les systèmes **Au-Mt** et entre 21-31 ($\text{s}^{-1} \cdot \text{mmol} \cdot \text{Au}^{-1}$) sur les systèmes **Au-PVA**. **Ceci confirme la grande performance des deux systèmes préparés dans la réaction de réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol** car les meilleurs résultats donnés dans la littérature avec des conditions de travail semblable à celles utilisés pour testés nos catalyseurs, reportent une valeur de constante spécifique de 14 $\text{s}^{-1} \cdot \text{mmol} \cdot \text{Au}^{-1}$ [148] ou de 22 $\text{s}^{-1} \cdot \text{mmol} \cdot \text{Au}^{-1}$ [149].

D'autre part, la vitesse de réaction suit la même évolution, elle passe par un maximum pour les catalyseurs à base de 50CeZr et diminue sur les catalyseurs à base de 20CeAl, et cela est valable quelle que soit l'agent stabilisateur. La diminution de l'activité catalytique sur les catalyseurs à base de 20CeAl peut être mise en corrélation avec l'augmentation de taille de particules d'or sur ces catalyseurs observée par DRX et MET.

Aussi, les résultats montrent, une diminution de la vitesse de réaction sur le catalyseur à base d'or, préparé sans utilisation d'un agent stabilisateur, (Au/Ce) par rapport au catalyseur Au-Mt/Ce. Cette baisse en activité peut être corrélée au phénomène d'agglomération de particules d'or une fois formées suite à l'absence d'agent stabilisateur, en effet nous avons observé par DRX la taille de particules d'or augmente sur le catalyseur Au/Ce par rapport au catalyseur Au-Mt/Ce.

Du fait que les catalyseurs à base de AuNPs stabilisées par Mt et supportées sur oxydes (Au-Mt/support) ont donné de meilleurs résultats, il nous semble que la présence d'un support est nécessaire pour obtenir de très bonnes valeurs d'activité. Si nous examinons les résultats de test de désactivation, pour lesquels les échantillons à base de PVA ont montré une importante désactivation et dès le 2ème cycle contrairement aux ceux à base de la Mt, qui ont montré une grande stabilité, on peut constater que cette désactivation est peut-être causée par agglomération des particules d'or en absence d'agent stabilisateur éliminé dans l'étape de calcination et/ou à la présence de dépôt.

A partir de ces évolutions nous concluons que la taille de particules affecte les propriétés catalytiques des catalyseurs à base de AuNPs. En effet, la formation de particules d'or favorise la réactivité catalytique, cependant pour cela une petite taille de particules d'or

semble nécessaire d'où l'utilisation d'un agent stabilisateur. Aussi il est clair que la présence de support à un effet bénéfique sur l'activité catalytique. La question qu'on peut se poser est comment le support et la formation de petite taille de particules d'or favorise l'activité catalytique.

Pour l'effet bénéfique de la diminution de taille de particules d'or, on peut penser que lorsque la taille de particules diminue, le nombre de sites actifs (l'Au) augmente et ceci favorise l'adsorption des ions réactifs (4-nitrophénolate et BH_4^-) et facilite la réduction du 4-NP.

Shin et col. [149] ont reporté que la réduction du 4-NP est assurée par transfert d'électron du BH_4^- (donneur) au 4-nitrophénol (accepteur) sur la surface de nanoparticules métalliques. Ainsi, les nanoparticules d'or agissent comme un système relais d'électron entre le BH_4^- et 4-NP donc plus les particules seront petites, plus le nombre de sites actifs sera plus grand et plus la réaction sera rapide.

En ce qui concerne l'effet de support on propose qu'une éventuelle adsorption additionnelle du 4-nitrophénolate sur le support ou à l'interface métal-support augmente la vitesse de réaction de réduction du 4-NP, en effet une adsorption du 4-NP est facilitée sur un support partiellement chargé positivement.

En conclusion de cette partie on propose le schéma réactionnel suivant de la réaction de réduction du 4-NP sur nos catalyseurs à base de AuNPs supportées.

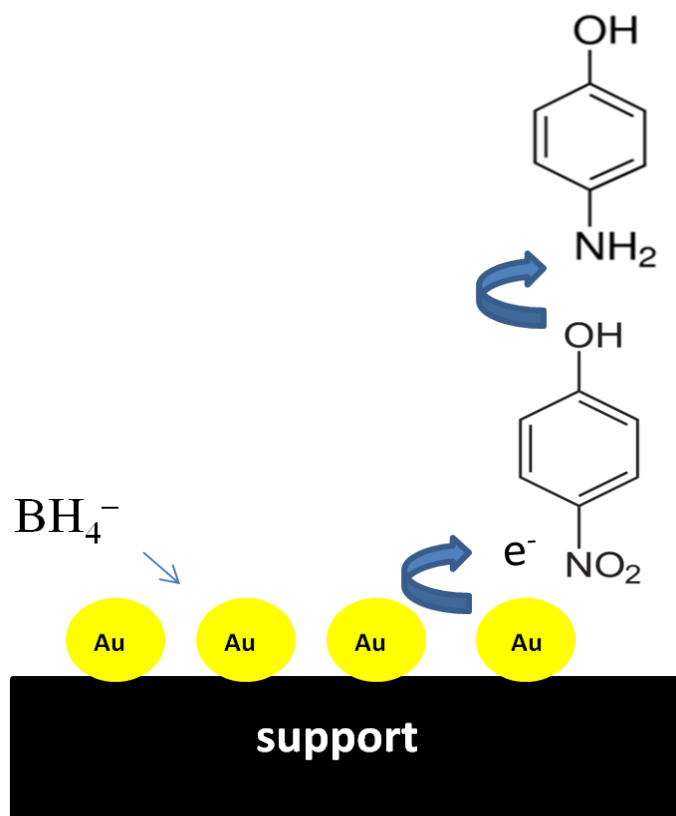


Figure IV.19: Mécanisme réactionnel de la réduction du 4-NP.

2. Oxydation du CO

Dans cette partie du chapitre, nous allons présenter les résultats de tests catalytiques des différents systèmes catalytiques dans la réaction d'oxydation complète du CO. Les tests catalytiques ont été répétés deux fois afin de s'assurer de la reproductibilité des expériences. L'activité des catalyseurs est exprimée en T_{100} (température pour laquelle on obtient 100 % de conversion du CO en CO₂ ou en conversion à la température la plus basse à partir de laquelle on a débuté les tests catalytiques, 50°C).

Avant de tester la réactivité des systèmes catalytiques à base de AuNPs supportées, nous avons en premier testé le catalyseur 2Au-Mt1 dans l'oxydation du CO. **Les expériences ont montré que ce catalyseur n'acquiert pas la propriété d'oxyder le CO à des températures inférieures à 300°C.**

2.1. Evolution de la conversion du CO

L'évolution de la conversion du CO sur les catalyseurs Au-Mt/support et Au-PVA/support, en fonction de la température de réaction, est présentée dans la figure IV.20.

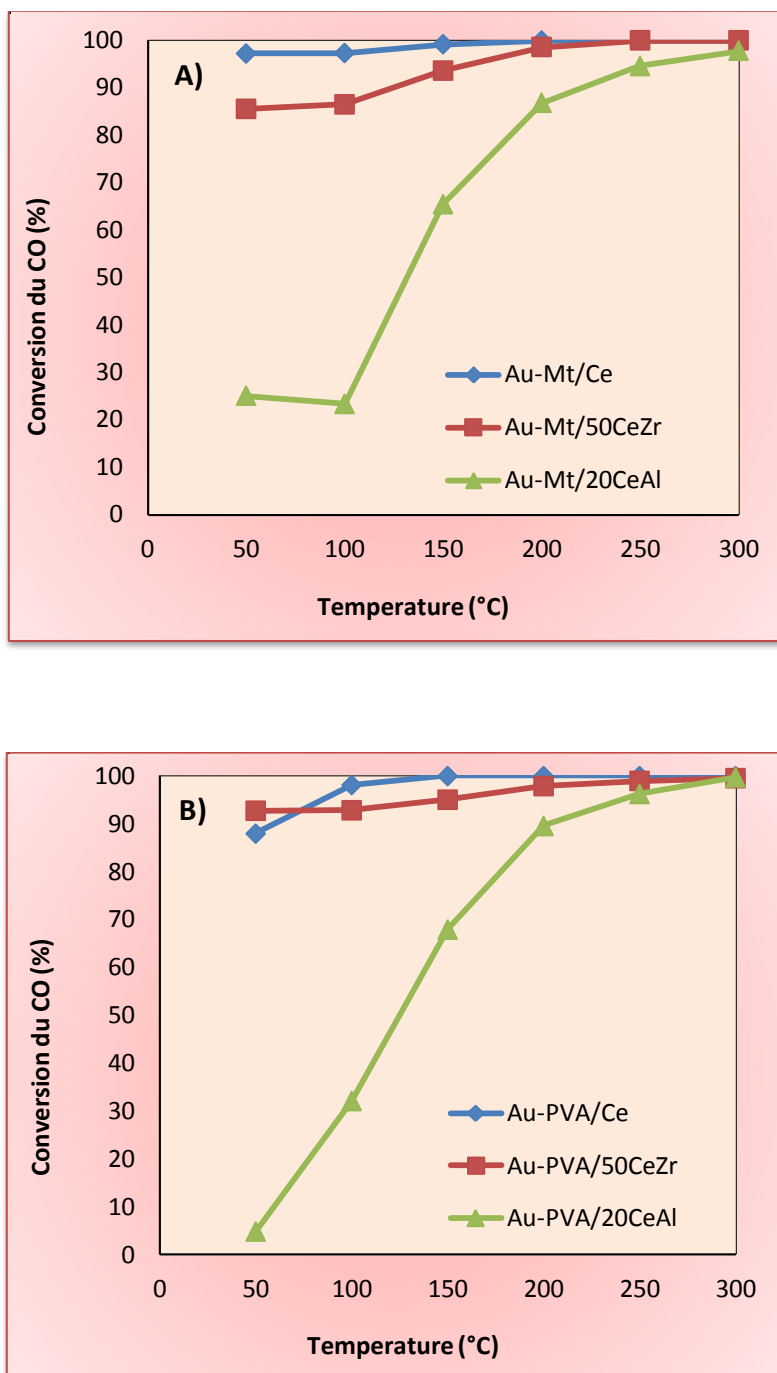


Figure IV.20: Evolution de la Conversion du CO (%) en fonction de la température de réaction sur avec Au-Mt/support, a) et Au-PVA/support, b).

Nous observons que la conversion augmente avec l'augmentation de température jusqu'à atteindre un maximum de 100% de conversion.

Les échantillons supportés sur Ce et 50CeZr montrent une activité supérieure par rapport à ceux supportés sur 20CeAl, avec une conversion presque complète à 50°C et ceci quel que soit l'agent stabilisant. Globalement une grande performance catalytique des catalyseurs à base de cérine ou cérine-zircone est observé et ceci pour les deux séries des systèmes catalytiques.

Pour une comparaison plus correcte des résultats en fonction de la nature d'agent stabilisateur et celle du support il faut faire soustraction de la différence dans le contenu en or dans les différents catalyseurs ainsi qu'une éventuelle différence dans la taille de particules d'or et donc dans la dispersion. Pour cela, nous avons calculé l'activité spécifique exprimée en mmoles de CO converti par gramme de catalyseur et par seconde, ainsi que la fréquence d'acte catalytique Turn Over frequency (TOF), définie comme le nombre de moles de CO converti par mole d'atome d'or en surface et par seconde. Toutes les valeurs ont été calculées à 50°C et résumés dans le tableau IV.7 et représentées dans la figure IV.21.

Tableau IV.7: *Activité spécifique des catalyseurs à 50°C.*

| Catalyseurs | r (mmolesCO _{conv.} g _{cat} ⁻¹ . s ⁻¹) | Dispersion | TOF s ⁻¹ * 10 ² |
|---------------|---|------------|---------------------------------------|
| Au-Mt/Ce | 0.69 | 0.32 | 41.3 |
| Au-PVA/Ce | 0.58 | 0.33 | 34.4 |
| Au-Mt/50CeZr | 0.77 | 0.26 | 58.5 |
| Au-PVA/50CeZr | 0.45 | 0.23 | 37.9 |
| Au-Mt/20CeAl | 0.13 | 0.23 | 10.5 |
| Au-PVA/20CeAl | 0.031 | 0.23 | 2.6 |

Nous observons que les mêmes tendances observées dans la variation de l'activité spécifique et celle du TOF en fonction du support dans les catalyseurs Au-Mt/support se retrouvent pour les catalyseurs Au-PVA/support et en particulier la supériorité des

échantillons à base de cérine et cérine-zircone par rapport aux cérine-alumine. Plus particulièrement l'activité est supérieure sur les catalyseurs à base de l'oxyde mixte 50CeZr et elle diminue selon l'ordre $\text{Au/Ce50Zr} > \text{Au/Ce} > \text{Au20CeAl}$.

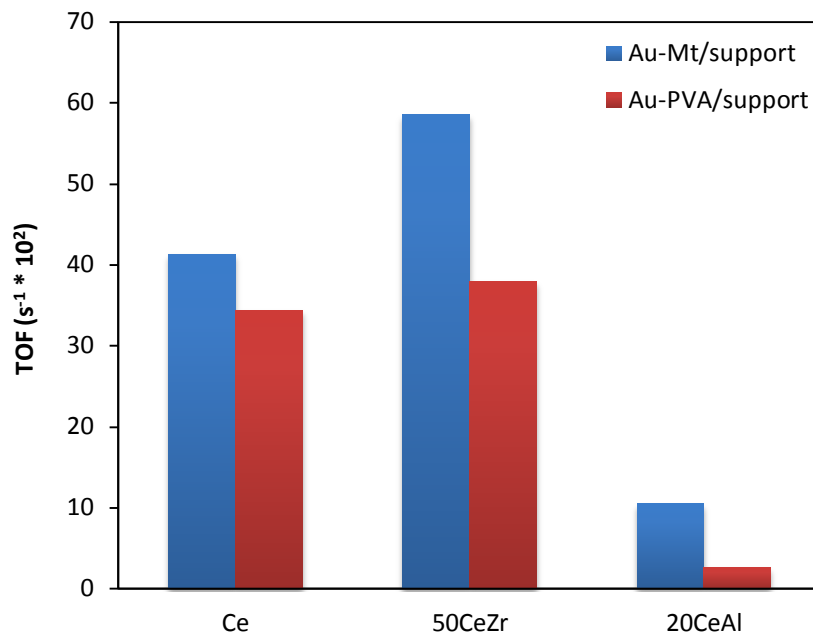


Figure IV.21: Illustration de l'activité des catalyseurs dans l'oxydation du CO.

Nous attribuons la plus grande activité des catalyseurs à base de cérine-zircone, à leur forte capacité à stocker de l'oxygène comme proposé par plusieurs chercheurs. En effet, le zirconium est connu pour son rôle intéressant pour améliorer les propriétés de la cérine étant donné sa capacité de stockage de l'oxygène [150,151].

Cependant, nous tenons à rappeler qu'une taille de particule d'or plus grande est obtenue sur les catalyseurs à base de 20CeAl. Ceci peut également affecter les propriétés catalytiques et une diminution supplémentaire sur ce type de catalyseur peut être observée.

D'autres part, les catalyseurs Au-Mt/support sont plus performants, ils donnent en définitif des catalyseurs plus actifs. Une cause probable pourrait être l'existence de certains résidus carbonés après la procédure de calcination diminuant l'activité spécifique de l'or pour les catalyseurs à base de AuNPs stabilisées par PVA.

2.1.1. Effet d'agent stabilisateur, la montmorillonite

Suite à la meilleure performance des catalyseurs à base de la Mt, nous avons testé des catalyseurs Au/oxyde préparés dans les mêmes conditions que ceux des catalyseurs Au-Mt/oxyde seulement, sans présence de la montmorillonite Mt.

Les résultats de test de l'oxydation totale de CO sont présentés dans la figure IV.22.

