

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR

Discipline : CHIMIE PHYSIQUE

**Formation de nanoparticules d'or supportées : De la
préparation à la réactivité catalytique**

Présentée par

Svetlana IVANOVA

Soutenue le 1^{er} Décembre 2004

Membres du jury

M. Pr. P. Granger
Mme. Dr. C. Louis
M. Pr. J.-M. Planeix
Mme. Dr. V. Pitchon
Mme. Dr. C. Petit

Rapporteur externe
Rapporteur externe
Rapporteur interne
Directeur de thèse
Directeur de thèse

На баба

На мама и тати

На Иванови млади

На Влади

Благодаря че Ви има

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse sous la direction des Dr. V. Pitchon, Chargée de Recherche et Dr. C. Petit, Maître de Conférences.

Mes remerciements les plus vifs vont à mes directrices pour leur disponibilité, les nombreux conseils qu'elles m'ont donnée et la liberté qu'elles m'ont laissée pour réaliser ce travail. Nos conversations et nos relations humaines ont fait mon séjour à Strasbourg inoubliable. Un grand MERCI pour tout!

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur A. Kiennemann, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son laboratoire.

Je remercie très respectueusement Monsieur J.-M. Planeix, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg d'avoir accepté la présidence de mon jury.

Je remercie également Madame C. Louis, Directeur de Recherche au CNRS et Monsieur Pascal Granger Professeur à l'Université de Lille I pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur L. Charbonnière, Monsieur D. Lakkis, Monsieur H. Herschbach et Mme E. Leize, Monsieur P. Bernhardt pour l'aide et les précieux conseils et les fructueuses conversations dans le domaine de la Spectrométrie en UV-Visible, Spectrométrie d'adsorption atomique, Spectrométrie de masse et l'XPS.

Je remercie Mintek-Anglogold, Afrique du Sud d'avoir assuré mon financement pendant les trois années de thèse.

Merci à l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur accueil chaleureux.

1000 mercis à

- Maryse Bacri, pour mes devoirs de français, pour la cohabitation très agréable, pour son soutien moral et pour les corrections de grammaire et d'orthographe de ce manuscrit.
- Suzanne Libs, pour son aide technique précieuse et pour les moments très agréables passés au coin café.
- Yvan Zimmermann, pour les nombreuses particules d'or observées et comptées et pour son humour.
- Raymonde Touroude, pour tout ce que j'ai pu apprendre à ses côtés.
- aux soeurs Novakovi, pour avoir bien géré mes crises de nostalgie et supporté mon mauvais caractère.

Enfin, mes amis la vie est belle avec vous. Ma famille et mon coeur ont grandi.

Juliana, Iza Bury, Marta, Iliana, Fatima, Yvonne, Anne-Cécile, Anja et Lara – les filles vous savez pourquoi

Darek, Julio, Seb, Miguel, Alex, Thomas, Laurent, Renaud – les garçons on est bien ensemble.

Que tous que j'ai pu oublier me pardonnent.

SOMMAIRE

CHAPITRE I. INTRODUCTION GENERALE.....	1
I.1. L'OR.....	1
I.1.1. GENERALITES.....	1
I.1.2. PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE L'OR METAL	3
I.2. CATALYSEURS A BASE D'OR.....	5
I.2.1. METHODES DE PREPARATION.....	5
I.2.2. LES SUPPORTS UTILISES	10
I.2.3. L'INTERACTION METAL / SUPPORT	13
I.3. REACTIONS CATALYTIQUES.....	14
I.3.1. REACTION D'HYDROGENATION.....	15
I.3.2. REACTION DE GAZ A L'EAU	17
I.3.3. SYNTHÈSE DE COMPOSES HALOGENES	18
I.3.4. REDUCTION DES OXYDES D'AZOTE	18
I.3.5. PHOTOCATALYSE	19
I.4. REACTIONS D'OXYDATION	20
I.4.1. OXYDATION PARTIELLE DU PROPYLENE	20
I.4.2. OXYDATION DES COMPOSES VOLATILS ORGANIQUES.....	21
I.4.3. OXYDATION DES ALCOOLS	21
I.4.4. OXYDATION EN PHASE LIQUIDE.....	22
I.4.5. SYNTHÈSE DU PEROXYDE D'HYDROGENE	23
I.4.6. DECOMPOSITION D'OZONE	23
I.5. OXYDATION TOTALE DES HYDROCARBURES.....	23
I.6. OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE	24
I.6.1. OXYDATION SELECTIVE EN PRESENCE D'HYDROGENE	24
I.6.2. OXYDATION COMPLETE DE CO.....	26
I.6.2.1. Facteurs influençant l'activité.....	26
I.6.2.2. Nature de la phase active	29
I.6.2.3. Mécanismes proposés.....	31
I.7. CONCLUSIONS.....	33
I.8. BUT DE LA THESE	34
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	36

CHAPITRE II. PREPARATION DES CATALYSEURS – METHODES CONVENTIONNELLES.....	51
II.1. METHODES DE PREPARATION.....	51
II.1.1. DEPOSITION – PRECIPITATION.....	51
II.1.1.1. Méthode par le carbonate de sodium (DP-CAR).....	52
II.1.1.2. Méthode par l'urée (DP-UR).....	52
II.1.2. IMPREGNATION (IMP).....	52
II.1.3. COPRECIPITATION (CP).....	52
II.1.4. SOL – GEL (SG).....	52
II.2. CARACTERISATION DES CATALYSEURS.....	53
II.2.1. ANALYSE ELEMENTAIRE ET MESURE DE SURFACES SPECIFIQUES BET.....	53
II.2.2. IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLINES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	55
II.2.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET).....	57
II.2.4. REDUCTION EN TEMPERATURE PROGRAMMEE (TPR).....	59
II.3. TESTS CATALYTIQUES.....	61
II.5. METHODES CONVENTIONNELLES – LES AVANTAGES ET LES DESAVANTAGES.....	65
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	67

CHAPITRE III. NOUVELLE METHODE DE PREPARATION DES CATALYSEURS	
III.1. LA CHIMIE EN SOLUTION	68
III.1.1. CHANGEMENT DU PH	68
III.1.2. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION DANS UV VIS	73
III.1.3. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA)	78
III.1.4. SPECTROMETRIE DE MASSE (SM).....	79
III.2. ECHANGE ANIONIQUE (EA).....	86
III.2.1. ROLE DU SUPPORT	87
III.3. NATURE DE L'INTERACTION SOLUTION/SUPPORT	89
III.3.1. OR/ALUMINE	90
III.3.2. OR/CERINE	92
III.4. LAVAGE A NH₃.....	94
III.5. CALCINATION.....	95
III.6. PREPARATION DES CATALYSEURS	95
III.7. CONCLUSIONS.....	95
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	97