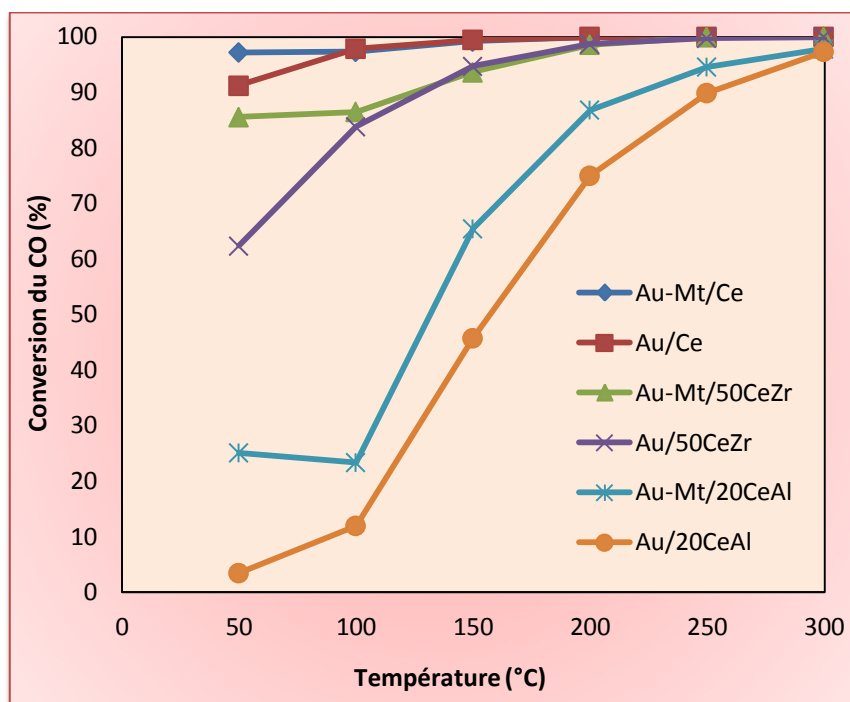


Figure IV.22: Conversion du CO des catalyseurs Au-Mt/oxyde seulement, sans présence de la montmorillonite Mt.

Nous observons, une nette diminution de la conversion du CO surtout à basse température tableau IV.8, sur ces systèmes catalytiques par rapport à ceux préparés en présence de l'agent stabilisateur Mt et ceci quel que soit le support utilisé. Ces résultats révèlent qu'une stabilisation des nanoparticules d'or est indispensable pour l'obtention des catalyseurs performants à l'or.

Tableau IV.8: Conversion de la réaction d'oxydation du CO, à T=50°C.

| Echantillon | Au/Ce | | | Au/50CeZr | | | Au/20CeAl | | |
|-----------------------|-------|----|-----|-----------|----|-----|-----------|----|-----|
| | - | Mt | PVA | - | Mt | PVA | - | Mt | PVA |
| Conversion à 50°C (%) | 91 | 97 | 87 | 62 | 85 | 92 | 3 | 25 | 4 |

En accord avec les résultats de la caractérisation sur les catalyseurs à base de AuNPs stabilisées les particules d'or sont plus petite que ceux non stabilisées, ceci confirme donc que pour l'obtention de meilleure performance catalytique dans l'oxydation de CO, une petite taille de particules d'or est plus favorable.

Globalement et en conclusion de cette étude de la réaction d'oxydation de CO, des résultats remarquables sont, en effet, obtenus sur les deux systèmes catalytiques Au-Mt/support et Au-PVA/support. Cependant, meilleurs performance catalytique est obtenue sur Au-Mt/support. La formation d'une faible taille de particules d'or et l'utilisation d'un support réductible joue un rôle bénéfique sur l'oxydation complète du CO en CO₂. Ces résultats présentent un grand intérêt pour une application de ces systèmes dans d'autres réactions d'oxydation.

3. Oxydation du glucose

L'oxydation du glucose en acide gluconique est une réaction très importante qui permet l'utilisation d'un produit issu d'une source renouvelable, la biomasse, pour la production d'un composé plateforme.

La réaction d'oxydation du glucose a été réalisée dans un réacteur fermé type Schlenck à la pression atmosphérique

3.1. Conditions opératoires

Les tests catalytiques ont été effectués en phase liquide à une température comprise entre 80° et 120°C.

- Le rapport molaire est de Glucose/Au = 100.
- Un flux d'oxygène de 20 ml/min.

La réaction a été suivie par chromatographie HPLC.

Toutes les valeurs données dans les tableaux ou présenté dans les figures concernant la conversion, la sélectivité et le rendement sont calculées à partir des formules données dans le chapitre II.

Contrairement à une réaction en phase gazeuse (oxydation du CO) où l'oxydant est renouvelé en permanence, l'oxydation en phase liquide (oxydation du glucose) dépend de la concentration en oxygène dissous dans le milieu, plus influencée par la pression que par la température. Des pressions partielles plus élevées et des températures plus basses favorisent la conversion complète du glucose. Afin d'observer et d'évaluer un effet réel de l'agent stabilisant et de la nature du support, nous avons décidé de réduire la conversion en utilisant des températures et une pression atmosphérique supérieures.

3.2. Catalyseur Au-Mt/oxyde

Nous avons en premier testé le catalyseur Au-Mt/Ce dans l'oxydation du glucose à une température comprise entre 80-120°C. L'évolution de la conversion sur ce catalyseur en fonction de la température de réaction est représentée dans la figure IV.23.

La conversion est de l'ordre de 75% à 80°C, l'augmentation de la température à 100 ou 120°C, n'affecte pas beaucoup la valeur de conversion.

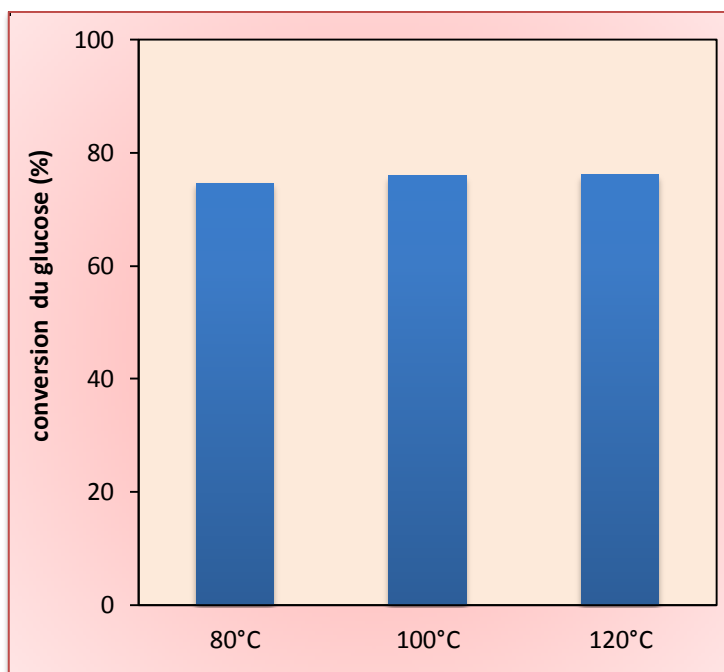


Figure IV.23: Conversion du glucose (%) en fonction de la température sur le catalyseur Au-Mt/Ce (600 tr/min, 18 h).

La variation du rendement en différents produits de réaction en fonction de la température est reportée dans la figure IV.24. Le rendement en acide gluconique atteint 63% à 80°C et une valeur maximale de 73%, à 100°C, qui diminue pour une température plus haute (120°C). Une augmentation de la température favorise la formation d'acide lactique et défavorise la réaction glucose-fructose. Le meilleur résultat en rendement en acide gluconique est obtenu à 100°C.

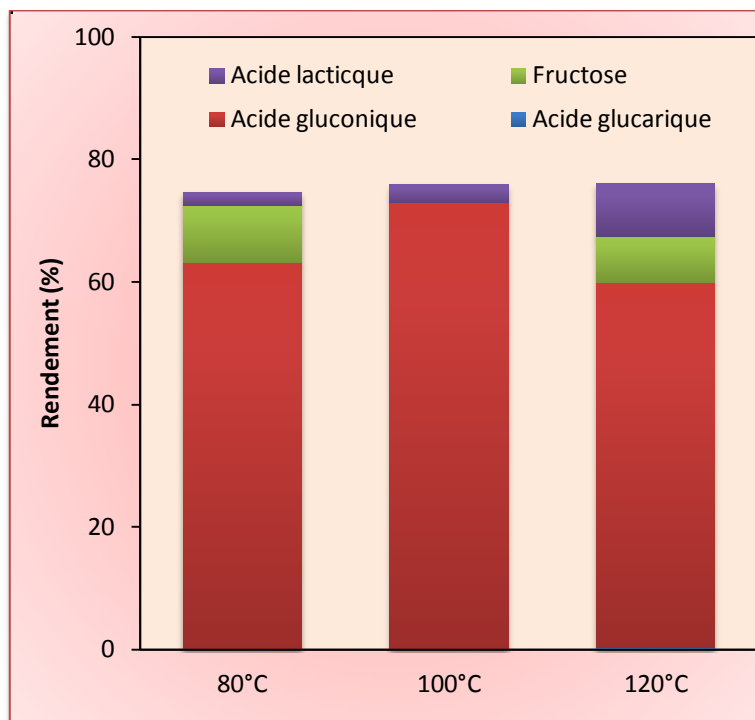


Figure IV.24: Rendement des différents produits (%) en fonction de la température de réaction sur Au-Mt/Ce (600 tr/min, 18 h).

A la température de réaction de 120°C nous observons une grande évaluation de la sélectivité en différents produits, pour cela nous avons décidé de choisir cette température de réaction pour la suite de notre étude.

La conversion du glucose et le rendement en différents produit après 18 h de réaction sur les catalyseurs Au-Mt/support est représentée dans la figure IV.25 a et b respectivement

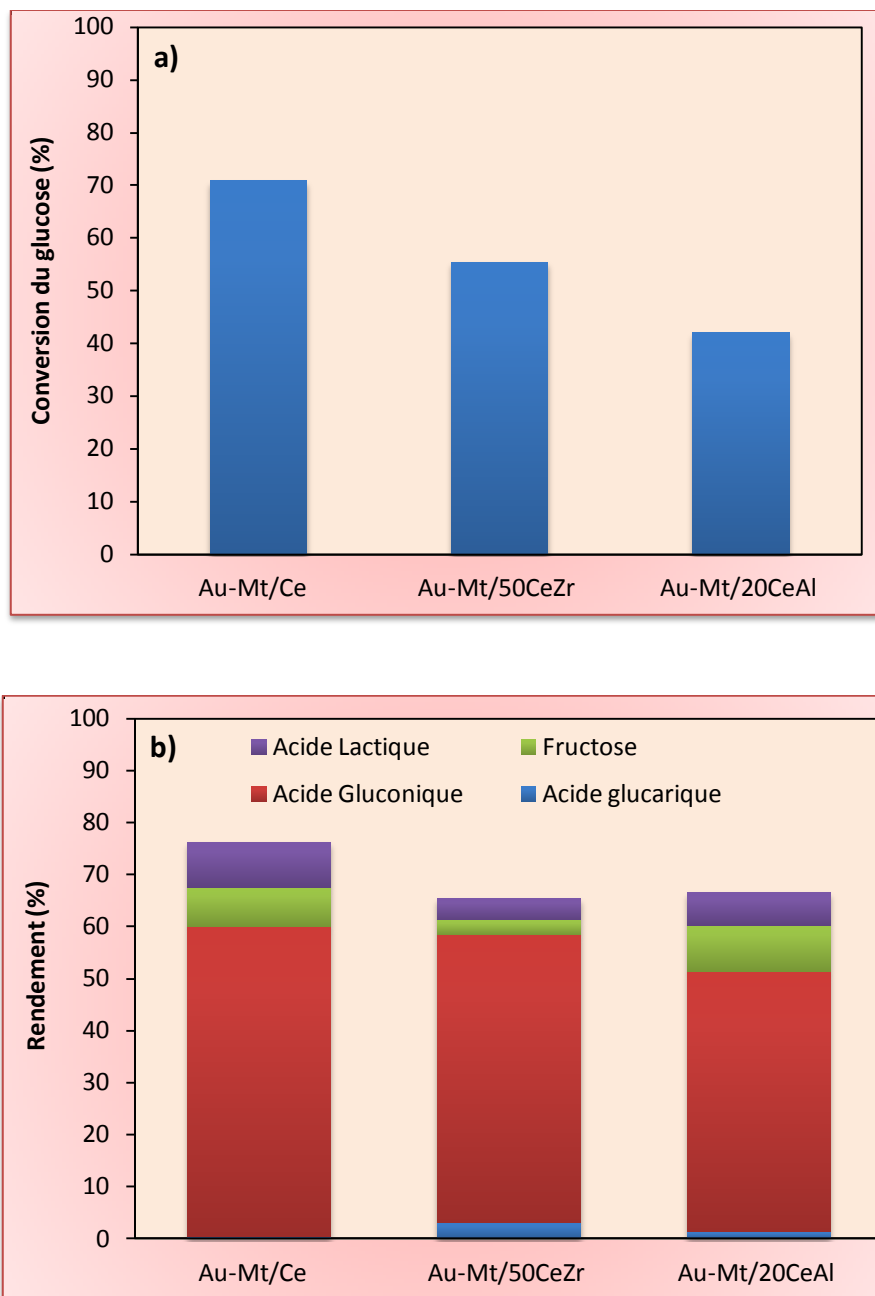


Figure IV.25: Effet du support sur la conversion du glucose (A) et les rendements en produit (B).

La conversion atteint 73% sur Au-Mt/Ce, cependant elle diminue à 65% sur Au-Mt/50CeZr et reste presque constante (68%) sur Au-Mt/20CeAl.

Aussi la sélectivité en acide gluconique atteint un maximum sur Au-Mt/Ce, elle diminue sur Au-Mt/50CeZr et diminue encore plus sur le catalyseur Au-Mt/20CeAl. La sélectivité en acide gluconique diminue au profit du fructose et/ou d'acide glucarique.

3.2.1. Effet d'agent stabilisateur, la Mt

Afin de distinguer l'effet de la Mt sur les propriétés catalytique des systèmes Au-Mt/support, nous avons testé tout les Au/support préparés dans les mêmes conditions que Au-Mt/support. Les résultats de conversions sur ces catalyseurs sont comparés à ceux obtenus sur Au-Mt/support, figure IV.26.

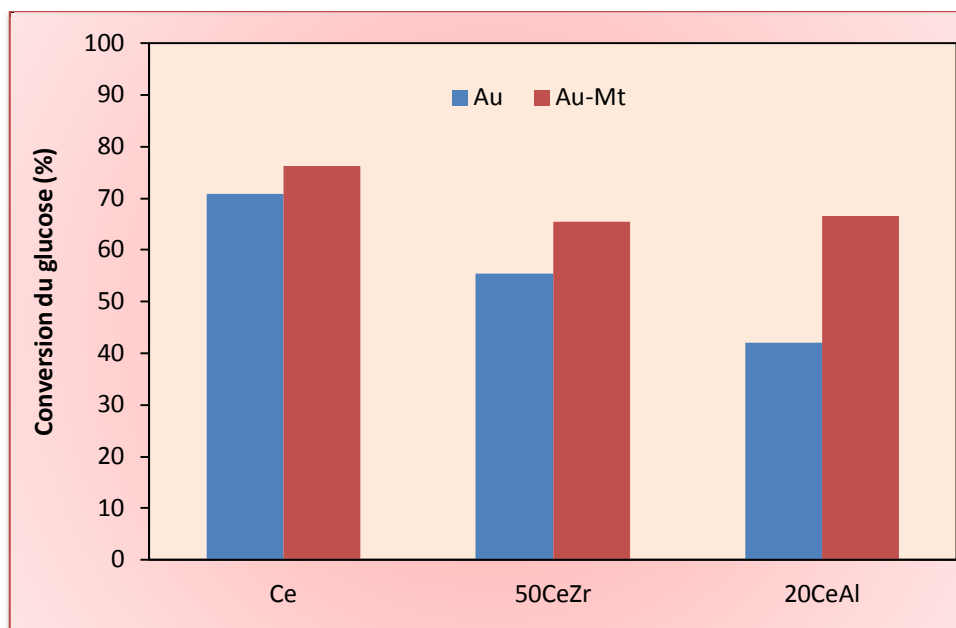


Figure IV.26: Comparaison entre les systèmes Au/support et Au-Mt/support dans l'oxydation du glucose.

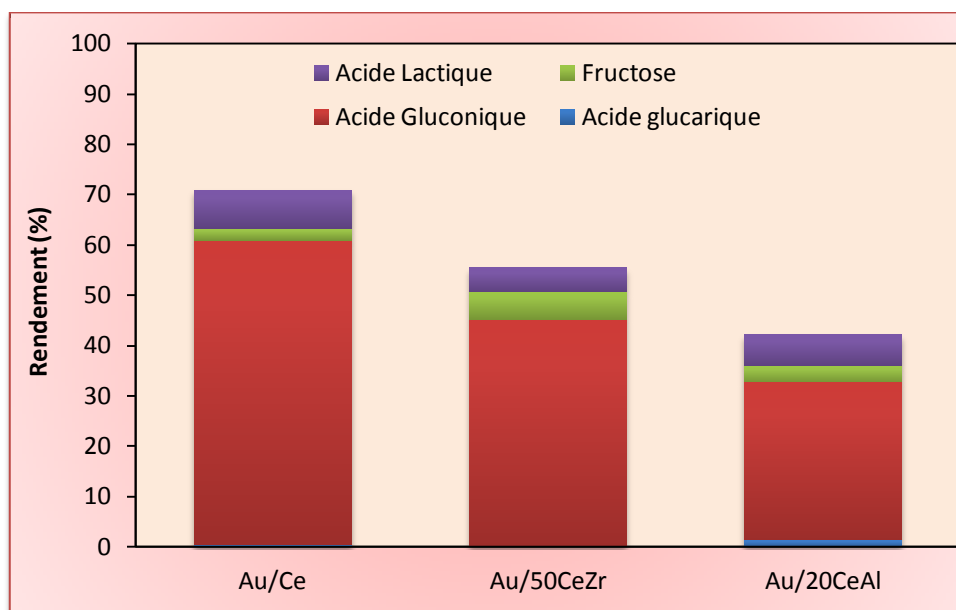


Figure IV.27: Rendement en différents produits (%) en fonction du support sur Au/support (600 tr/min, 18 h).

Nous remarquons que quel que soit le type du support une conversion plus grande est obtenue sur les catalyseurs à base de AuNPS stabilisées par Mt par rapport aux catalyseurs Au/support.

L'évolution du rendement en différents produits est représentée dans la figure IV.27. Nous observons la même évolution du rendement en fonction du support que celle observée sur les catalyseurs Au-Mt/support avec meilleur rendement obtenu sur Au/Ce.

Les valeurs de conversion, de sélectivité et du rendement en différents produits obtenues sur les différents catalyseurs sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau IV.9: Résumé des résultats de conversion, sélectivité et rendement des systèmes Au/support et Au-Mt/support.

| Catalyseurs | | Au/Ce | Au-Mt/Ce | Au/50CeZr | Au-Mt/50CeZr | Au/20CeAl | Au-Mt/20CeAl |
|--------------------|------------------|-------|----------|-----------|--------------|-----------|--------------|
| Conversion | | 70 | 76 | 55 | 65 | 42 | 66 |
| Sélectivité | Acide Glucarique | 0.3 | 0.4 | 0 | 4.6 | 1.3 | 2.1 |
| | Acide Gluconique | 60.5 | 78.2 | 45.1 | 84.6 | 31.4 | 75 |
| | Fructose | 2.4 | 9.7 | 5.4 | 4.3 | 3.2 | 13.3 |
| | Acide Lactique | 7.5 | 11.4 | 4.7 | 6.3 | 6.1 | 9.4 |
| Rendement | Acide Glucarique | 0.3 | 0.3 | 0 | 3 | 1.3 | 1 |
| | Acide Gluconique | 60.5 | 59 | 45.1 | 55 | 31.4 | 49 |
| | Fructose | 2.4 | 7 | 5.4 | 2 | 3.2 | 8 |
| | Acide Lactique | 7.5 | 8 | 4.7 | 4 | 6.1 | 6 |

Globalement des résultats importants d'oxydation du glucose sur les catalyseurs Au-Mt/support sont observés, avec meilleur résultats en rendement en acide gluconique obtenu sur Au-Mt/Ce. Aussi, les résultats ont confirmé, comme pour la réaction d'oxydation du CO,

que l'utilisation de la Mt comme agent stabilisateur à un effet bénéfique sur la réaction catalytique, due probablement à la diminution de la taille de particules avec l'utilisation de l'agent stabilisateur.

3.3. Système catalytique Au-PVA/support

La conversion du glucose et le rendement en différents produit après 18 h de réaction sur les catalyseurs Au-PVA/support est représentée dans la figure IV.28 a et b respectivement.

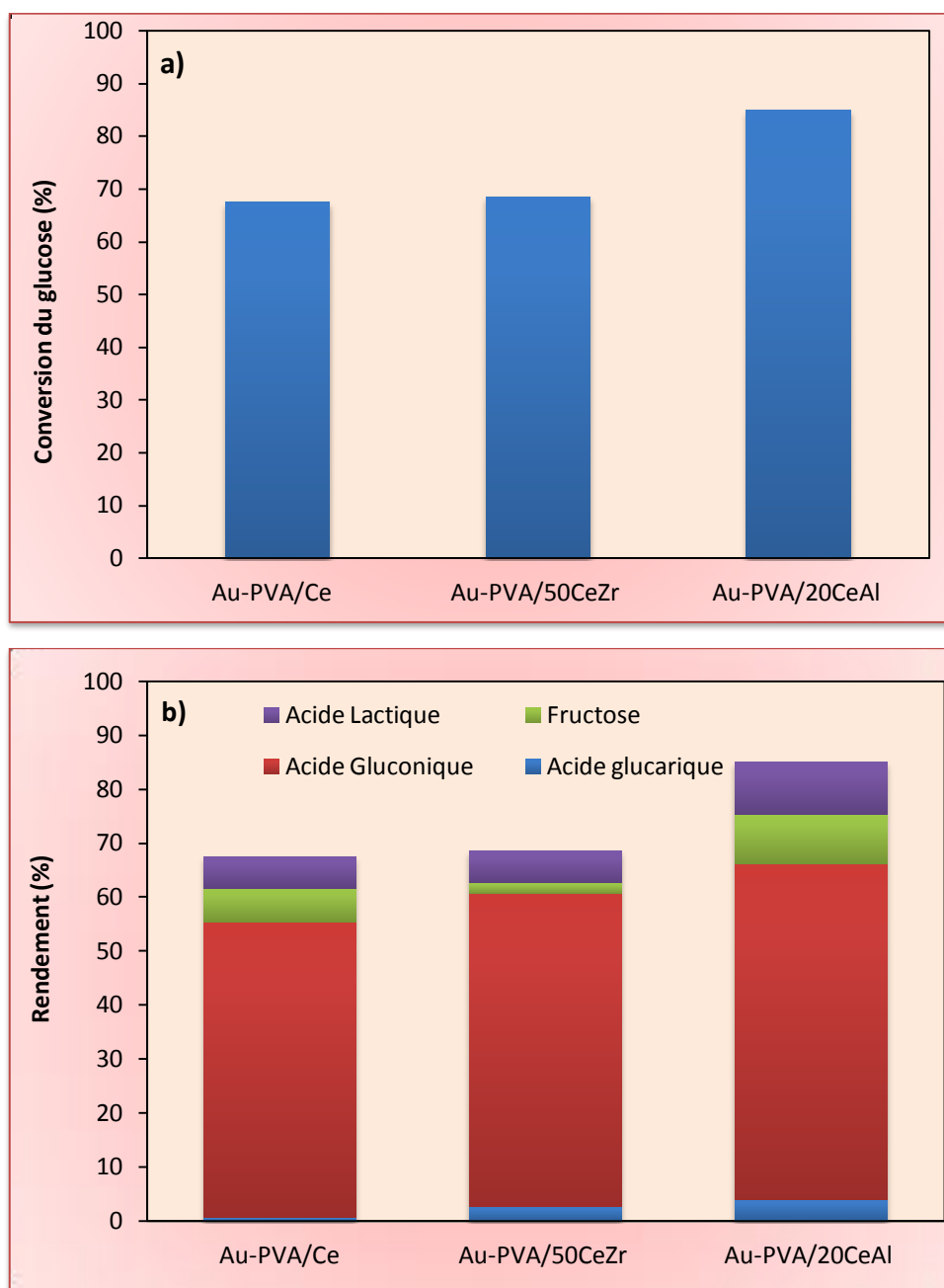


Figure IV.28: Effet du support sur la conversion du glucose (A) et rendements en produit (B) pour les systèmes Au-PVA/support.

Les résultats de conversion de sélectivité et du rendement sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau IV.10: Résumé des résultats de conversion, sélectivité et rendement des systèmes Au-PVA/support.

| Catalyseurs | | Au-PVA/Ce | Au-PVA/50CeZr | Au-PVA/20CeAl |
|------------------------|------------------|-----------|---------------|---------------|
| Conversion (%) | | 67 | 68 | 85 |
| Sélectivité (%) | Acide Glucarique | 0.9 | 3.8 | 4.6 |
| | Acide Gluconique | 81.2 | 84.7 | 73.2 |
| | Fructose | 9.1 | 2.8 | 10.6 |
| | Acide Lactique | 8.7 | 8.5 | 11.4 |
| Rendement (%) | Acide Glucarique | 0.6 | 2.6 | 3.9 |
| | Acide Gluconique | 54.8 | 58 | 62.2 |
| | Fructose | 6.1 | 1.9 | 9 |
| | Acide Lactique | 5.8 | 5.8 | 9.7 |

La conversion du glucose sur ce système évolue, en fonction du support, d'une manière complètement différente que l'évolution observée sur le système Au-Mt/support. La conversion du glucose augmente selon cet ordre Au-PVA/Ce < Au-PVA/50CeZr < Au-PVA/20CeAl.

En ce qui concerne le rendement en acide gluconique, les résultats montrent qu'un rendement de 55% est obtenu sur le catalyseur Au-PVA/Ce qui ne change pas beaucoup pour Au-PVA/50CeZr et il augmente sur Au-PVA/20CeAl pour atteindre un maximum de l'ordre de 62%.

Si on examine les résultats du rendement et de conversion sur les deux systèmes catalytiques Au-Mt/support et Au-PVA/support, nous observons qu'il n'y a pas une relation directe avec la nature du support. En conséquences, et pour une comparaison plus juste et

fiable des performances catalytiques sur différents systèmes catalytiques et pour faire soustraction de toute différence en taille de particules et en contenu en or dans les différents catalyseurs, nous avons calculé le TOF (mole de glucose converti par mole de sites d'Or exposés (moles Au * dispersion) par unité du temps.

3.4. Etude comparatives entre les systèmes Au-Mt/support et Au-PVA/support

Les valeurs de TOF obtenu sur chaque catalyseur sont représentées dans la figure IV.29 et reportées dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11: TOF des catalyseurs et dispersion des particules d'or pour la réaction d'oxydation du glucose.

| Catalyseurs | Dispersion | TOF * 10 ³ s ⁻¹ |
|---------------|------------|---------------------------------------|
| Au-Mt/Ce | 0.32 | 4.7 |
| Au-PVA/Ce | 0.33 | 3.8 |
| Au-Mt/50CeZr | 0.26 | 6.3 |
| Au-PVA/50CeZr | 0.23 | 3.9 |
| Au-Mt/20CeAl | 0.23 | 8.5 |
| Au-PVA/20CeAl | 0.23 | 6.5 |

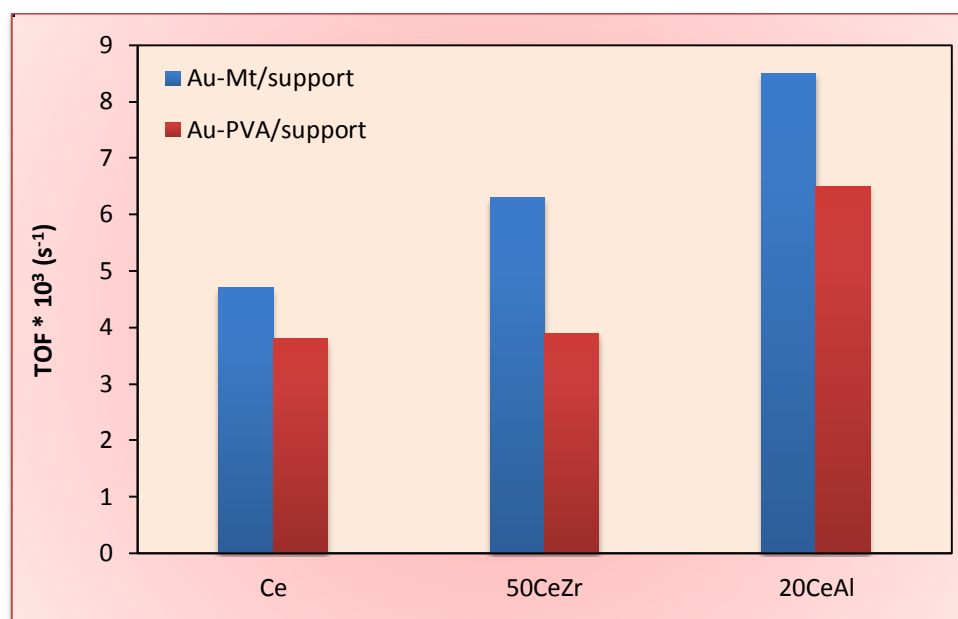


Figure IV.29: Illustration de l'activité des catalyseurs dans l'oxydation du glucose.

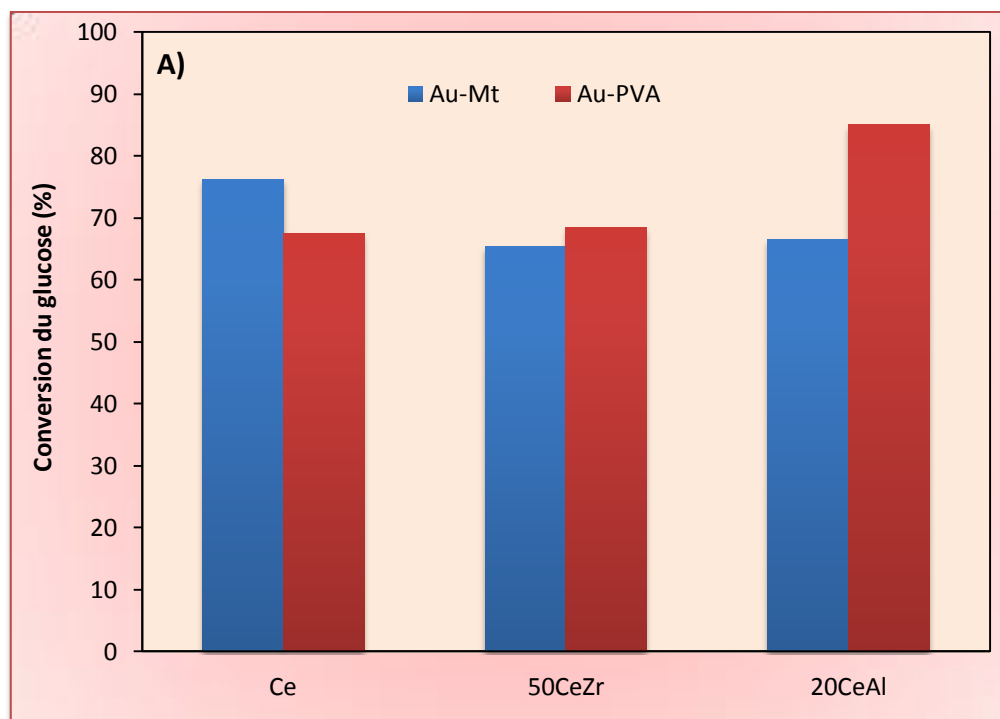
Nous observons que les catalyseurs à base de AuNPs stabilisées par PVA sont moins actifs que les matériaux stabilisés par Mt et ceci est vrai quel que soit le type de support. En plus les valeurs de TOF obtenus sur le système Au-Mt/support, préparés par méthode colloïdale, sont beaucoup plus hauts par rapport à celles obtenues sur des catalyseurs similaires Au/support préparés par d'autre méthode en utilisant les mêmes supports [152]. Ceci confirme la fiabilité de notre méthode de préparation pour ce type de réaction.

D'autre part, l'activité dépend fortement du type de support, elle diminue selon l'ordre 20 CeAl > 50 CeZr > Ce.

3.5. Tests catalytique en milieu alcalin

Nous avons étudié la réactivité de nos catalyseurs dans un milieu alcalin et les résultats sont représentés dans la figure IV.30.

L'ajout d'une base à un effet bénéfique sur la conversion du glucose, par contre modifie la sélectivité quelle que soit le catalyseur utilisé. En effet, bien que bénéfique pour la conversion, l'addition d'une base entraîne une diminution du rendement en acide gluconique en faveur de la formation de fructose, le même effet rapporté par Kooyman et col [153].