CHAPITRE IV. CARACTERISATION DES CATALYSEURS.....	98
IV.1. ANALYSE ELEMENTAIRE ET SURFACE SPECIFIQUE (BET).....	98
IV.2. ETUDES PAR ANALYSE THERMO GRAVIMETRIQUE (ATG).....	105
IV.2.1. EFFET DE L'ATMOSPHERE DU TRAITEMENT THERMIQUE.....	105
IV.2.2. EFFET DE LA VITESSE DU TRAITEMENT THERMIQUE.....	107
IV.3. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	107
IV.3.1. INFLUENCE DE LA METHODE DE PREPARATION.....	108
IV.3.2. EFFET DU PRECURSEUR D'OR.....	108
IV.3.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION INITIALE D'OR.....	110
IV.3.5. EFFET DE L'AGENT DE LAVAGE.....	111
IV.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET).....	111
IV.4.1. DISTRIBUTION DE TAILLE.....	112
IV.4.1.1. Influence de la concentration de la solution initiale d'or.....	112
IV.4.1.2. Effet de la concentration de l'agent de lavage et du temps de lavage.....	118
IV.4.2. CALCULS DE LA DISPERSION DE L'OR.....	124
IV.5. REDUCTION EN TEMPERATURE PROGRAMMEE (TPR).....	126
IV.5.1. ETAT D'OXYDATION DE L'OR.....	127
IV.5.1.1. Cérine.....	127
IV.5.1.2. Alumine.....	130
IV.6. SPECTROMETRIE DES PHOTOELECTRONS X (XPS) ET DR UV VIS.....	131
IV.7. CONCLUSIONS.....	135
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :.....	137

CHAPITRE V. REACTIVITE CATALYTIQUE.....	138
V.1. OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE.....	138
V.1.2. INFLUENCE DE LA METHODE DE PREPARATION	138
V.1.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION INITIALE D'OR.....	141
V.1.4. EFFET DU CHLORE RESIDUEL, LAVAGE AVANT ET APRES CALCINATION	143
V.1.5. EFFET DU SUPPORT.....	147
V.1.6. STABILITE DES CATALYSEURS LORS DU STOCKAGE	149
V.1.7. EFFET DU PRECURSEUR D'OR	150
V.1.8. INFLUENCE DE LA TENEUR EN OR	152
V.1.9. COMPORTEMENT DES CATALYSEURS SOUS FLUX A TEMPERATURE AMBIANTE.....	152
V.1.10. CINETIQUE ET MECANISMES PROPOSES	154
V.1.11. EFFET DU VIEILLISSEMENT DU CATALYSEUR.....	158
V.2. REDUCTION DES OXYDES D'AZOTE.....	160
V.2.1. REDUCTION CATALYTIQUE SELECTIVE PAR LE PROPENE C_3H_6	160
V.2.1.1. Choix du mélange	161
V.2.1.2. Conditions et appareillage	161
V.2.2. CATALYSEURS MONOMETALLIQUES	161
V.2.2.1. Catalyseurs supportés sur alumine.....	161
V.2.2.2. Catalyseurs supportés sur d'autres supports.....	166
V.2.3. CATALYSEURS BIMETALLIQUES.....	167
V.3 OXYDATION DES HYDROCARBURES.....	168
V.3.1. CONDITIONS ET APPAREILLAGES	169
V.3.2. HYDROCARBURES UTILISES.....	169
V.3.3. COMBUSTION DES HYDROCARBURES SATURES	169
V.3.3.1. INFLUENCE DU NOMBRE DE CARBONES	169
V.3.4. COMBUSTION DES HYDROCARBURES INSATURES	171
V.3.4.1. INFLUENCE DU NOMBRE DE CARBONE	171
V.3.4.2. INFLUENCE DU DEGRE D'INSATURATION	171
V.3.5. EFFET DE VIEILLISSEMENT DU CATALYSEUR.....	173
V.3.6. COMBUSTION D'UN MELANGE D'HYDROCARBURES ET DE CO	174
V.4. CONCLUSION DU CHAPITRE	176
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	177

ANNEXES. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	182
TECHNIQUES DE CARACTERISATION	182
<i>SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE UV - VISIBLE</i>	182
<i>LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE</i>	184
<i>LA SPECTROMETRIE DE MASSE</i>	186
<i>MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE ET DE LA POROSITE (B.E.T.)</i>	188
<i>ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (A.T.D./A.T.G.)</i>	190
<i>DIFFRACTION DES RAYONS X (D.R.X.)</i>	190
<i>MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (M.E.T.)</i>	193
<i>REDUCTION EN TEMPERATURE PROGRAMMEE (T.P.R.)</i>	195
<i>SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (X.P.S.)</i>	198
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	201

Chapitre I

Introduction générale

I.1. L'or

I.1.1. Généralités

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

A l'état brut, on trouve l'or sous forme de poudre (sables aurifères) ou de grains plus ou moins gros, les *pépites*. On le trouve aussi, plus rarement, sous forme de minerai. Les minéraux d'or ne sont pratiquement que des tellures : calavérite ou krennérite AuTe₂, sylvanite (Au, Ag) Te₄. Dans les mers, il y a jusqu'à 1.10⁻⁸ g d'Au par m³, le plus souvent sous forme de chlorure. Les réserves les plus importantes se trouvent en Afrique du Sud, aux Etats-Unis et au Canada ^{1,3}. La production globale par pays en tonnes, pour l'année 1996 est montrée sur la **Figure 1**

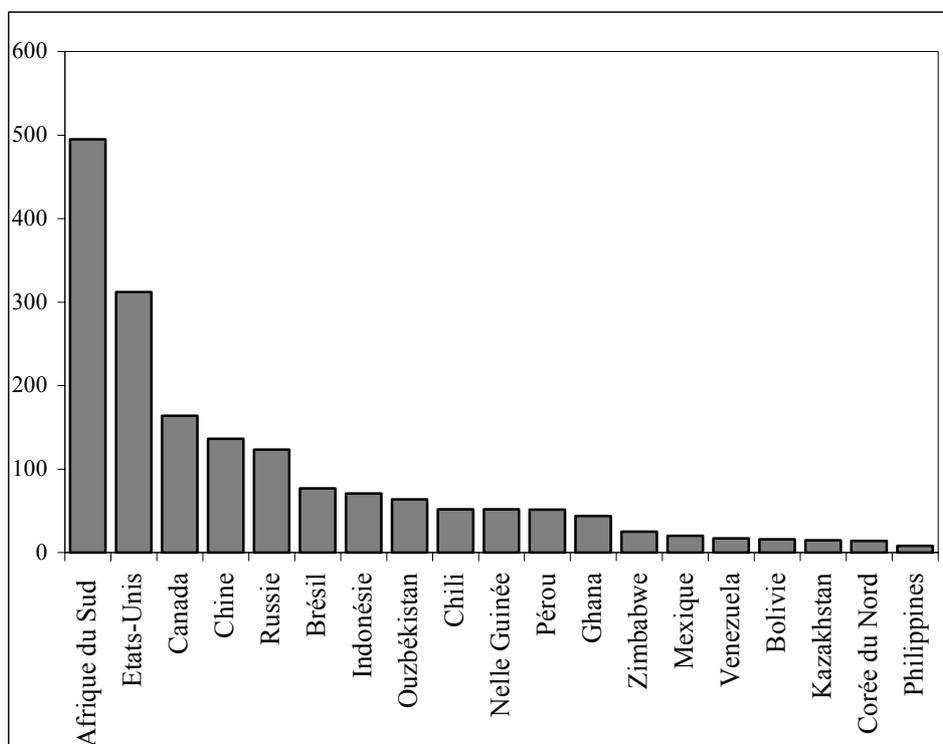


Figure 1. Production globale d'or par pays, en t, 1996

L'exploitation des conglomérats dans les mines, connue depuis le III^e siècle av. J.-C., commence toujours par le même procédé : on lave les sables ou agglomérats contenant de

l'or. Puis le métal est extrait par séparation gravimétrique, amalgamation ou cyanuration et enfin affiné. La production globale par an est présentée *Figure 2*.

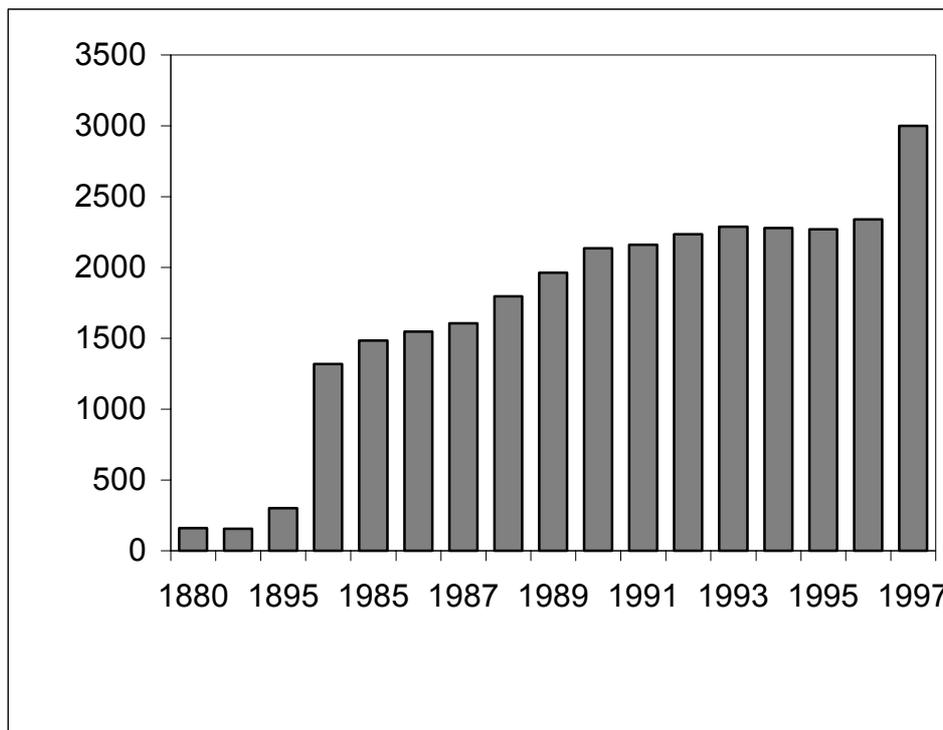


Figure 2. Production globale d'or en tonnes de métal par an

Les propriétés de l'or les plus utilisées dans l'industrie sont sa malléabilité, sa réflectivité, sa résistance à la corrosion et sa capacité comme conducteur thermique et électrique. Les domaines d'application les plus importants sont présentés dans le *Tableau 1*.

<i>Domaine d'application</i>	<i>Caractéristiques</i>	<i>Applications</i>
Métallurgie	Incorruptible	Bijouterie Electronique Médecine dentaire
Chimie	Chimie d'Au (I) ou Au (III) - espèces dominantes Au (0) - réflectivité	Cristaux liquides Déposition chimique par vapeur (MOCVD) Luminescence
Médecine	Interaction or - protéine	Traitement de l'arthrite Chimiothérapie
Electrochimie	Dépôts oxydés sur la surface du métal	Electrocatalyse Electro dépôt
Catalyse	Hydrogénation Oxydation	Reformage Catalyse environnementale Piles à combustibles

Tableau 1. Illustration des applications de l'or en relation avec ses propriétés d'après ⁴

I.1.2. Propriétés physiques et chimiques de l'or métal

La configuration atomique de l'or ($Z=79$) est $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$. Il est placé dans le groupe 11 (IB) après le cuivre et l'argent et entre platine (groupe 10) et mercure (groupe 12) dans le tableau périodique. L'or est un solide jaune, son éclat est hautement métallique. Il est très ductile (diamètre minimum de fil 10^{-5} cm), très malléable (épaisseur minimum de feuille 10^{-5} mm) et il a un grand pouvoir réflecteur. Quelques propriétés physiques sont présentées dans le tableau suivant (**Tableau 2**).