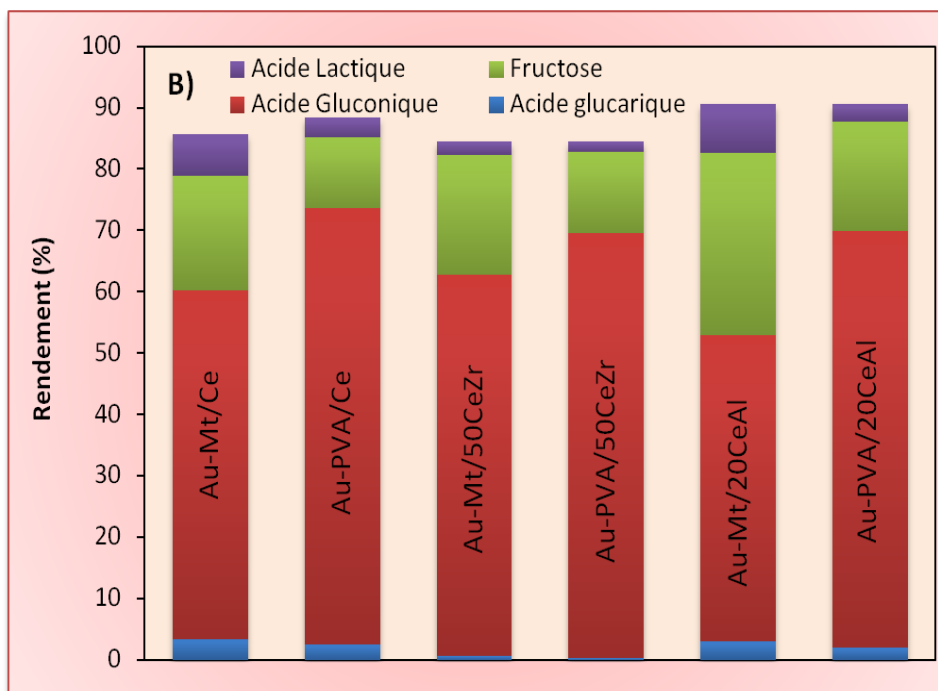


Figure IV.30: A) Conversion du glucose (%) en présence de NaOH (600 tr/min, 18h) B) Rendement (%).

3.6. Test de reproductibilité Effets de cycles successifs

Afin de tester la stabilité et la reproductibilité de nos systèmes après un cycle catalytique nous avons étudié le Au-Mt/Ce, à titre d'exemple, après plusieurs cycles de réaction effectués dans les mêmes conditions de travail. Entre les cycles, le catalyseur est récupéré par centrifugation, lavés à l'eau et séchés pendant une nuit avant réutilisation.

L'évolution de la conversion en fonction du nombre de cycle est représentée dans la figure suivante :

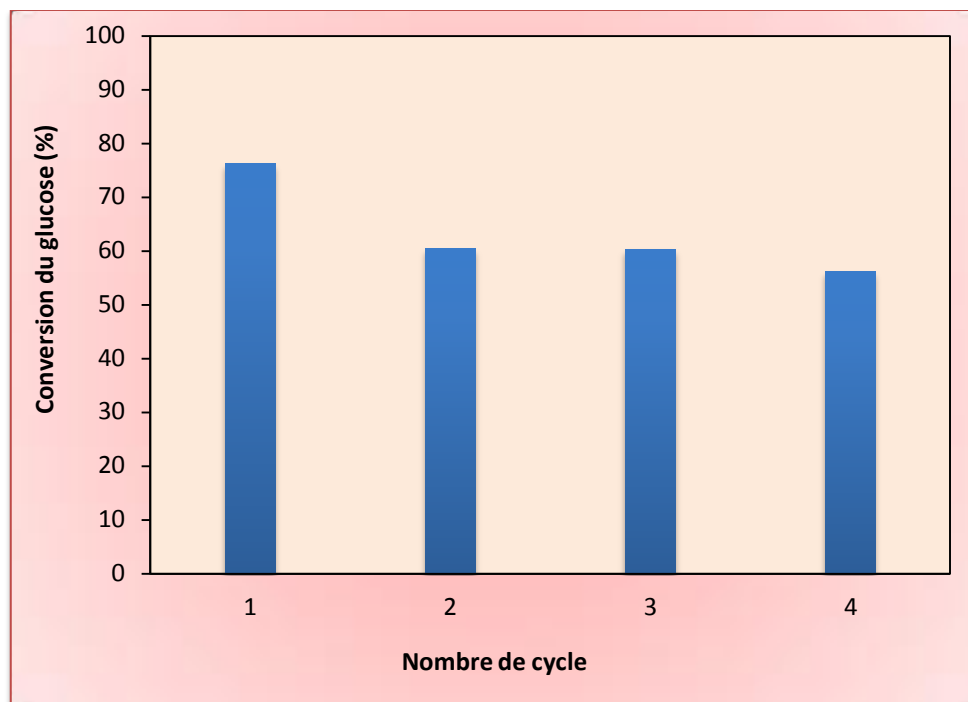


Figure IV.31: Evolution de la conversion du glucose en fonction du nombre de cycle sur Au-Mt/Ce.

Globalement nous observons une stabilité importante du catalyseur au cours de quatre cycles, une diminution de l'activité initiale est observée après le premier cycle et reste constante par la suite. Afin de comprendre la baisse dans la conversion après un cycle de réaction nous avons mesuré la taille de particules d'or après réaction par MET et nous avons estimé une éventuelle perte en quantité d'or. Le résultat du MET a montré que la taille de particules d'or augmente à 6.8 nm. De plus, nous avons observé une perte importante en or après un cycle de réaction (environ 20%) du contenu initial qui reste constant pour les autres cycles. En conséquence, nous attribuons la désactivation observée après un cycle à la perte en or, en effet le même phénomène a été déjà observé [152].

3.7. Résumé des principaux résultats et conclusion

Globalement d'intéressants résultats d'activité des deux systèmes catalytique dans l'oxydation du glucose sont obtenus, cependant une meilleure performance catalytique est obtenue sur les matériaux à base de AuNPs stabilisées par la Mt. Comme nous n'avons pas observé aucune variation de taille de particules d'or sur les deux systèmes préparés à partir de deux agents stabilisateurs différents, nous attribuons cette meilleure performance pour les

systèmes aux Mt, soit à l'influence bénéfique de la Mt sur les propriétés électronique de l'or et/ou au dépôt de carbones après calcination sur les catalyseur à base de PVA qui peut influencer négativement l'activité de l'or.

Aussi et contrairement à la réaction d'oxydation du CO, la conversion du glucose évolue en fonction du support dans cet ordre 20 CeAl > 50 CeZr > Ce et ceci quel que soit l'agent stabilisateur. Cette évolution en fonction du support peut être attribuée à la diminution de la force en acidité de support qui elle de même diminue dans l'ordre suivant, 20 CeAl > 50 CeZr > Ce.

3.8. Discussion générale et conclusion sur les réactions d'oxydations CO et glucose

Une activité remarquable des deux systèmes catalytiques, à base de nanoparticules d'or stabilisées par Mt ou PVA, est obtenue dans les deux réactions : l'oxydation du CO et du glucose. Cependant meilleure performance est obtenue sur les systèmes à base de la Mt. D'autre part, aucune différence dans la taille de particules d'or formées dans les deux systèmes, n'est observée. En conséquence, il nous semble évident que la Mt est plus fiable pour la stabilisation des AuNPs. Nous pensons que pour les systèmes au PVA qu'après l'étape de calcination, les particules d'or se recouvrent par des dépôts carbonés et en conséquence une baisse d'activité est obtenue. Aussi, l'utilisation de la Mt comme agent stabilisateur joue un rôle important, justement elle peut modifier les propriétés électroniques et/ou d'adsorption des réactifs sur les sites actifs.

Ainsi, nous avons observé une grande influence de la nature de support sur les performances des catalyseurs dans les deux réactions. L'utilisation d'un oxyde réductible semble nécessaire pour l'oxydation du CO, cependant c'est l'acidité de Lewis du support qui est le facteur clé pour obtenir meilleure performance dans l'oxydation du glucose.

CHAPITRE V

/////

*Discussion Générale
et Conclusion*

Conclusion

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un enjeu économique et technologique majeur pour les entreprises. De l'industrie pharmaceutique aux télécommunications, de l'aéronautique à la chimie, les champs d'application des nanotechnologies apparaissent chaque jour plus nombreux. En catalyse, les nanomatériaux sont déjà très largement développés d'abord pour l'industrie pétrolière ou pétrochimique, puis pour des applications catalytiques courantes (pots catalytiques, réactions d'hydrodésulfuration, d'hydrogénation et réaction d'oxydation des hydrocarbures).

Historiquement, les nanoparticules d'or (AuNPs) sont les nanoparticules qui ont lancé les nanotechnologies et spécialement après l'étude de Haruta et ses collaborateurs qui a montré la haute performance de nanoparticules d'or supportées dans la réaction d'oxydation de monoxyde de carbone (CO) à basse température.

Dans les dernières années beaucoup d'efforts ont été réalisés pour trouver un système catalytique à base de nanoparticules d'or de petite taille stable au cours du temps et bien dispersées sur le support et en plus performant dans des réactions catalytique du grand intérêt fondamentaux et industriels.

Dans ce contexte, les objectifs de ce travail de thèse sont orientés vers la synthèse de **catalyseurs à base de nanoparticules d'or supportées par dépôt colloïdal**, ainsi qu'à leur application dans le domaine de la catalyse hétérogène, notamment dans:

- 1) **l'oxydation de CO** qui attire l'attention de nombreux groupes de recherche à cause des applications industrielles dans le domaine de dépollution automobile.
- 2) **la réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol** qui est une réaction du plus grand intérêt dans le domaine de l'industrie plastique et biomédicale mais aussi cette réaction est largement utilisée comme réaction modèle pour tester la réactivité des catalyseurs à base de nanoparticules de métaux noble.

3) **l'oxydation du glucose en acide gluconique** ; réaction très importante elle permet l'utilisation d'un produit issu d'une source renouvelable la biomasse, pour la production d'un composé plateforme qui peut remplacer les produits issus de la pétrochimie.

Cette méthode consiste à déposer des particules d'or préformées et stabilisées sous forme d'une suspension colloïdale sur un support oxyde. Les colloïdes d'or sont préparés par réduction d'un sel précurseur d'or en solution en présence d'un agent stabilisateur pour protéger les particules d'or formées.

L'étude bibliographique montrait que le choix d'agent stabilisant est un enjeu crucial: en effet, non seulement il confère au système la stabilité colloïdale requise pour la plupart des applications, mais il peut aussi apporter de nouvelles propriétés. Ainsi, l'agent stabilisant affecte le diamètre, la forme et la distribution de la taille de nanoparticules.

En plus de l'effet de l'agent stabilisateur, d'autres paramètres tels que, la méthode de préparation, la nature de support sa porosité, son acidité et sa réductibilité, sont apparus influé sur les propriétés intrinsèques des catalyseurs à base de nanoparticules d'or.

Nous avons utilisé deux types différents d'agents stabilisateurs, la montmorillonite **Mt** et le poly(vinyle alcool) **PVA**. Ainsi différents oxydes à base de cériine CeO_2 ont été utilisés comme support, **CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ et $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$** .

L'utilisation du PVA comme agent stabilisateur de nanoparticules d'or a également été largement étudiée. Cependant, il existe extrêmement peu de travaux de recherches qui traitent l'utilisation de la Mt comme agent stabilisateur, et encore ces études ont portées sur la synthèse des catalyseurs à base de nanoparticules d'or stabilisées par Mt, Au-montmorillonite, par réduction chimique. En effet, le dépôt colloïdal des AuNPs stabilisé par Mt sur support n'a jamais été reporté auparavant et ceci constitue l'originalité de notre méthode de synthèse.

Tout d'abord, nous avons étudié des catalyseurs Au-Mt préparés en utilisant différentes concentration en agent réducteur NaBH_4 . La présence d'une quantité stoechiométrique d'agent réducteur s'est avérée nécessaire pour la réduction de tous les ions Au^{3+} en Au métallique. En revanche, il semble que trop de quantité du NaBH_4 , favorise la

formation de grosses particules. Ensuite et après avoir fait notre choix de la quantité du NaBH_4 la plus appropriée, nous avons préparé des systèmes catalytiques Au-Mt/support. Pour ce dernier système catalytique, nous avons étudié l'effet de la présence de la Mt sur les propriétés des catalyseurs, ce qui nous a conduit à préparer des catalyseurs Au/support. L'absence de la Mt mène à la formation de plus grosses particules d'or par rapport aux catalyseurs préparés en présence de la Mt probablement suite à une agglomération. Ainsi nous avons étudié des systèmes catalytiques Au-PVA/support, à base de nanoparticules d'or stabilisées par PVA.

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés pendant et après la synthèse par plusieurs techniques, la diffraction des rayons-X (DRX), la mesure d'aire spécifique (BET), spectrométrie UV-visible, la microscopie électronique à transmission (MET) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Nous avons étudié séparément l'effet de nature d'agent stabilisateur et de support sur les propriétés catalytiques des catalyseurs préparés. Dans notre étude nous avons présenté successivement les résultats de caractérisation des catalyseurs par différentes techniques puis les résultats catalytiques. Pour chaque réaction nous avons tenté des **corrélations entre les résultats catalytiques et les caractérisations des catalyseurs pour chaque réaction.**

Les résultats de caractérisation ont confirmé **la formation de nanoparticules d'or de petite taille bien dispersées sur le support** et ceci quel que soit la nature d'agent stabilisateur utilisé. Par contre le type support affecte la taille de particule, la taille de particules est plus petite dans les catalyseurs préparés à base de CeO_2 en comparaison à ceux préparés à partir des oxydes mixtes **$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ et $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.**

Les résultats de tests catalytiques ont révélé une performance catalytique exceptionnelle dans les trois types de réactions étudiées, réaction d'oxydation et de réduction.

Pour la réaction de réduction du 4-nitrophénol, d'excellents résultats ont été obtenus en générale et ceci quel que soit la nature d'agent stabilisateur et celle du support. Par contre, meilleures performances ont été obtenues sur les catalyseurs à la montmorillonite Mt comme

agent stabilisateur, ainsi les catalyseurs à base d'oxyde mixte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ont montré une **plus grande activité pour cette réaction.**

En ce qui concerne les réactions d'oxydation ; 1) oxydation du CO en phase gazeuse et 2) oxydation du glucose en acide gluconique en phase liquide, nous avons remarqué un comportement catalytique différent.

Nous avons observé clairement l'effet de la nature du support sur l'activité catalytique des systèmes catalytiques à base de nanoparticules d'or, justement, un support réductible comme CeO_2 et $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ est indispensable pour une performance catalytique dans l'oxydation du CO, parallèlement, l'acidité du support joue un rôle prédominant dans l'oxydation du glucose. Globalement et pour les trois réactions étudiées de réduction et d'oxydation, les catalyseurs préparés en utilisant la montmorillonite Mt comme agent stabilisateur ont montré une meilleure performance par rapport à ceux préparés à partir du PVA. L'utilisation de la montmorillonite semble la méthode la plus appropriée pour stabiliser les nanoparticules d'or avant de leurs dépôt sur un support pour la préparation des catalyseurs à base de AuNPs supportées.

Globalement une nouvelle méthode de préparation a été mise au point. Elle permet de diminuer le nombre de paramètres à contrôler afin d'améliorer la reproductibilité et la stabilité, d'obtenir des particules sphériques compris entre 3-6nm. En plus ces systèmes catalytiques ont montré une grande performance catalytique dans des réactions de réduction et d'oxydation notamment dans l'une des réactions les plus étudiées actuellement vu son intérêt, l'oxydation du glucose en acide gluconique.

Références

bibliographiques

Références bibliographique

- [1]. M.A. et D. Ratner, Nanotechnologies : la révolution de demain (Nanotechnology : agentle introduction to a big idea), Campus press, Upper Saddle River, NJ :prentice Hall, 2003.
- [2]. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C, Chemistry Letters 2, 1987, 405-408.
- [3]. J.C. Fierro-Gonzalez et B.C. Gates, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 16999-17002.
- [4]. J.D. Aiken, R.G. Finke, J. Mol. Catal, A: Chem, 1999, 145, 1.
- [5]. S.J. Fleming, Roman Glass: Reflections on Cultural Change, University of Pennsylvania, Press Incorporated, 1999.
- [6]. R.R. Arvizo, S. Bhattacharyya, R.A. Kudgus, et al, Chemical Society Reviews, 2012, 41, 2943-2970.
- [7]. M. Faraday, Phil. Trans. Roy. Soc, 1857, 147-145.
- [8]. D.A. Giljohann, D.S. Seferos, W.L. Daniel, M.D. Massich, P.C. Patel, et C.A. Mirkin. Angewandte Chemie, International Edition, 2010, 49 (19), 3280-3294.
- [9]. B. Derjaguin, L. Landau, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, Acta Physicochim URSS, 1941, 14, 633-662.
- [10]. E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [11]. T. Sakai, P. Alexandridis, Single-step synthesis and stabilization of metal nanoparticles in aqueous pluronic block copolymer solutions at ambient temperature, Langmuir, 2004, 20, 8426-8430.
- [12]. K. Esumi, H. Houdatsu, T. Yoshimura, Antioxidant action by gold-PAMAM dendrimer nanocomposites, Langmuir, 2004, 20, 2536-2538.
- [13]. C. Peng, H. Wang, R. Guo, M.W. Shen, X.Y. Cao, G.X. Zhang, X.Y. Shi, Acetylation of dendrimer-entrapped gold nanoparticles: Synthesis, stability, and X-ray attenuation property, J Appl Polym Sci, 2011, 119, 1673-1682.
- [14]. N. Garg, A. Mohanty, N. Lazarus, L. Schultz, T.R. Rozzi, S. Santhanam, L. Weiss, J.L. Snyder, G.K. Fedder, R.C. Jin, Robust gold nanoparticles stabilized by trithiol for application in chemiresistive sensors, Nanotechnology, 2010, 21, 405501.
- [15]. N. Felidj, J. Aubard, G. Levi, J.R. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner, F.R. Aussenegg, Optimized surface-enhanced Raman scattering on gold nanoparticle arrays, Appl Phys Lett, 2003, 82, 3095-3097.

- [16]. W. Zhao, M.A. Brook, Y. Li, Design of gold nanoparticle-based colorimetric biosensing assays, *ChemBioChem*, 2008, 9 (15), 2363–2371.
- [17]. M.A. Sobhan, M.J. Withford, E.M. Goldys, Enhanced stability of gold colloids produced by femtosecond laser synthesis in aqueous solution of CTAB, *Langmuir*, 2010, 26, 3156-3159.
- [18]. S. Galvagno, G. Parravano, Chemical reactivity of supported gold: IV. Reduction of NO by H₂, *Journal of Catalysis*, 1978, 55, 178.
- [19]. N.W. Cant, W.K. Hall, *Journal of Physical Chemistry*, 1971, 75, 2914.
- [20]. W. Vogel, D.A.H. Cunningham, K. Tanaka, M. Haruta, *Catalysis Letters*, 1996, 40, 175.
- [21]. J.Y. Lee, J. Schwank, *Journal of Catalysis*, 1986, 102, 207-215.
- [22]. M.A. Bollinger, M.A. Vannice, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1996, 8, 417-443.
- [23]. N.W. Cant, W.K. Hall, *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 2914-2921.
- [24]. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *Journal of Catalysis*, 1993, 144, 175-192.
- [25]. G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Catalytic science series, 2006, 6, 80.
- [26]. S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, *Preparation of catalysts V*, Poncelet et al. (Editors), 1991, 695.
- [27]. S. Ivanova, *Formation de nanoparticules d'or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique*, Thèse de doctorat, université louis pasteur de strasbourg, 2004.
- [28]. R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 7634-7642.
- [29]. R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Applied Catalysis A: General*, 2005, 291, 62-72.
- [30]. V. Ponec, G. C. Bond, *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [31]. G. Riahi, D. Guillelot, M. Polisset-Thfoin, A. A. Khodadadi and J. Fraissard, *Catal.Today*, 2002, 72, 115-121.
- [32]. D. Guillelot, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard, *Catal. Lett.*, 1996, 41, 143-148.
- [33]. J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, *Discussion of the Faraday Society*, 1951, 11, 55-75.
- [34]. G. Frens, *Nature-Physical Science*, 1973, 241, 20-22.
- [35]. E. Antolini, J.R.C. Salgado, R.M. da Silva, E.R. Gonzalez, *Mater. Chem. Phys.*, 2007, 101, 395.

- [36]. W. Huang, J.N. Kuhn, C.K. Tsung, Y. Zhang, S.E. Habas, P. Yang, G.A. Somorjai, *Nano Lett*, 2008, 8, 2027.
- [37]. B.A. Kakade, S. Sahoo, S.B. Halligudi, V.K. Pillai, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 13317.
- [38]. R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 8340.
- [39]. S. Shironita, T. Takasaki, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Top. Catal*, 2010, 53, 218.
- [40]. B. Sreedhar, D. Keerthi Devi, D. Yada, *Catal. Commun*, 2011, 12, 1009.
- [41]. C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Catal. Today*, 2005, 102, 203-212.
- [42]. N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *Catal. Lett*, 2005, 99, 181.
- [43]. T. Ishida, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2007, 46, 7154-7156.
- [44]. H. Miyamura, R. Matsubara, Y. Miyazaki, S. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2007, 46, 4151-4154.
- [45]. D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2005, 44, 7852-7872.
- [46]. K. Esumi, A. Suzuki, A. Yamahira, K. Torigoe, *Langmuir*, 2000, 16, 2604-2608.
- [47]. K. Esumi, K. Miyamoto, T. Yoshimura, *J. Colloid Interface Sci*, 2002, 254, 402-405.
- [48]. K. Esumi, *Colloid Chemistry*, *Top. Curr. Chem*, 2003, 227, 31-52.
- [49]. D. Astruc, M.C. Daniel, J. Ruiz, *Chem. Commun*, 2004, 2637-2649.
- [50]. M. Haruta, *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5, 3-4.
- [51]. T. Benkó, A. Beck, O. Geszti, R. Katona, A. Tungler, K. Frey, L. Guozia, Z. Schay, *Applied Catalysis A: General*, 2010, 388, 31-36.
- [52]. R. Wojcieszak, I.M. Cuccovia, M.A. Silva, L.M. Rossi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 422, 35-42.
- [53]. C. Lin, K. Tao, D. Hua, Z. Ma, S. Zhou, *Molecules*, 2013, 18, 12609-12620, doi:10.3390/molecules181012609.
- [54]. A.P.C. Ribeiro, L.M.D.R.S. Martinsa, S.A.C. Carabineiro, J.L. Figueiredo, A.J.L. Pombeiro, *Applied Catalysis A, General*, 2017, 547, 124-131.
- [55]. G. Mie, *Ann Phys*, 1908, 25, 377.
- [56]. A. Moores, F. Goettmann, *The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications*, *New J. Chem*, 2006, 30, 1121-1132.

- [57]. P.K. Jain, and M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111 (47), 17451-17454.
- [58]. C. Noguez, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111 (10), 3806-3819.
- [59]. S.K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *Phys. Chem. B*, 2003, 107, 668.
- [60]. M.A. El-Sayed, S. Link, *Phys. Chem. B*, 1999, 103, 4212.
- [61]. G.J. Nusz, A.C. Curry, S.M. Marinakos, A. Wax, A. Chilkoti, *ACS Nano*, 2009, 3 (4), 795-806.
- [62]. V. Ray, R. Subramanian, P. Bhadracha-Lam, L.C. MA, C.U. Kim, S.J. Koh, *Nature Nanotechnology*, 2008, 3, 603-608.
- [63]. S. Wang, K.J. Chen, T.H. Wu, H. Wang, W.Y. Lin, M. Ohashi, P.Y. Chiou, H.R. Tseng, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2010, 49 (22), 3777-3781.
- [64]. P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 213, 235-240.
- [65]. M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *Journal of Catalysis*, 1999, 182, 430-440.
- [66]. T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov, *Applied Catalysis A: General*, 2000, 202, 91-97.
- [67]. T.A. Nijhuis, T.Q. Gardner, B.M. Weckhuysen, *Journal of Catalysis*, 2005, 236, 153-163.
- [68]. S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 197, 207-212.
- [69]. Y. Azizi, C. Petit, V. Pitchon, *Journal of Catalysis*, 2008, 256, 338-344.
- [70]. A. Ueda, M. Haruta, *Gold Bulletin*, 1999, 32, 1.
- [71]. M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 61, 177-183.
- [72]. M. Haruta, *Catalysis Today*, 1997, 36, 153.
- [73]. M. Valden, S. Pak, X. Lai, D.W. Goodman, *Catalysis Letters*, 1998, 56, 7.
- [74]. M. Haruta, *CATTECH*, 2002, 6, 102.
- [75]. S. Lee, A. Gavriilidis, *Journal of Catalysis*, 2002, 206, 305.
- [76]. P. Vinke, *Stud surf, Science catal, Elsevier*, 1992, 72, 1.
- [77]. S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *J. Catal*, 2002, 206, 242-247.

- [78]. R. Wojcieszak, I.M. Cuccovia, M.A. Silva, L.M. Rossi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 422, 35-42.
- [79]. G.C. Bond, G.C.C. Louis, D.T. Thompson, *Reactions involving hydrogen, Catalysis by Gold*; World Scientific: Singapore, 2006, 6, 244-268.
- [80]. G.J. Hutchings, *Gold catalysis in chemical processing, Catal. Today*, 2002, 72, 11-17.
- [81]. P. Claus, A. Brückner, C. Mohr, H. Hofmeister, Supported gold nanoparticles from quantum dot to mesoscopic size scale: Effect of electronic and structural properties on catalytic hydrogenation of conjugated functional groups, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 11430-11439.
- [82]. Y. Chen, J. Qiu, X. Wang, J. Xiu, Preparation and application of highly dispersed gold nanoparticles supported on silica for catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds, *J. Catal.*, 2006, 242, 227-230.
- [83]. H.Y. Jiang, X.X. Zheng, Phosphine-functionalized ionic liquid-stabilized rhodium nanoparticles for selective hydrogenation of aromatic compounds, *Appl. Catal. A*, 2015, 499, 118-123.
- [84]. S. Fountoulaki, V. Daikopoulou, P.L. Gkizis, I. Tamiolakis, G.S. Armatas, I.N. Lykakis, Mechanistic studies of the reduction of nitroarenes by NaBH₄ or hydrosilanes catalyzed by supported gold nanoparticles, *ACS Catal.*, 2014, 4, 3504-3511.
- [85]. K. Layek, M.L. Kantam, M. Shirai, D. Nishio-Hamane, T. Sasakid, H. Maheswarana, Gold nanoparticles stabilized on nanocrystalline magnesium oxide as an active catalyst for reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature, *Green. Chem.*, 2012, 14, 3164-3174.
- [86]. I. Tamiolakis, S. Fountoulaki, N. Vordos, I.N. Lykakis, G.S. Armatas, Mesoporous Au-TiO₂ nanoparticle assemblies as efficient catalysts for the chemoselective reduction of nitro compounds, *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 14311-14319.
- [87]. K.C.F. Leung, S. Xuan, X. Zhu, D. Wang, C.P. Chak, S.F. Lee, W.K.W. Ho, B.C.T. Chung, Gold and iron oxide hybrid nanocomposite materials, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 1911-1928.
- [88]. H. Liu, C. Lin, Z. Ma, H. Yu, S. Zhou, Gold nanoparticles on mesoporous SiO₂-coated magnetic Fe₃O₄ spheres: A magnetically separable catalyst with good thermal stability, *Molecules*, 2013, 18, 14258-14267.
- [89]. S. Park, I.S. Lee, J.A. Park, Magnetically separable gold catalyst for chemoselective reduction of nitro compounds, *J. Org. Biomol. Chem.*, 2013, 11, 395-399.
- [90]. S.C. Mitchell, R.H. Waring, Aminophenols, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, 3, 59-77. DOI: 10.1002/14356007.a02_099.
- [91]. Wiley-VCH, Weinheim, 2002 Kuroda.

- [92]. K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta, Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 298, 7-11.
- [93]. E. Murugan, J.N. Jebaranjitham, *J. Mol. Catal. A Chem*, 2012, 365, 128-135.
- [94]. N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, *Colloids Surf. A*, 2002, 196, 247-257.
- [95]. K. Esumi, R. Isono, T. Yoshimura, *Langmuir*, 2004, 20, 237-243.
- [96]. M. Karlíková, L. Kvítek, R. Prucek, A. Panáček, J. Filip, J. Pechoušek, N.F. Adegboyega, The Catalytic Behaviour of NanoAg@montmorillonite Composite Materials, *Physics Procedia*, 2013, 44, 231-237.
- [97]. A. Ilunga, R. Meijboom, Random alloy nanoparticles of Pd and Au immobilized on reducible metal oxides and their catalytic investigation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203, 505-514.
- [98]. W. Ye, J. Yu, Y. Zhou, D. Gao, D. Wang, C. Wang, D. Xue, Green synthesis of Pt–Au dendrimer-like nanoparticles supported on polydopamine-functionalized graphene and their high performance toward 4-nitrophenol reduction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181, 371-378.
- [99]. Z. Zhang, C. Shao, P. Zou, P. Zhang, M. Zhang, J. Mu, Z. Guo, X. Li, C. Wang, Y. Liu, In situ assembly of well-dispersed gold nanoparticles on electrospun silica nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *ChemComm*, 2011, 47, 3906-3908. DOI: 10.1039/c0cc05693f.
- [100]. L. Qiu, Y. Peng, B. Liu, B. Lin, Y. Peng, M.J. Malik, F. Yan, Polypyrrole nanotube-supported gold nanoparticles: An efficient electrocatalyst for oxygen reduction and catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Applied Catalysis A: General*, 2012, 230, 413-414. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.11.013.
- [101]. N. Anand, P. Ramudu, K.H.P. Reddy, K.S.R. Rao, B. Jagadeesh, V.S.P. Babu, D.R. Burri, Gold Nanoparticles immobilized on lipoic acid functionalized SBA-15: Synthesis, Characterization and catalytic applications, *Applied CatalysisA: General*, 2013, 454, 119-126.
- [102]. F. LIN, R. Doong, Highly efficient reduction of 4-nitrophenol by heterostructured gold-magnetite nanocatalysts, *Applied CatalysisA: General*, 2014, 486, 32-41. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.08.013.
- [103]. Y. Dai, P. Yu, X. Zhang, R. Zhuo, Gold nanoparticles stabilized by amphiphilic hyperbranched polymers for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Journal of Catalysis*, 2016, 337, 65-71. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.01.014.
- [104]. A.D.O. Cinneide, J.K.A. Clarke, *Catalysis Reviews*, 1972, 7, 213-232.
- [105]. S.W. Weller, S. G. Hindin, *J. Phys. Chem*, 1956, 60, 1501.

[106]. G. C. Bond, Metal -Support and Metal- Additif effects in Catalysis, Proc. Intern. Symposium, Lyon (1982), eds, B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, H. Pradiaud, P. Gallezot, G. A. Martin and J. C. Vedrine, page 1-11.

[107]. S.J. Tauster, S. J., Fung, R. L., Garten, J. Amer. Chem. Soc, 1978, 100, 170.

[108]. M. Haruta, Journal of Nanoparticle Research, 2003, 5, 3-4.

[109]. D. Astruc, Nanoparticles and Catalysis, Wiley, 2008.

[110]. A. Abad, A. Corma, H. García, Chemistry – A European Journal, 2008, 14, 212-222.

[111]. L. Zhu, S. Letaif, Y. Liu, F. Gervais, C. Detellier, Applied Clay Science, 2009, 43, 439.

[112]. S. Letaif, Y. Liu, S. Grant, C. Detellier, Applied Clay Science, 2011, 53, 236.

[113]. S. Agarwal, J.N. Ganguli, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013, 372, 44-50.

[114]. P.P. Sarmah, D.K. Dutta, Applied Catalysis A: General, 2014, 470, 355-360.

[115]. S. Sakrane, Préparation, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1-, 2014.

CHAPITRE 2

[116]. J.P. Brunelle, Pure and Applied Chemistry, 1978, 50, 1211.

[117]. M. Mogensen, N. Sammes, G.A. Tompsett, Solid State Ionics, 2000, 129, 63-94.

[118]. D.S. Zhang, H.X. Fu, L.Y. Shi, C.S. Pan, Q. Li, Y.L. Chu, W.Y. Yu, Inorg. Chem, 2007, 46, 2446-2451.

[119]. A. Trovarelli, Catalysis by ceria and related materials, Imperial College Press, 2002.

[120]. G. Balducci, M. Saiful Islam, J. Kařspar, P. Fornasiero, M.G. Bulk, Reduction and oxygen migration in the ceria-based oxides, Chem. Mater, 2000, 12, 677-681.