<i>Au</i>	
Numéro atomique	79
Masse atomique	196.9665
Configuration électronique	$[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$
Structure	fcc
Paramètre de maille (nm)	0,408
Rayon métallique (nm)	0,14420
Densité (g cm^{-3})	19,32
Température de fusion (K)	1337
Température d'ébullition (K)	3081
Enthalpie de sublimation (kJ mol^{-1})	343 ± 11
Première énergie d'ionisation (kJ mol^{-1})	890

Tableau 2. Propriétés physiques de l'or métal

La température de fusion de l'or et son énergie de vaporisation inférieures à celles de l'argent suggèrent une force d'interaction inter-atomique plus forte. De plus le rayon métallique de l'or est légèrement plus petit que celui de l'argent dans quelques composés similaires en raison du phénomène d'écran similaire à la « contraction des lanthanides »⁵. L'or est le plus électronégatif des métaux et légèrement plus électropositif que le soufre et l'iode⁶. La valeur élevée du couple Au^+/Au^0 (+1,691 V) est la conséquence de l'affinité électronique plus grande que celle de l'oxygène. La stabilité des ions Au^- dans l'ammoniaque ou dans certains sels comme Cs^+Au^- montre son électronégativité. Toutes ces propriétés extraordinaires proviennent de la stabilité de configuration $6s^2$ (effet de la paire inerte) conséquence de la contraction relativiste de la couche électronique. La grande valeur de la

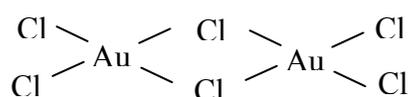
première énergie d'ionisation a pour résultat une chimie d'Au (I) très limitée et la disproportion très facile en Au(0) et Au(III) ⁷. L'or fait des alliages avec d'autres métaux ⁸ mais aussi des composés intermétalliques avec une structure définie, avec l'aluminium ⁹ ou le cuivre ¹⁰ par exemple.

Du point de vue chimique, l'or est considéré comme peu réactif (métal noble), ces états d'oxydation sont +1 et +3 et permettent l'obtention de complexes où il est tétra coordonné. Les dérivés de l'or sont instables à la chaleur. Bien peu peuvent supporter une température de 200°C. Ils sont très facilement réductibles même par le papier filtre en donnant de l'or métallique de couleur variée, le plus souvent colloïdal ¹¹.

Les composés d'or les plus stables sont ses chlorures. Il existe deux chlorures d'or, le chlorure aureux (AuCl) et le chlorure aurique (AuCl₃). Le chlorure aureux se décompose en chauffant ou en présence de la lumière en chlorure aurique et en or métallique.



Le chlorure aurique (AuCl₃) se forme par dissolution de l'or dans l'eau régale. Il a une très faible tendance à cristalliser, mais il donne avec l'acide chlorhydrique l'acide tétrachloraurique (HAuCl₄) qui cristallise avec au moins trois molécules d'eau. L'acide tétrachloraurique est le précurseur d'or le plus utilisé. Il fond en chauffant et perd de l'acide chlorhydrique et du chlore, laissant un résidu de chlorures aurique et aureux, ou d'or métallique si la température est trop élevée. Le chlorure aurique forme un dimère connu avec la structure ¹².



L'or forme avec l'oxygène au moins deux combinaisons : l'oxyde aureux (Au₂O), et l'oxyde aurique (Au₂O₃). L'oxyde aureux forme une poudre bleue - violette, il se décompose à 250°C en or et oxygène. L'oxyde aurique est à peine connu à l'état anhydre, mais ses hydrates sont bien étudiés. L'hydrate d'or Au(OH)₃ constitue une poudre brune – noire ou une masse brune, altérable à la lumière, décomposable à 245°C en or et oxygène.

Traités par l'ammoniaque, les oxydes d'or, ainsi que les chlorures d'or, produisent un composé explosif nommé « or fulminant ». C'est un composé vert – olive, plus ou moins foncé, qu'on peut sécher à 100°C, mais qui, une fois sec, explose violemment, avec production de lumière, par choc, frottement, chaleur ou apport d'électricité ².

I.2. Catalyseurs à base d'or

L'or a été considéré comme inactif et il a été le métal noble le moins utilisé en catalyse – homogène et hétérogène. Peu à peu les catalyseurs à base d'or apparaissent en catalyse homogène dans l'oxydation sélective d'alcool d'amine en acides aminés¹³ ou dans la synthèse d'arènes¹⁴. Jusqu'en 1986 l'or a été considéré comme inactif en catalyse hétérogène. Après la découverte de Haruta et coll.¹⁵ montrant que les nanoparticules d'or supportées possédaient des propriétés extraordinaires pour la réaction d'oxydation de monoxyde de carbone (CO), le nombre de publications dans le domaine de la catalyse hétérogène sur l'or a considérablement augmenté.

Les catalyseurs à base d'or se sont avérés actifs dans beaucoup de réactions catalytiques hétérogènes. Ces réactions incluent la synthèse du méthanol¹⁶, la réduction des oxydes d'azote^{17, 18}, l'oxydation du méthane¹⁹ ou des composés organiques volatils²⁰.

Le point crucial pour la production de catalyseurs performants à l'or est l'obtention de nanoparticules très bien dispersées. Pour cela, la méthode de préparation est essentielle. Beaucoup de méthodes proposées dans la littérature sont basées essentiellement sur la précipitation du précurseur d'or à pH basique sur un oxyde minéral. L'obtention de nanoparticules n'est pas une tâche facile à cause de la tendance de l'or métallique à fritter. La préparation de catalyseurs performants nécessite le contrôle de nombreux paramètres et la compréhension du mode d'interaction entre l'or et le support.

I.2.1. Méthodes de préparation

La littérature donne plusieurs méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or²¹, bien que trois parmi elles soient dominantes :

✓ Imprégnation

Cette méthode consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur soit par remplissage des pores du support avec la solution, soit par suspension du support dans une grande quantité de la solution, ensuite évaporée. L'échantillon est séché puis parfois réduit. L'interaction entre le support et le précurseur de la phase active est faible et le support réagit seulement comme la surface mère. Les premières tentatives pour faire des catalyseurs d'or supporté impliquaient l'imprégnation à sec comme méthode de préparation. Le sel précurseur d'or le plus fréquemment utilisé est l'acide tétrachloraurique (HAuCl₄)²²⁻²⁷.

Les autres sels utilisés sont des chlorures d'or (AuCl_3 ou Au_2Cl_6)²⁸, l'acide hexachloraurique (H_2AuCl_6)²⁹, l'aurocyanure de potassium ($\text{KAu}(\text{CN})_2$), le complexe chloré d'éthylène diamine d'or ($\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$)^{22,30} et le 2-éthylehexanoate d'or ($\text{Au}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3$)³¹.