[121]. J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, Catal. Today, 1999, 50, 285-298.

[122]. M. Daturi, N. Bion, J. Saussey, J.C. Lavalley, C. Hedouin, T. Seguelong, G. Blanchard, Phys. Chem. Chem. Phys, 2001, 3, 252-255.

[123]. G. Balducci, J. Kařspar, P. Fornasiero, M. Graziani, Surface and Reduction energetics of the CeO₂-ZrO₂ catalysts, J. Phys. Chem, 1998, 102, 557-561.

[124]. F. Ocambo, thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2011.

- [125]. D. Zaarei, A.A. Sarabi, F. Sharif, S.M. Kassiriha, J. Coat. Technol. Res, 2008, 5, 241-249.
- [126]. R.E. Grim, Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York, 1968, 2ème Eddition, 596.
- [127]. U. Hofmann, K. Endel, D. Wilm, Zeolit. Crisr, 1933, 86, 340-348.
- [128]. O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat Université de Limoges, 2003.
- [129]. S. Drouin, Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique pétrologènes, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2007, 27.
- [130]. G. Didier, Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision, Thèse matériaux. Lyon: Claude Bernard-Lyon 1, 1972, 109.
- [131]. M. Déribéré, A. Esme, La bentonite, Paris, Dunod, 1951, 224.
- [132]. S. Touati, Mémoire magister, université d'Oran, 2005.
- [133]. B. Velde, Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment, Springer, 1995.
- [134]. E. Eslinger, D. Peaver, Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM, Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, 1988.
- [135]. L. Qiu, Y. Peng, B. Liu, B. Lin, Y. Peng, M.J. Malik, F. Yan, Polypyrrole nanotube-supported gold nanoparticles: An efficient electrocatalyst for oxygen reduction and catalytic reduction of 4-nitrophenol, Appl. Catal. A Gen, 2012, 413-414, 230-237. doi:10.1016/j.apcata.2011.11.013.
- [136]. S. Brunbauer, P.H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc, 1938, 60, 309.
- [137]. H.P. Klug et L.E. Alexander, X -ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials, (2nd Ed. Wiley) New York, 1974.

CHAPITRE 3

- [138]. P. Kumar, R.V. Jasra, T.S.G. Bhat, Industrial and Engineering Chemistry Research, 1995, 34, 1440-1448.
- [139]. M.A. Vicente-Rodriguez, M. Suarez, M.A. Banares-Munoz, J.D. Lopez-Gonzalez, Spectrochim. Acta Part A, 1996, 52, 1685-1694.
- [140]. B. Bagchi, S. Kar, S.K. Dey, S. Bhandary, D. Roy, T.K. Mukhopadhyay, S. Das, P. Nandy, Colloids Surf, B, 2013, 108, 358-365.
- [141]. B.J. Borah, D. Dutta, D.K. Dutta, Applied Clay Science, 2010, 49, 317-323.
- [142]. V. Krupskaya, S. Zakusin, E. Tyupina, O. Dorzhieva, A. Zhukhlistov, P. Belousov, M. Timofeeva, Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of Its

Properties under Treatment with Inorganic Acid Solutions, Minerals, 2017. doi:10.3390/min7040049.

[143]. C. Lin, K. Tao, D. Hua, Z. Ma, S. Zhou, Size Effect of Gold Nanoparticles in Catalytic Reduction of p-Nitrophenol with NaBH₄, Molecules, 2013, 18, 12609-12620. doi: 10.3390/molecules181012609.

[144]. P. Pimpang, S. Choopun, Monodispersity and Stability of Gold Nanoparticles Stabilized by Using Polyvinyl Alcohol, Chiang Mai J. Sci, 2010, 37(3), 001-08.

CHAPITRE 4

[145]. M. Guo, J. He, Y. Li, S. Ma, X. Sun, Journal of Hazardous Materials, 2016, 310, 89-97.

[146]. K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 298, 7.

[147]. J. Zhang, G. Chen, M. Chaker, D. Ma, Gold nanoparticle decorated ceria nanotubes with significantly high catalytic activity for the reduction of nitrophenol and mechanism study, Applied Catalysis B Environmental, 2013, 132-133, 107-115. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.11.030.

[148]. C. Lin, K. Tao, D. Hua, Z. Ma, S. Zhou, Size Effect of Gold Nanoparticles in Catalytic Reduction of p-Nitrophenol with NaBH₄, Molecules, 2013, 18, 12609-12620.

[149]. K.S. Shin, J.Y. Choi, C.S. Park, H.J. Jang, K. Kim, Facile synthesis and catalytic application of silver-deposited magnetic nanoparticles, Catal. Letters, 2009. doi: 10.1007/s10562-009-0124-7.

[150]. Y. Madier, C. Descorme, A.M. Le Govi, D. Duprez, Oxygen mobility in CeO₂ and Ce_xZr_(1-x)O₂ compounds: Study by CO transient oxidation and 18O/16O isotopic exchange, J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 10999-11006.

[151]. M. Comotti, C. Pina, M. Della Rossi, Mono and bimetallic catalysts for glucose oxidation, J. Mol. Catal. A Chem, 2006, 251, 89-92.

[152]. C. Megías-Sayago, S. Ivanova, C. López-Cartes, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Gold catalysts screening in base-free aerobic oxidation of glucose to gluconic acid, Catal. Today, 2017, 279, 148-154.

[153]. C. Kooyman, K. Vellenga, H.G.J. De Wilt, The isomerization of D-glucose into D-fructose in aqueous alkaline solutions, Carbohydr. Res, 1977, 54, 33-44.

RESUMEN

Introducción

El campo de los nanomateriales abre muchas y variadas perspectivas para la investigación y la industria, desde la química farmacéutica hasta las telecomunicaciones, desde la aeronáutica hasta la catálisis. En la escala de la nanotecnología, las distancias se miden en milmillonésimas de metros. Lo que está a nanoescala no solo es algo muy pequeño, sino algo diferente [1]. Los nanomateriales presentan unas propiedades (físicas, químicas, biológicas) completamente variadas constituyendo así una nueva familia de materiales con múltiples diferencias en términos de composición, características dimensionales y propiedades físico-químicas.

Las nanotecnologías representan hoy un gran un gran reto económico y tecnológico para las empresas. Desde la industria farmacéutica hasta las telecomunicaciones, desde la aeronáutica hasta la química, los campos de aplicación de las nanotecnologías aparecen cada día más numerosos. En catálisis heterogénea, los nanomateriales ya están muy ampliamente desarrollados para aplicaciones comunes: convertidores catalíticos, reacciones de hidrodesulfuración, reacciones de hidrogenaciones y oxidaciones diversas.

Históricamente, el interés científico en las nanopartículas de oro (AuNP) se inició con el estudio catalítico de Haruta y col. [2] donde las AuNP soportadas mostraron un alto rendimiento en la reacción de oxidación de monóxido de carbono (CO) a baja temperatura. A partir de este estudio, se han dedicado muchos esfuerzos para encontrar un sistema catalítico basado en nanopartículas de oro bien dispersas, estables y activas en reacciones de gran interés fundamental e industrial.

Generalmente, para la formación de un catalizador de oro eficiente, la elección del método de preparación, la naturaleza del soporte y/o estabilizador juega un papel decisivo. Todavía, el desarrollo de métodos sencillos para la preparación y la formación de nanopartículas de tamaño y forma controladas sigue siendo un desafío importante.

Para la síntesis de nanopartículas de oro estables se han utilizado diferentes métodos, entre ellos el método coloidal. El método consiste en formar las nanopartículas de oro mediante reducción de un precursor metálico en una fase continua. Sin embargo, una vez formadas, estas nanopartículas presentan el inconveniente de agregarse en disolución, debido a las interacciones que existen entre ellas. Para evitar esta aglomeración es necesaria la presencia de un agente estabilizador localizado en su superficie. Este agente estabilizador puede estar presente durante la formación de las nanopartículas, para controlar su tamaño y forma, o puede añadirse posteriormente. La elección de los agentes estabilizadores es un paso crucial: en efecto, no sólo confiere al sistema la estabilidad

coloidal requerida para la mayoría de las aplicaciones, sino que también puede aportar nuevas propiedades. Así, el agente estabilizador afecta al diámetro, la forma y la distribución del tamaño de las nanopartículas.

Por todo ello, en esta tesis la atención se centra en la síntesis de catalizadores a base de nanopartículas de oro por el método coloidal en presencia de diferentes agentes estabilizadores y diferentes óxidos basados en óxido de cerio CeO₂ como soporte. Una vez diseñados los sistemas catalíticos se aplican en varias reacciones catalíticas de grandes intereses industriales y medioambientales.

- **Oxidación de CO** una de las reacciones aseguradas por el catalizador de tres vías tratando los gases de escape de los coches.
- **Reducción de 4-nitrofenol** en aminofenol, reacción de gran interés en la industria de polímeros y farmacéutica y reacción modelo para catalizadores a base de metales nobles.
- **Oxidación de glucosa** en ácido glucónico; reacción muy importante que permite el uso de un producto procedente de la biomasa, para la producción de un compuesto de alto valor añadido.

Resultados y discusión

Para la preparación de catalizadores de nanopartículas de oro, se han utilizado dos métodos de preparación basados en la vía coloidal:

- ❖ **Reducción química** para la preparación de los sistemas catalíticos de nanopartículas de oro estabilizadas por montmorillonita (Au-Mt).
- ❖ **Depósito coloidal** para la preparación de sistemas catalíticos a base de coloides de oro inmovilizados en un soporte (Au/soporte). Los coloides se preparan previamente mediante reducción química.

Para ello se siguen tres etapas:

- Reducción química o depósito coloidal seguidos de un tratamiento de lavado.
- Secado

- Calcinación, sólo para los catalizadores preparados en presencia del PVA como agente estabilizador.

De esta manera se han preparado dos series de catalizadores soportados los estabilizados con montmorillonita y los estabilizados con polivinilalcohol. Tres tipos de soportes comerciales se han empleado, el óxido de cerio CeO_2 , y los óxidos mixtos $\text{CeO}_2(20\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CeO}_2(50\%)/\text{ZrO}_2$.

- **CeO_2** : soporte comercial, superficie específica de $137 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, denominado **Ce**.
- **$50\%\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$** : óxido mixto comercial, 50% p/p ceria - 50%p/p zirconia, superficie específica de $55,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, denominado **50CeZr**.
- **$20\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$** : óxido mixto comercial, 20% ceria - 80% alumina, superficie específica de $186 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, denominado **20CeAl**.

Preparación de los sistemas catalíticos Au-montmorillonita (Au-Mt) por reducción química

Se han preparado catalizadores a base de 2 y 5% estabilizados en montmorillonita a temperatura ambiente mediante reducción química de una disolución de la sal precursora de oro HAuCl_4 (50ml). La reducción se garantiza mediante la adición de 10 ml de una disolución de NaBH_4 recién preparada de diferentes concentraciones (1, 2 o 4 mmol). La síntesis se realiza bajo agitación durante una hora, en presencia de la montmorillonita sódica Mt (0.5 g) como agente estabilizador y soporte. Los catalizadores así preparados se denominan XAu-MtY, donde X representa el porcentaje de oro e Y el número de moles de NaBH_4 empleados.

TablaR1: Lista de catalizadores preparados en la serie I.

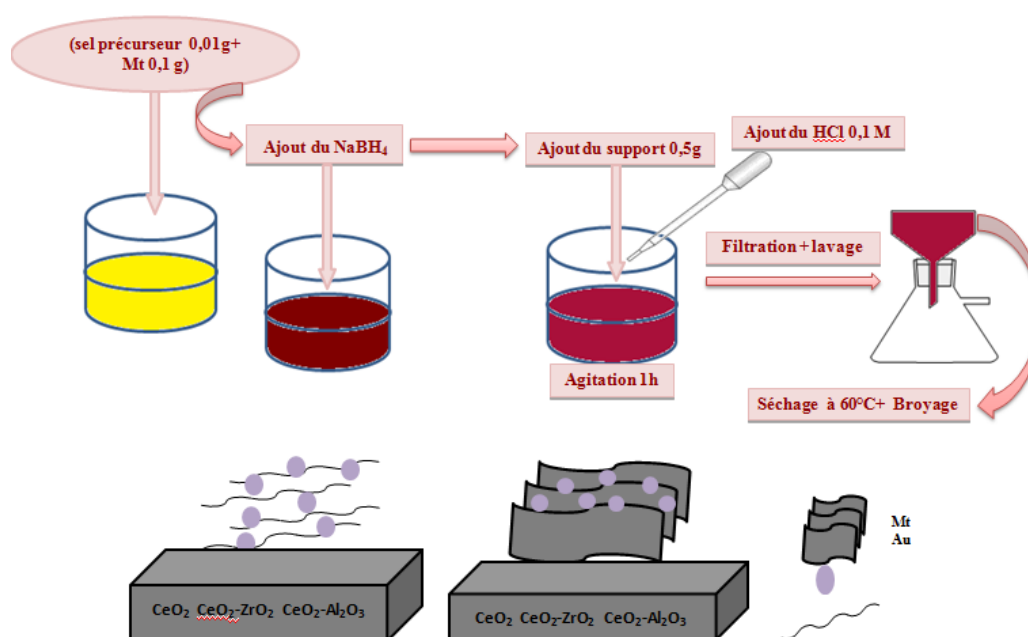
| Catalizador | n NaBH_4 (mmol) | Agente estabilizante | Soporte | Etiqueta |
|-------------|-----------------------------|-------------------------|---------|----------|
| 2% Au-Mt | 1 | Mt | / | 2Au-Mt1 |
| 2% Au-Mt | 2 | Mt | / | 2Au-Mt2 |
| 2% Au-Mt | 4 | Mt | / | 2Au-Mt4 |
| 5% Au-Mt | 4 | Mt | / | 5Au-Mt1 |

Preparación de sistemas catalíticos Au/soporte por depósito coloidal

Por este método se han preparado dos series de catalizadores de nanopartículas de oro soportados variando el agente estabilizador (Mt o PVA).

- *Catalizadores estabilizados con montmorillonita-Mt*

Se han preparado catalizadores de 2 y 5% p/p Au mediante reducción de la sal precursora de oro HAuCl_4 . La reducción se lleva a cabo a temperatura ambiente bajo agitación vigorosa durante una hora, en presencia de montmorillonita sódica Mt (0.1 g) como agente estabilizador y NaBH_4 como reductor. A continuación, los coloides de oro preparados se depositan en el soporte correspondiente, a un pH de solución inferior al punto isoeléctrico del soporte (4.8). El pH de la solución se ajusta añadiendo una disolución de ácido clorhídrico HCl (0.1 M). Después de centrifugación, los sólidos se lavan varias veces con agua destilada para eliminar los iones cloruro hasta una prueba negativa en presencia de AgNO_3 y se secan una noche en la estufa a 60°C .



Esquema de la preparación

Los catalizadores se denominan XAu-MtY/Ce , XAu-MtY/50CeZr y XAu-MtY/20CeAl , donde X representa el porcentaje de oro y Y el número de moles de NaBH_4 .

- *Catalizadores estabilizados con PVA*

Para la preparación de estos catalizadores, la disolución de HAuCl_4 10^{-3} M se reduce en presencia de PVA a temperatura ambiente empleando una relación molar Au: NaBH_4 de 1:5 y una relación másica de Au : PVA de 1,5:1. Los coloides se depositan a continuación sobre el soporte correspondiente y se dejan bajo agitación durante 6 horas. Los sólidos finales se filtran, se lavan con agua destilada, se secan a 60°C durante 24 horas y finalmente se calcinan a 350°C durante 4 horas (rampa $3^\circ\text{C}/\text{min}$).

Los catalizadores se denominan Au-PVA/Ce, Au-PVA/50CeZr y Au-PVA/20CeAl.

TablaR2: Lista de catalizadores preparados en la serie II.

| Catalizador | Agente estabilizante | Soporte | Etiqueta |
|---|-----------------------------|----------------|-----------------|
| 2% Au/ CeO_2 | Mt | Ce | Au-Mt/Ce |
| 2% Au/(50% $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$) | Mt | 50CeZr | Au-Mt/50CeZr |
| 2% Au/(20% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) | Mt | 20CeAl | Au-Mt/20CeAl |
| 2% Au/ CeO_2 | PVA | Ce | Au-PVA/Ce |
| 2% Au/(50% $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$) | PVA | 50CeZr | Au-PVA/50CeZr |
| 2% Au/(20% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) | PVA | 20CeAl | 2Au-PVA/20CeAl |

Los resultados de la caracterización fisicoquímica de las series preparadas mostraron que en todos los casos se forman nanopartículas de oro bien dispersas con un tamaño promedio entre 5 y 10 nm (Tabla R3 y Tabla R4).