✓ *Déposition- précipitation*

Cette méthode de préparation est la méthode la plus utilisée. Elle consiste à faire précipiter le sel du métal sous forme d'hydroxyde sur la surface du support en variant le pH³². La surface du support joue le rôle d'agent nucléique en stabilisant le précurseur déposé. Dans ce cas l'or n'est pas enterré dans la structure du support et la phase active bien dispersée reste à la surface du support. Pour les catalyseurs à base d'or, la méthode a été mise au point par Haruta et coll.³³. Elle peut être décrite par le schéma suivant :

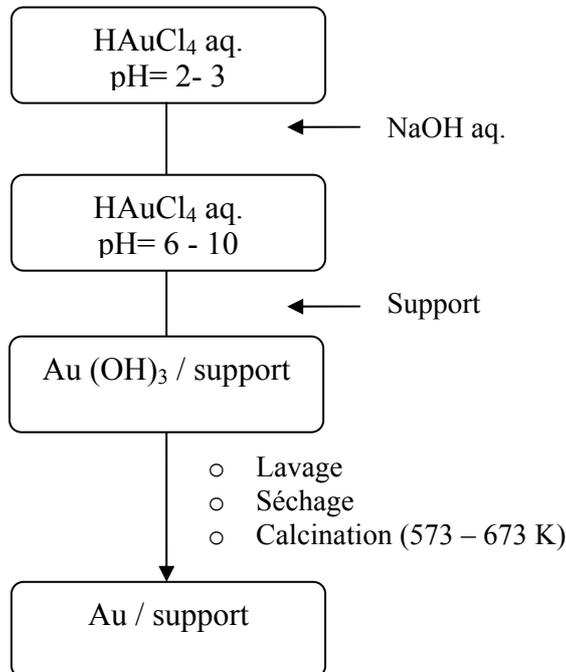


Schéma 1. Procédure de déposition – précipitation d'après³⁴

Le pH de la solution aqueuse de HAuCl_4 est ajusté précisément entre 6 et 10 à cause des propriétés amphotères d' $\text{Au}(\text{OH})_3$. La déposition sélective d' $\text{Au}(\text{OH})_3$ sur la surface du support sans précipitation dans la phase aqueuse peut être obtenue par le contrôle précis de la concentration ($\sim 10^{-3}$ M), du pH (6 – 10), et la température (323 – 363 K). Le choix de l'ajout du support après ou avant l'ajustement du pH donne les méthodes déposition - précipitation qui sont des méthodes dites « modifiées » de la méthode originale³⁵, c'est-à-dire celle

d'Haruta et coll. Plusieurs sels précurseurs d'or (HAuCl_4 , AuCl_3 ³⁶) et agents précipitants (NaOH ³⁷, Na_2CO_3 ³³, NH_4OH ³⁸, urée^{19, 39}) peuvent être utilisés. Au cours de la préparation des agents dispersants peuvent être ajoutés, par exemple les citrates de magnésium, d'ammonium ou de sodium³³. L'addition de ces agents provoque la diminution de la taille des particules d'or.

✓ *Coprécipitation*

La méthode consiste en une coprécipitation simultanée de la phase active et du support dans la solution. Le support peut être considéré comme un solvant solide³². Les nitrates des métaux de transition (fer⁴⁰⁻⁴⁵, cuivre⁴⁶, zinc⁴⁶⁻⁴⁸, étain⁴⁹, manganèse^{50, 51}, cobalt^{35, 52}, cérium⁵³, nickel⁵⁴) et aussi, ceux de l'aluminium et du magnésium sont les précurseurs du support les plus utilisés. Les composés basiques utilisés pour augmenter le pH au cours de la précipitation sont le plus souvent le carbonate de sodium^{35, 41-48, 50-52, 54}, mais aussi le carbonate⁵³ ou l'hydroxyde d'ammonium⁴⁹ ou la soude⁴⁷.

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

✓ *Echange ionique*

C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolites⁵⁵, dans laquelle les protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active. Le complexe éthylène diamine d'or $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ est utilisé pour l'échange cationique⁵⁶ alors que $[\text{AuCl}_4]^-$ est utilisé pour l'échange anionique⁵⁷. Cette méthode est cependant peu utilisée.

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

Ces méthodes sont quasiment similaires et elles diffèrent seulement par l'utilisation du solvant. Dans la déposition par la phase vapeur, un flux d'un composé volatil d'or est transporté par un gaz inerte à la surface du support, suivi par une réaction chimique de transformation du précurseur en espèces actives. Les composés volatils utilisés pour les sels précurseurs sont la β -cétone diméthyl d'or⁵⁸ et l'acétylacétonate d'or⁵⁹⁻⁶¹. La déposition dans la phase liquide est proposée par Neri et coll.⁶². La solution du précurseur est déposée avec une micropipette sur un film d'alumine puis suit d'une évaporation sous flux d'ammoniaque et d'hélium. Pour le greffage, le complexe d'or en solution réagit avec la surface du support

en donnant les espèces convertibles en espèces actives. Kozlov et coll. ⁶³ ont greffé les composés $\text{Au}(\text{PPh})_3\text{NO}_3$ par échange ionique entre les clusters Au-PPh et les groupes OH du support. D'autres composés sont utilisés tels que $\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ ⁶⁴ ou $\text{Au}_9[(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ ^{65, 66}.

✓ *Dépôt photochimique*

La méthode a été mise au point par Bamwenda et coll. ⁶⁷. La suspension or – support à pH basique dans une phase eau - méthanol a été irradiée par un rayonnement UV afin de déposer le métal photochimiquement.

✓ *Relaxation thermique*

Cette méthode a été proposée par Sayo et coll. ⁶⁸. Le composé d'or utilisé dans cette technique est synthétisé par déposition en phase vapeur de l'or sur l'oligomère nylon-11. Puis ce composé est dissout dans CH_2Cl_2 afin d'obtenir un colloïde d'or mélangé avec le support. Le catalyseur final est obtenu par traitement thermique sous vide, suivi d'un traitement sous air.

✓ *Réduction in situ*

La méthode proposée par Mallick et coll. ³⁸ dérive de la déposition précipitation, mais au cours de la précipitation, différents agents réducteurs sont ajoutés afin d'obtenir de l'or métallique avant le traitement thermique. Les agents réducteurs utilisés sont NaBH_4 , l'hydrazine, le formaldéhyde ou l'éthanol ⁶⁹.

✓ *Voie Sol - Gel*

Cette méthode a été utilisée par Seker et coll. ^{70, 71} pour la préparation de catalyseurs à base d'or supportés sur alumine. Le précurseur d'aluminium (aluminium tri-sec-butoxide) est mélangé dans une solution eau - éthanol. Le précurseur d'or (acétate d'or) est ajouté après la formation du sol d'alumine. Le gel formé est séché et traité thermiquement afin d'obtenir le catalyseur final.

✓ *Préparation par spray en solution ou en suspension*

La méthode en solution a été développée par Fan et coll. ⁷². La solution aqueuse des deux précurseurs d'or et du support est atomisée dans un système ultrasonique dans un réacteur chauffé sous air. La poudre formée est récupérée par filtration. Pour éliminer l'étape

de chauffage utilisée pour évaporer la solution et diminuer la coalescence des particules d'or, la méthode a été modifiée. Une suspension support - précurseur d'or a été utilisée ⁷³.

✓ *Dépôt d'or colloïdal*

La méthode consiste à former de l'or colloïdal par réduction d' HAuCl_4 avec du chlorure de tetrakis (hydroxyméthyl) phosphonium, qui joue aussi le rôle de stabilisant. La solution colloïdale est ensuite adsorbée sur le support à pH 2 ^{74, 75}. L'or peut être réduit sous forme colloïdale par LiBH_4 comme agent réducteur et stabilisé avec le polyvinylpyrrolidone ⁷⁶.

✓ *Combustion d'une solution d'or*

Cette méthode a été proposée par Bera et coll. ⁷⁷. La solution aqueuse du précurseur d'or et de précurseur du support est mélangée avec de l'essence oxalyldihydrizide puis placée dans un four à 350°C pour la faire bouillir. La solution est enflammée pour donner le produit de combustion, qui constitue le catalyseur.

✓ *Déposition par impulsion laser*

Cette méthode a été proposée par Guzzi et coll. ⁷⁸. Elle consiste à déposer de l'or sur le support sous vide et sous faisceau laser afin d'évaporer la solution et avoir une déposition uniforme de l'or.

✓ *Co - bombardement*

Le précurseur d'or et le support sont simultanément introduits sous forme de pulses dans une atmosphère oxygénée sur un substrat en formant des couches minces. Les couches sont traitées ensuite thermiquement pour obtenir le catalyseur final ⁷⁹.

En général, toutes les méthodes de préparation rapportées dans la littérature semblent produire des nanoparticules d'or supportées. La méthode par imprégnation directe fait exception et conduit à l'obtention des grosses particules. Selon certains auteurs il est possible de contourner cet obstacle avec un traitement d'activation ⁸⁰. La taille des particules d'or obtenues par les différentes méthodes rapportées varie de 2 à 50 nm et la réussite d'une méthode dépend du contrôle précis de la synthèse et de la possibilité de stabiliser le catalyseur obtenu. La reproductibilité des catalyseurs à base d'or est difficile à atteindre et il faut donc chercher une méthode à la fois facile à contrôler et produisant des nanoparticules bien

dispersées avec une grande stabilité par rapport au frittage. Le degré de la dispersion et la stabilisation des nanoparticules d'or dépendent du type de support.

1.2.2. Les supports utilisés

Les supports les plus fréquemment utilisés pour les catalyseurs à base d'or sont les oxydes simples ou les oxydes mixtes des métaux de la première ligne de la série des métaux de transition et quelques oxydes de métaux plus lourds, comme l'oxyde de zirconium, d'indium, d'étain, le lanthane ou le cérium. Les hydroxydes de ces métaux sont peu utilisés à cause de leur faible stabilité dans des réactions exothermiques (réaction d'oxydation par exemple) ⁸¹. Différentes zéolites, quelques polymères et le carbone sont aussi rapportés dans la littérature. La surface spécifique du support et le volume poreux sont variables. Le **Tableau 3** présente les références bibliographiques pour la plupart des supports utilisés.

<i>Support</i>	<i>Références</i>
<i>Oxydes</i>	
MgO	17, 27, 82-86
TiO ₂	13, 16, 17, 31, 35, 37, 39, 40, 58-61, 64, 66-68, 75, 79, 84, 86-148
Fe ₂ O ₃ , FeO _x	17, 40, 42-45, 52, 65, 69, 78, 84, 86, 101, 122, 123, 149-177
ZnO	16, 17, 40, 46-48, 84, 116, 178-181
CuO	46
γ-Al ₂ O ₃	13, 17, 18, 20, 29, 35, 36, 59-61, 70, 71, 76, 80, 84, 86, 101, 106, 114, 122, 128, 132, 135, 146, 182-197
ZrO ₂	17, 35, 75, 87, 89, 106, 110, 129, 140, 145, 198-200
Ti-SiO ₂	201
Co ₃ O ₄ , CoO _x	35, 86, 101, 202-204
CeO ₂ , CeO _x	52, 77, 101, 158, 170, 205-217
SiO ₂	59, 60, 76, 106, 148, 218-227
MnO _x	50, 51, 101, 161, 170
SnO ₂	49, 101, 228
NiO, NiO _x	86, 101, 154

FeO _x /C	229
WO ₃	230
Sc ₂ O ₃	228
Cr ₂ O ₃	231
In ₂ O ₃	228
<i>Hydroxydes</i>	
Mg(OH) ₂	86, 101
Ti(OH) ₄	66, 147
Fe(OH) ₃	65, 168
<i>Oxydes mixtes</i>	
Hydroxyapatite	232
Kaolin	233
ZnFe ₂ O ₄	17, 40
MnFe ₂ O ₄	17
CoFe ₂ O ₄	17
NiFe ₂ O ₄	17
V ₂ O ₅ -TiO ₂	87, 89, 129
V ₂ O ₅ -ZrO ₂	87, 89, 129
CeO ₂ -Al ₂ O ₃	20
CeO ₂ -ZrO ₂	110
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	161
V ₂ O ₅ -CeO ₂	205
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	219, 234
Al ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃	235
ZnO-TiO ₂	16
TiO ₂ - SiO ₂	109, 114, 125, 236
MO _x - Al ₂ O ₃	132, 237-240
CuO-ZnO	46

<i>Zéolites</i>	
MCM-41	201, 241-243
MCM-48	241, 242
Zéolite type Y	56, 57, 78, 244-247
ZSM-5	247
Mordénite	247
C	146, 248-254
Polymères	255
SBA-15	256
Silicone poreuse	257

Tableau 3. Références bibliographiques des supports utilisés pour les catalyseurs à base d'or

Les catalyseurs d'or supportés sur titane sont les catalyseurs les plus fréquemment étudiés (*Figure 3*). Ce sont les premiers catalyseurs faits à grande échelle pour une éventuelle utilisation industrielle²⁵⁸.

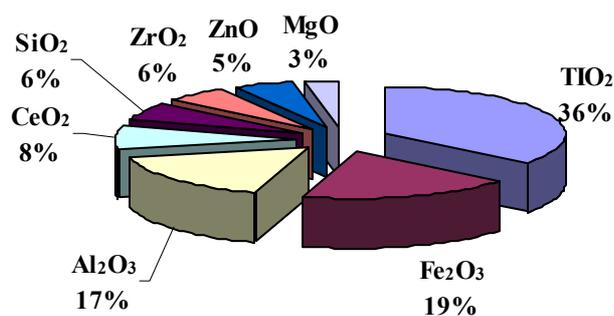


Figure 3. Fréquence d'apparition des catalyseurs supportés dans la littérature (1987-2004)

Les catalyseurs supportés sur l'oxyde de fer sont utilisés en général pour la réaction de gaz à l'eau où ils se sont montrés très actifs à basse température^{41, 123, 149}.