Para la serie I (Tabla R3) las muestras con menor carga de oro presentan menores tamaños. La concentración del agente reductor empleado también afecta el tamaño de las nanopartículas, cuanto mayor es la concentración mayor es el tamaño promedio de las partículas de oro.

Para la serie II (Tabla R4). el tamaño de oro para los catalizadores preparados por depósitos coloidales y estabilizados con Mt y PVA muestran una disminución de tamaño importante en comparación con sus homólogos preparados por reducción química.

TablaR3: *Tamaño promedio de las nanopartículas de oro para la serie I.*

| Catalizador | 2Au-Mt1 | 2Au-Mt2 | 2Au-Mt4 | 5Au-Mt1 | 5Au-Mt4 |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Tamaño promedio (nm) | < 4 | 4,9 | 7 | 9,5 | 15 |

TablaR4: *Tamaño promedio de las nanopartículas de oro para la serie I.*

| | | | |
|----------------------|------------|----------------|----------------|
| Catalizador | 2Au/Ce | 2Au/50CeZr | 2Au/20CeAl |
| Tamaño promedio (nm) | 8 | 7 | 17 |
| Catalizador | 2Au-Mt/Ce | 2Au-Mt/50CeZr | 2Au-Mt/20CeAl |
| Tamaño promedio (nm) | 5.6 | 5.1 | 5.7 |
| Catalizador | 2Au-PVA/Ce | 2Au-PVA/50CeZr | 2Au-PVA/20CeAl |
| Tamaño promedio (nm) | 4 | 5.7 | 5.7 |

Las cargas reales de oro varían principalmente con el agente estabilizante empleado. En cuanto a las cargas metálicas reales la concentración del agente reductor no parece afectarlas, un 30 % pérdida de peso se ha detectado para la serie I. En cuanto a la serie II la estabilización con PVA resulta en un depósito coloidal más efectivo en términos de carga metálica obtenida.

Las propiedades estructurales de la serie II vienen predeterminadas por los soportes empleados y aumenta en orden 50 CeZr < Ce < 20 CeAl sin cambios significativos con el depósito de oro. Por otra parte las muestras de la serie I pierden sus propiedades estructurales con el proceso de inmovilización del coloide de oro.

Réduction du 4-nitrophenol (4-NP) en 4-aminophénol (4-AP)

El 4-NP en presencia de NaBH_4 existe en un equilibrio entre su forma fenólica (incolora) y fenolato (amarillo brillante). De hecho, es este último se debe la absorbancia a 400 nm. El pKa de este par es de 7,08 a 22°C. La adición de la solución de NaBH_4 en exceso aumenta drásticamente el pH de la solución hasta 11,5, lo que es suficiente para considerar que el 100% del 4-NP está convertido en su forma fenolato, y, por tanto, la absorbancia puede relacionarse a 400 nm con la concentración en 4-NP. Además, se podía seguir visualmente la evolución de la reacción porque precisamente el color de la mezcla de reacción cambia durante la reacción del amarillo brillante y transparente si todo el 4-AP se convierte.

Para la serie I, la reacción comienza inmediatamente después de añadir el NaBH_4 . En los espectros se observa una disminución significativa de la absorbancia del pico correspondiente al 4-NP al inicio de la reacción, independientemente del catalizador. Después, la reacción continúa más lentamente hasta la desaparición total del 4-NP. El tiempo total de la conversión de 4-AP en 4-NP parece depender del tamaño de partículas, cuanto menor es el tamaño menor es el tiempo de conversión completa

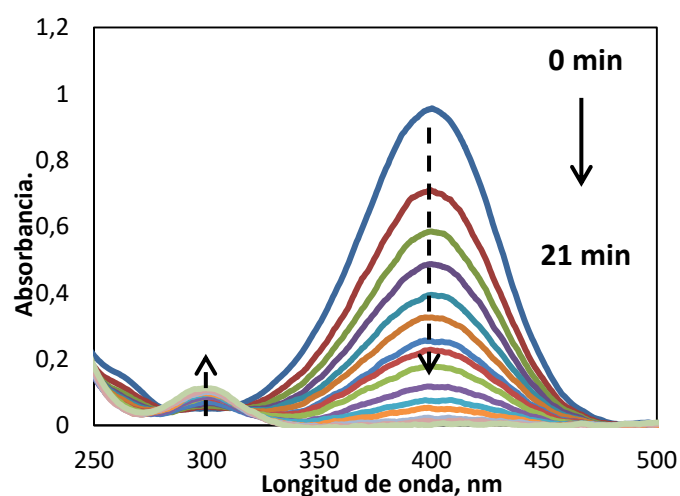


Figura.R.1: Evolución de la reducción del 4-NP sobre 2Au-Mt4 en función del tiempo.

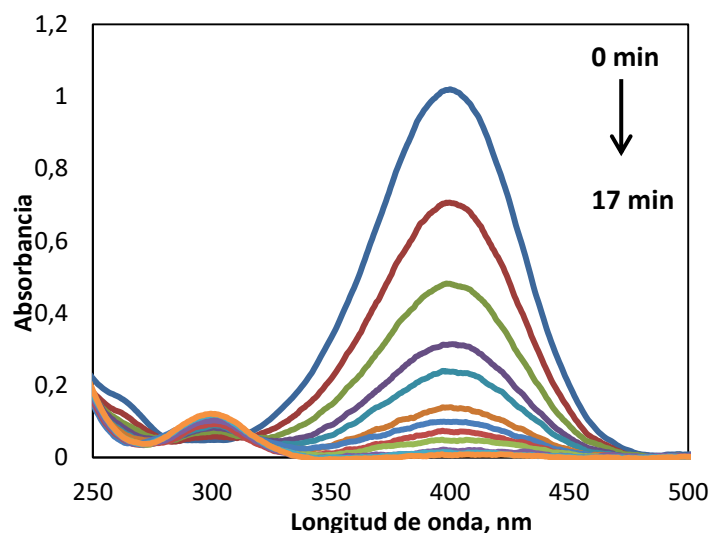


Figura R.2: Evolución de la reducción del 4-NP sobre 2Au-Mt2 en función del tiempo.

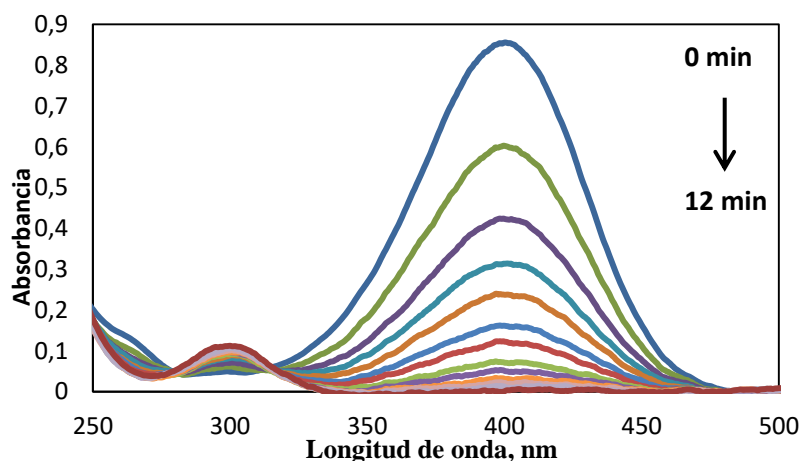


Figura R.3: Evolución de la reducción del 4-NP sobre 2Au-Mt1 en función del tiempo.

El cálculo de la constante de velocidad resulta en un k de $0,35 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para el catalizador 2Au-Mt4, $0,48 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para el catalizador 2Au-Mt2 y $0,65 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para el catalizador 2Au-Mt1. La constante aumenta con la disminución del tamaño de las partículas de oro revelando una sensibilidad importante tamaño/actividad para esta reacción. Si aumentamos la carga de oro para esta serie aumentamos la constante de velocidad hasta un $2,46 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para el 5Au-Mt1. Este resultado es lógico y confirma que la actividad es proporcional a la cantidad de oro.

Para la serie II, los tiempos de reacción disminuyen substancialmente en presencia de soporte, pero también siguen el orden de tamaño como para la serie I. la reacción termina en 3 min para la muestra Au-Mt/50CeZr.

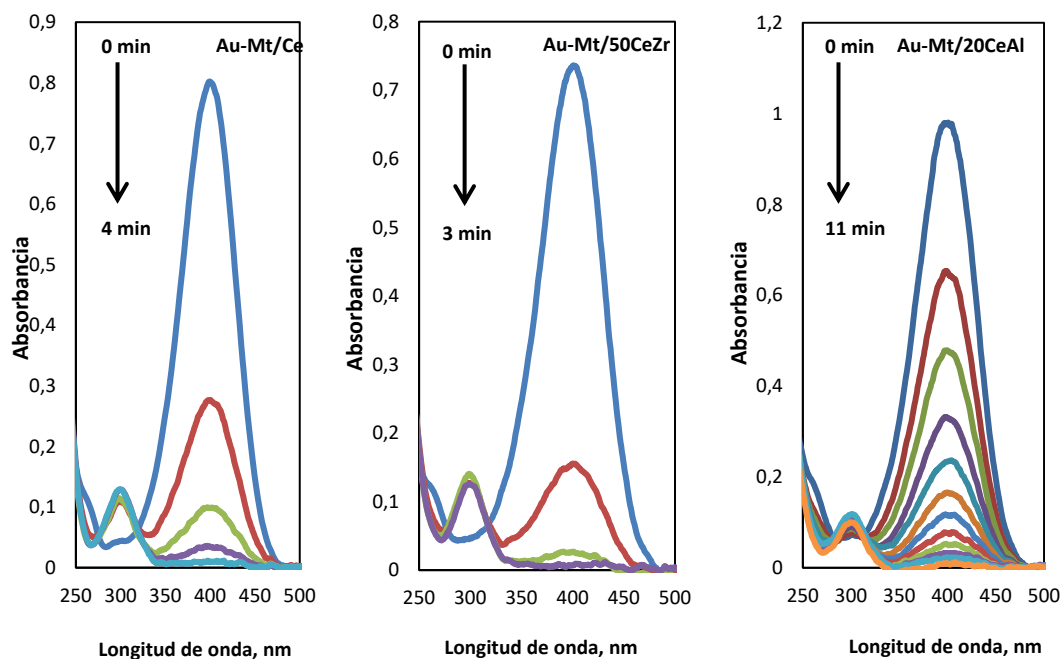


Figura R.4: Evolución de la reducción de 4 NP sobre Au-Mt/Ce, Au-Mt/50CeZr et Au-Mt/20CeAl.

Un valor de la constante de velocidad k de $1,83 \cdot 10^{-2}$, $2,65 \cdot 10^{-2}$ et de $0,67 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ se ha calculado para los catalizadores Au-Mt/Ce, Au-Mt/50CeZr y Au-Mt/20CeAl, respectivamente. Para ver el papel de la montmorillonita se calculó la constante de velocidad para la muestra Au/Ce y el valor observado ($1,41 \cdot 10^{-2}$) nos permite sugerir un efecto positivo, sea por la disminución del tamaño de las nanopartículas de oro o por la presencia de la fase montmorillonita.

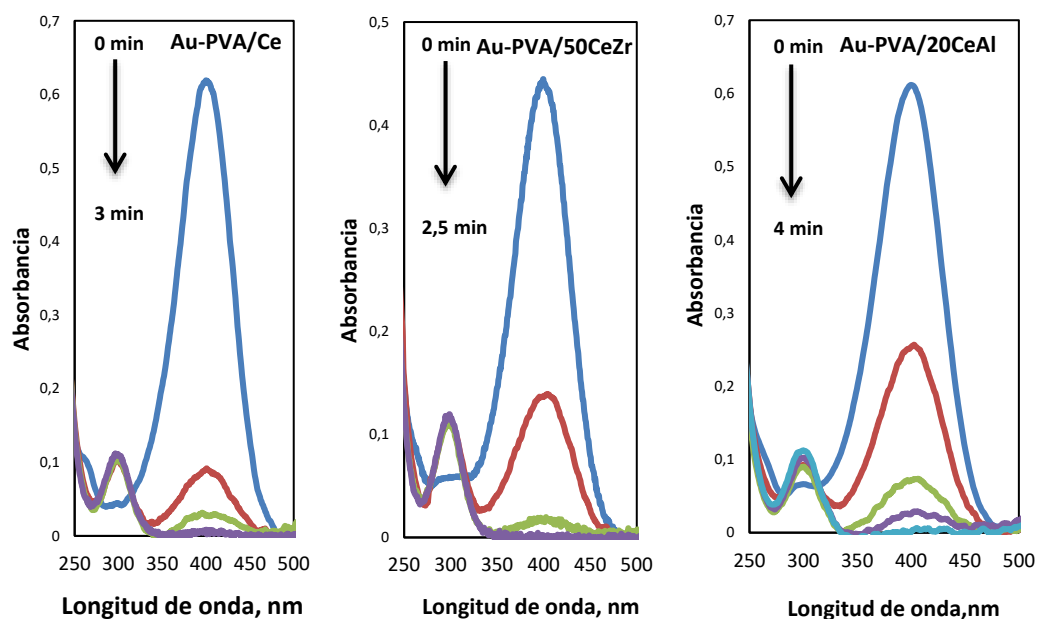
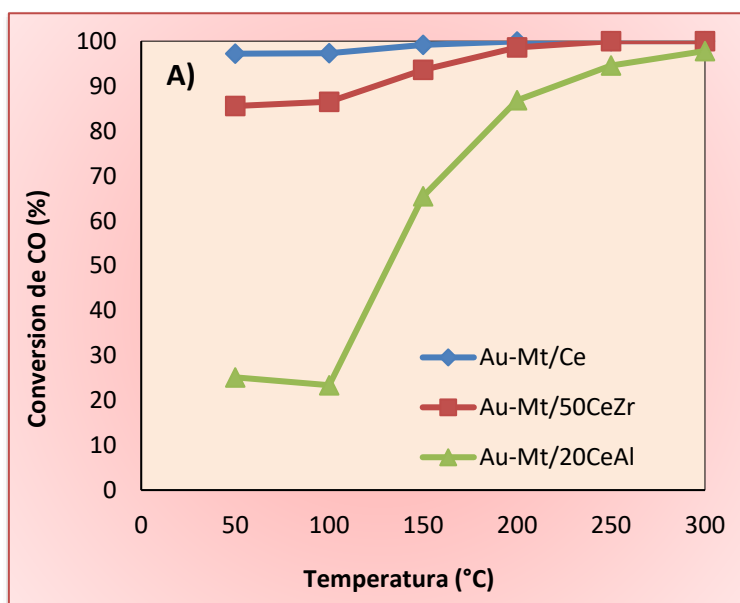


Figura R.5 : Evolución de la reducción de 4 NP sobre Au-PVA/Ce, Au-PVA/50CeZr et Au-PVA/20CeAl.

Los tiempos de la reacción para los catalizadores estabilizados con PVA son incluso más cortos que para sus homólogos estabilizados con Mt, probablemente debido a la carga de oro más importante que presentan estas muestras. Las constantes de velocidad calculadas son $2,38 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $3,53 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $1,89 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ para Au-PVA/Ce, Au-PVA/50CeZr y Au-PVA/20CeAl respectivamente.

Oxidación de CO

Los catalizadores de la serie I no se mostraron activos en esta reacción, un soporte a base de óxido de cerio es necesario para poder oxidar el CO a temperaturas inferiores a 300°C. La actividad de los catalizadores en la serie II no depende del agente estabilizador (Mt o PVA) pero si de la naturaleza del soporte. El Ce y 50CeZr muestran resultados similares y superiores mientras que los soportados sobre 20CeAl muestran una actividad menor.