Le cas des catalyseurs supportés sur alumine est un peu particulier. Jusqu'en 2002 ils n'ont pas été très étudiés. Le domaine d'utilisation de ces catalyseurs est surtout la réduction des oxydes d'azote^{70, 84, 235}. L'or a été supporté sur de l'alumine en tant qu'ajout du Pt¹⁹⁵, ou sur les oxydes mixtes alumine- silice²¹⁹, alumine – MO_x (avec M = Mg, Mo, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Zn)^{237, 238}.

La littérature rapporte peu d'articles mentionnant la cérine comme support des catalyseurs à base d'or, mais l'intérêt vers ce support se renforce ces dernières années^{206, 210, 214}.

La structure du support est un facteur très important pour la stabilisation des particules d'or et permet d'avoir une très bonne dispersion du métal. Il assure une bonne interaction métal – support et fournit des sites actifs particuliers^{184,259}.

1.2.3. L'interaction métal / support

Le rôle principal du support est de stabiliser et de disperser les nanoparticules de métal. Pourtant d'autres effets se produisent à l'interface métal – support. Ils ont pour résultat des modifications importantes des propriétés catalytiques et physicochimiques du métal, mais aussi de celles du support. La définition de l'interaction métal – support a été proposée par Fogar²⁶⁰ comme :

L'influence directe du support sur la chimisorption et les propriétés catalytiques d'une phase métallique par stabilisation d'une structure métallique inhabituelle, ou par changement des propriétés électroniques à cause du transfert électronique entre les particules métalliques et le support ou par une création d'une liaison chimique entre le métal et le support.

Les interactions peuvent être classées comme interaction faible (WMSI), moyenne (MMSI) ou forte (SMSI). Les métaux supportés sur les oxydes non réductibles (SiO₂, Al₂O₃, MgO etc.) et sur carbone ou graphite ont des interactions faibles. Ceux dans les zéolites subissent des interactions moyennes. Les métaux supportés sur les oxydes réductibles (surtout TiO₂) montrent des interactions fortes²⁶¹.

Haruta³⁴ suggère que la raison de la grande stabilité thermique des catalyseurs à base d'or jusqu'à 300°C supportés sur titane est le contact épitaxial entre les nanoparticules et le support. Le contact se fait entre la face la plus dense de l'or (111) et la face (110) de l' α -Fe₂O₃, (111) de Co₃O₄, (112) de l'anatase et (110) du rutile (TiO₂). L'étude MET a révélé que des nanoparticules d'or inférieures à 2 nm ont un angle de contact avec le support inférieur à 90° et une morphologie hémisphérique. Les particules supérieures à 5 nm ont un angle de

contact supérieur à 90° et une morphologie proche de la sphère. L'influence de la méthode de préparation sur le contact entre l'or et le support est rapportée par Bamwenda et coll.⁹⁴. La déposition -précipitation conduit à des nanoparticules hémisphériques attachées très fortement sur titane. L'imprégnation et la photo-déposition produisent, quant à elles simplement les particules sphériques déposées sur la surface du support. La différence de contact entre l'or et le support affecte les propriétés catalytiques. Les catalyseurs obtenus par déposition-précipitation ont une activité catalytique en oxydation du CO (exprimée en TOF) environ quatre fois plus importante que celle des catalyseurs obtenus par imprégnation et photo-déposition.

Radnik et coll.¹⁴⁸ ont fait une étude XPS de l'or supporté sur titane. Ils trouvent un déplacement de l'énergie de liaison vers des valeurs plus basses qu'ils attribuent à un transfert d'électrons du support vers les particules d'or qui se chargent négativement. C'est un phénomène bien connu dû aux interactions métal – support fortes (effet SMSI).

Grunwaldt et coll.⁷⁵ ont conclu que le nombre de sites d'or en coordination basse diffère avec les supports à cause des interactions distinctes métal - support résultant des morphologies différentes. Cette différence de morphologie provoque les changements de l'énergie d'interface et de l'activité catalytique¹³⁴.

La littérature s'accorde sur la nature de l'alumine. Elle est classée dans les supports « inertes » avec une faible capacité à stocker l'oxygène à température ambiante. L'activité des catalyseurs d'or supportés sur alumine dépend de la taille des particules plutôt que de l'interaction métal - support et du périmètre interfacial⁸⁶. Costello et coll.¹⁸⁴ suggèrent une stabilisation d'Au (I) sur les sites spécifiques à la surface de l'alumine, tels que des vacances cationiques ou d'autres défauts.

Le support n'a pas seulement un effet bénéfique sur la stabilisation et la dispersion du métal, mais assure aussi une interaction métal – support adéquate et une surface interfaciale élevée qui est à l'origine des sites actifs spécifiques.

I.3. Réactions catalytiques

Ces 10 dernières années, l'immense intérêt pour les propriétés chimiques et catalytiques de l'or et les nombreux travaux publiés, permettent d'envisager une application potentielle dans l'industrie chimique, le contrôle de la pollution ou dans les piles à combustibles²⁶². Les catalyseurs à base d'or se sont montrés actifs mais sans avoir l'avantage sur les catalyseurs déjà employés dans plusieurs réactions: l'oxydation des sulfures et des

dithioalcanes, la formation du benzène à partir du cyclohexène, les réactions d'isomérisation, de déhydrocyclisation, et la réaction d'hydrogénolyse⁴.

Dans cette synthèse bibliographique après un rapport succinct de quelques réactions, nous allons nous intéresser en particulier à l'oxydation totale du monoxyde du carbone (CO) et aux hydrocarbures légers (CH₄, C₂, C₃) ainsi qu'à la réduction sélective des oxydes d'azote.

1.3.1. Réaction d'hydrogénation

- *Hydrogénation de CO et CO₂*

Cette réaction a été étudiée par Sakurai et coll.^{16, 40} afin de trouver une application à l'or pour la production du méthanol. Plusieurs catalyseurs ont été testés à des températures comprises entre 150 et 400°C et à une pression de 8 atm pour l'hydrogénation du CO₂. Le rendement en méthanol atteint un maximum à 250°C pour le catalyseur supporté sur ZnO. Le catalyseur Au/Fe₂O₃ est le plus actif avec une activité comparable à celle du catalyseur conventionnel Cu/ZnO à 250°C. La production de méthanol à partir de CO est moins sélective et plusieurs hydrocarbures sont produits à haute température. La sélectivité est affectée par le choix du support. Les oxydes contenant du zinc sont très actifs et sélectifs pour la synthèse du méthanol, alors que les oxydes de fer ou de titane ont un meilleur rendement en hydrocarbures et pour la réaction du gaz à l'eau inverse.