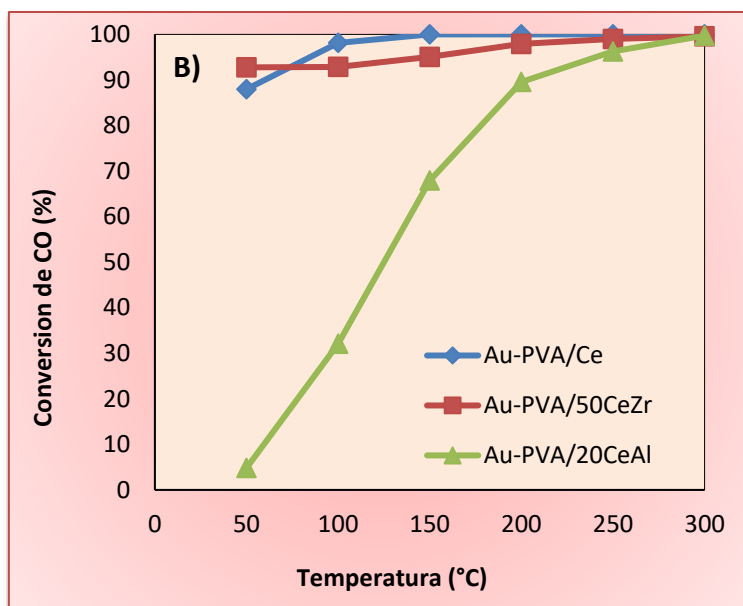


Figura R.6: Conversión de CO (%) sobre Au-Mt/soporte, a) et Au-PVA/soporte, b).

La actividad de los catalizadores a base de ceria puede relacionarse en general con su capacidad para almacenar oxígeno y la participación del mismo en el mecanismo de la reacción.

Oxidación de glucosa

La oxidación de glucosa en ácido glucónico es una reacción muy importante que permite el uso de un producto procedente de una fuente renovable, la biomasa, para producir compuestos de alto valor añadido.

Las pruebas catalíticas se realizaron en fase líquida a una temperatura comprendida entre 80° y 120°C una relación molar glucosa/Au de 100 y un flujo de oxígeno de 20 ml/min. La reacción fue seguida por cromatografía HPLC.

A diferencia de una reacción en fase gaseosa (oxidación de CO) en la que el oxidante se renueva permanentemente, la oxidación en fase líquida (oxidación de la glucosa) depende de la concentración de oxígeno disuelto en el medio, más influenciada por la presión que por la temperatura. Las presiones parciales más altas y las temperaturas más bajas favorecen la conversión completa de la glucosa. Con el fin de observar y evaluar el efecto real del agente estabilizador y la naturaleza del soporte, hemos decidido reducir la conversión utilizando temperaturas superiores y presión atmosférica.

La conversión de la glucosa y el rendimiento en productos obtenidos después de 18 horas de reacción sobre los catalizadores Au-Mt/soporte se muestran en la figura R.7.

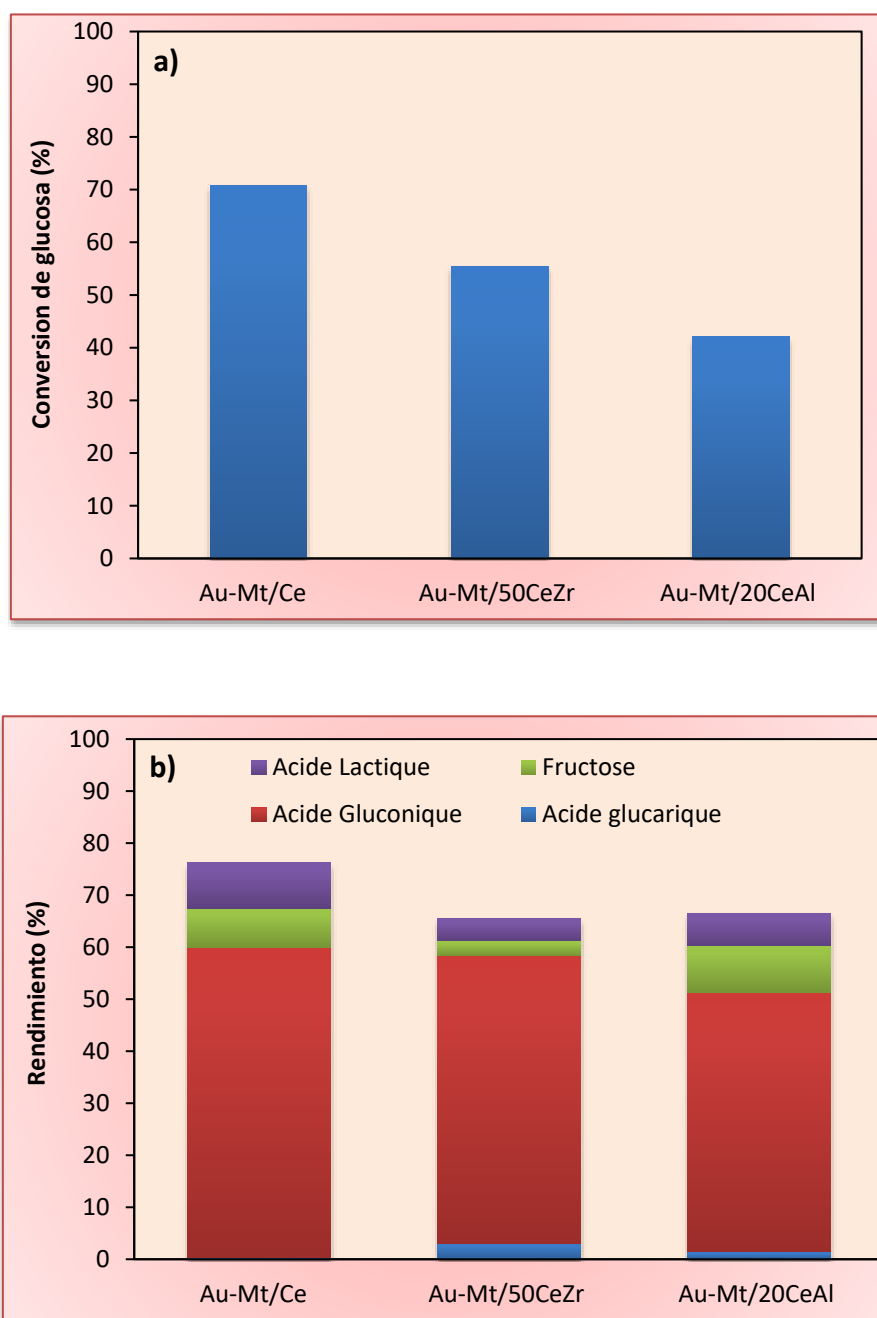


Figura R.7: Conversión de glucosa (A) y rendimientos (B).

La conversión alcanza el 73% para Au-Mt/Ce, 65% para Au-Mt/50CeZr y muy parecida (68%) para Au-Mt/20CeAl. La selectividad en ácido glucónico alcanza un máximo para Au-Mt/Ce y va disminuyendo para Au-Mt/50CeZr y aún más para el Au-

Mt/20CeAl. La selectividad en ácido glucónico disminuye en favor de otros productos como fructosa y/o del ácido glucárico.

Para los catalizadores estabilizados con PVA (Figura R.8) la conversión de glucosa muestra un orden algo diferente: Au-PVA/Ce < Au-PVA/50CeZr < Au-PVA/20CeAl indicando que el tamaño de partículas no es el parámetro importante sino la carga metálica total presente el tamaño de poros y sobre todo la acidez del soporte.

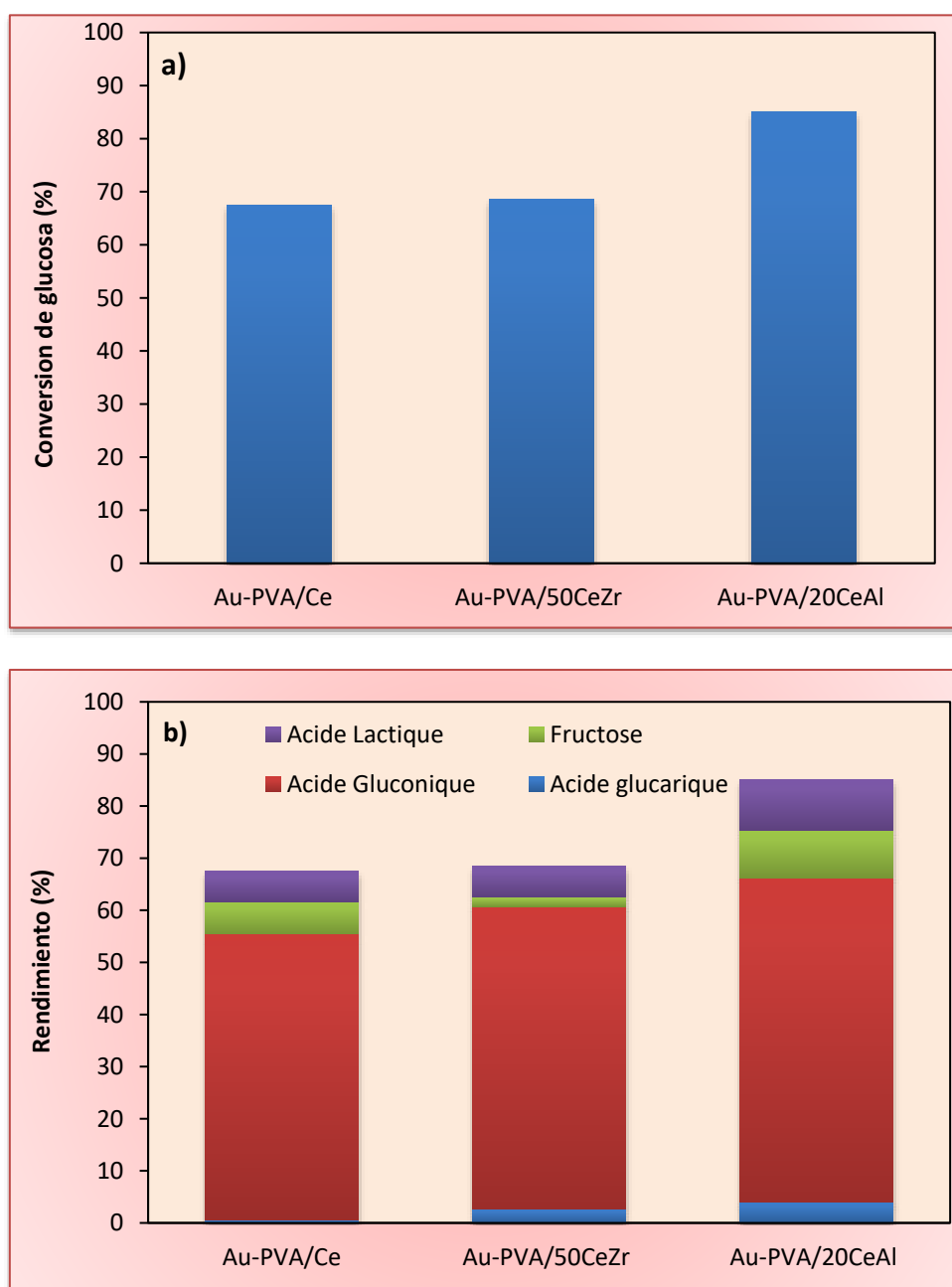


Figura R.8: Conversión de glucosa (A) y rendimientos (B).

Conclusiones

Se ha elaborado un nuevo método de preparación que permite disminuir el número de parámetros a controlar, mejorar la reproducibilidad y la estabilidad, obteniendo partículas bien dispersas entre 3-6 nm.

Se ha estudiado el efecto del agente reductor y el agente estabilizador sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de las nanopartículas de oro soportadas.

Los resultados de la caracterización confirmaron la formación de nanopartículas de oro bien dispersas sobre el soporte, independientemente de la naturaleza del agente estabilizador utilizado. Por el contrario, el tipo de soporte sí que afecta al tamaño de partículas, siendo menor para los catalizadores preparados a base de CeO_2 en comparación con los soportados sobre óxidos mixtos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Se han observado excelentes resultados en la reacción de reducción del 4-nitrofenol, independientemente de la naturaleza del agente estabilizador y del soporte. Se obtuvieron mejores resultados para los catalizadores con montmorillonita Mt como agente estabilizador, y a a base de óxido mixto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

Por lo que respecta las reacciones de oxidación; 1) oxidación de CO en fase gaseosa y 2) oxidación de la glucosa en fase líquida, se observó un comportamiento catalítico bien diferente.

Hemos observado claramente el efecto de la naturaleza del soporte en la reacción de oxidación de CO, un soporte como CeO_2 o $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ es indispensable para un rendimiento importante, mientras que la acidez del soporte desempeña un papel predominante en la oxidación de la glucosa.

Globalmente para las tres reacciones estudiadas (reducción u oxidación) los catalizadores preparados utilizando la montmorillonita Mt como agente estabilizador mostraron un mejor rendimiento en comparación con los preparados con PVA. El uso de la montmorillonita parece el método más adecuado para estabilizar las nanopartículas de oro antes de depositarlas sobre un soporte para la preparación de catalizadores de nanopartículas de oro.

Résumé

L'objectif de notre travail était la préparation contrôlée des nanoparticules d'or stabilisée par argile et PVA et supportés sur oxydes à base de cérine pour des applications dans le domaine de la catalyse hétérogène. Une nouvelle méthode de préparation a été mise au point. Elle permet de diminuer le nombre des paramètres à contrôler afin d'améliorer la reproductibilité et la stabilité des catalyseurs. L'influence de la nature de l'agent protecteur sur la taille et la dispersion des particules d'or a été étudiée, cette méthode nous a permis d'obtenir des particules sphériques d'environ 3-6 nm, par l'utilisation de la montmorillonite comme agent stabilisant. Ces nanoparticules d'or préparées ont été testées dans la réduction du 4-nitrophénol à son amine correspondant le 4-aminophénol qui est une réaction sensible à la taille des particules. Puis ils ont été étudiés dans la réaction d'oxydation du CO et glucose ont été choisies pour déterminer la relation d'activité de la structure du catalyseur. Des résultats intéressants d'activité catalytiques de nos catalyseurs dans ce type de réaction sont obtenus et cela quel que soit le type d'agent stabilisant utilisé, néanmoins l'utilisation de la montmorillonite en tant qu'agent stabilisant permet d'améliorer les performances catalytiques.

Mots-clés: nanoparticules d'or, montmorillonite, PVA, agent stabilisant, oxyde, 4-nitrophénol, CO, glucose.

Abstract

The objective of our work was the controlled preparation of gold nanoparticles stabilized by clay or PVA and supported on ceria-based oxides for applications in the field of heterogeneous catalysis. A new method of preparation has been developed. It makes it possible to reduce the number of parameters to be controlled in order to improve the reproducibility and the stability of the catalysts. The influence of the nature of the protective agent on the size and dispersion of gold particles was studied, this method allowed us to obtain spherical particles of about 3-6 nm, by the use of montmorillonite as a stabilizing agent. These prepared gold nanoparticles were tested in the reduction of 4-nitrophenol to its corresponding amine 4-aminophenol which is a particle size responsive reaction. Then they were studied in the oxidation reaction of CO and glucose were chosen to determine the activity relationship of the catalyst structure. Interesting catalytic activity results of our catalysts in this type of reaction are obtained and whatever the type of stabilizing agent used, nevertheless the use of montmorillonite as a stabilizing agent results in better catalytic performance.

Keywords: gold nanoparticles, montmorillonite, PVA, stabilizing agent, oxide, 4-nitrophenol, CO, glucose.

ملخص

كان الهدف من عملنا هو تحضير نانوجزيئات من الذهب مستقرة بطين و PVA المدعوم على أكاسيد كيميائية من مجال الحفز غير المتجانس. وقد تم تطوير طريقة جديدة للتحضير، تقلل من عدد العوامل الواجب نوع سرين لتطبيقات في مراقبتها من أجل تحسين استنساخ وإستقرار المحفز. تمت دراسة تأثير طبيعة العامل الواقي على حجم وتشتيت جزيئات الذهب، سمحت لنا هذه الطريقة بالحصول على جزيئات كروية من حوالي 3-6 نانومتر، بإستخدام مونتوريلونيت كعامل إستقرار. تم إختبار هذه الجزيئات النانوية الذهبية التي أعدت في تفاعل إرجاع 4-نيتروفينول إلى 4-أمينوفينول الذي يعتبر تفاعل حساس لحجم الجزيئات. ثم تمت دراستها في تفاعل أكسدة أحادي أكسيد الكربون و أكسدة الجلوكوز لتحديد علاقة النشاط لهيكل المحفز. وقد تم الحصول على نتائج مثيرة للإهتمام في هذا النوع من التفاعلات بواسطة محفزتنا، وهذا بغض النظر عن نوع عامل الإستقرار المستخدم، ولكن بإستخدام مونتوريلونيت كعامل إستقرار تم تحسين أداء المحفز.

الكلمات المفتاحية: جزيئات الذهب النانوية، مونتوريلونيت، PVA، عامل إستقرار، أكسيد، 4-نيتروفينول، أحادي أكسيد الكربون، الجلوكوز.