- *Hydrogénation de l'acroléine, du crotonaldéhyde et du 1,3-butadiène*

Mohr et coll.^{199, 223}, Claus et coll.²⁶³ et Schimpf et coll.¹⁰⁶ ont étudié l'hydrogénation partielle de l'acroléine. Ils ont montré que l'activité catalytique et la sélectivité par rapport au produit désiré, l'alcool allylique, augmentent avec la croissance de la taille des particules. Cela a été attribué à des effets géométriques et électroniques. L'adsorption du groupe carbonyle (C=O) d'un aldéhyde α , β -insaturé est favorisée sur les atomes de face, des plans denses (111), et l'augmentation de la taille des particules induit la présence de ces plans favorables à la formation de l'alcool allylique. Ils ont aussi conclu que le comportement inhabituel de l'hydrogénation du groupe C=O au lieu de la liaison C=C peut être attribué aux propriétés électroniques. Les mêmes résultats ont été trouvés pour l'hydrogénation du crotonaldéhyde et du 1,3-butadiène.

Okumura et coll.⁶¹ ont étudié l'hydrogénation du crotonaldéhyde et du 1,3-butadiène. Ils ont trouvé que les catalyseurs supportés sur alumine, silice et titane préparés par dépôt-précipitation et par greffage à partir de la phase vapeur et de la phase liquide manifestent une plus grande activité et sélectivité sur la liaison C=O que les catalyseurs

obtenus par imprégnation. Il a été prouvé que l'hydrogénation du 1,3 – butadiène est insensible à la taille des particules et à la nature du support, tandis que l'hydrogénation du crotonaldéhyde est sensible au support.

Bailie et coll. ²⁶⁴ ont étudié l'effet de la teneur en or et de la température de réduction sur l'hydrogénation du crotonaldéhyde. Une grande sélectivité par rapport à l'alcool insaturé (80%) est observée pour le catalyseur 5% Au/ZnO calciné à 400°C. La grande sélectivité est associée à la présence de grandes particules d'or (10-20 nm).

Dans un travail récent, Zanella et coll. ²⁶⁵ ont comparé les propriétés catalytiques des catalyseurs Au/TiO₂ préparés par déposition – précipitation (soude et urée) avec celles de Pt/TiO₂. Ils ont trouvé que la sélectivité par rapport à l'alcool crotyle dans la gamme de conversion 5-50% est très élevée et atteint 60-70%. Cette valeur est constante et indépendante de la température de réduction. Ils ont testé une série de catalyseurs avec différentes tailles de particules d'or et ils ont trouvé un maximum d'activité accompagné par un TOF élevé pour les particules d'or d'environ 2nm. Les catalyseurs à base d'or sont moins actifs, d'un ordre de grandeur deux par rapport aux catalyseurs à base de platine, mais sont plus sélectifs. Ils ont un comportement différent par rapport à la température de réduction et selon la taille des particules. Le mécanisme de la réaction a été proposé avec comme étape limitante la dissociation d'hydrogène sur les sites en coordination basse (coins et arêtes) et un mode d'adsorption du crotonaldéhyde sur l'or ponté en η^3 ou η^4 .

- *Hydrogénation des cétones α , β –insaturées en phase liquide*

Cette réaction a été étudiée par Milone et coll. ²⁶⁶ sur des catalyseurs supportés sur alumine et oxyde de fer. Ils ont conclu que les catalyseurs à base d'or sont les plus sélectifs pour hydrogénation de la liaison C=O. Ils ont mis en évidence la participation favorable du support dans l'activation de cette liaison. Ils n'ont pas observé de dépendance de la taille des particules sur l'activité et sur la sélectivité des catalyseurs.

- *Hydrogénation de l'éthylène*

Cette application a été utilisée par Guzman et coll. ⁸² pour étudier les sites actifs sur des catalyseurs formés à partir des complexes mononucléaires d'Au (III) supportés sur oxyde de magnésium. Ils ont montré que ces complexes constituent les sites actifs pour l'hydrogénation et que l'activité diminue avec l'augmentation de la taille des particules.

I.3.2. Réaction de gaz à l'eau

La réaction de gaz à l'eau ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) est un des plus anciens procédés catalytiques employés dans l'industrie chimique car c'est une voie très économique pour la production d'hydrogène et la purification du monoxyde de carbone avec une application possible dans les piles à combustible.

Cette réaction, dans le cas des catalyseurs à l'or, a été étudiée principalement par Andreeva et coll.^{41, 111, 123, 149, 206, 210, 212, 267}. Ils ont été les premiers à noter, la grande activité à basse température quand le support est l'oxyde de fer^{41, 149}. Dans ce cas, l'activité se révèle supérieure à celle du catalyseur industriel ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$)²⁶⁷. L'activité des catalyseurs à base d'or supportés sur l'oxyde de fer a été comparée à celle des catalyseurs supportés sur titane, zirconium ou oxyde de zinc, la séquence suivante a été obtenue⁴¹.



Cependant Sakurai et coll.²⁶⁸ ont trouvé une activité de Au/TiO_2 supérieure à celle de Au/ZnO , $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Le système catalytique $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ a été étudié par Venugopal et coll.⁶⁹ par réduction et oxydation en température programmée (TPR-TPO). Ils ont suggéré que Au^0 , Au(I) ou Au(III) et les groupes OH de surface sont nécessaires pour avoir une vitesse importante. Le même groupe¹⁵¹ a comparé l'activité de $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ avec un catalyseur bimétallique $\text{Au-Ru}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Ce dernier est plus actif sur toute la gamme des températures étudiées. Ils ont montré des modifications structurales du support au cours de la réaction.

La dépendance de l'activité catalytique à la température de calcination mais aussi au degré de dispersion du métal, à son état ainsi qu'aux propriétés d'un support réductible est proposé par Hua et coll.¹⁵².

Plus récemment, les catalyseurs à base d'or supportés sur céline ont été étudiés en raison des propriétés de stockage d'oxygène sur ce support. Fu et coll.^{211, 214} ont montré que l'addition d'or augmente la réductibilité de la céline. La présence d'or affaiblit la liaison O–Ce et favorise l'interaction avec CO à basses températures (en dessous de 200°C).

Ce système a été étudié très intensivement par Andreeva et coll.^{111, 206, 210, 212} qui ont trouvé que l'activité dépend de la méthode de préparation des catalyseurs qui régit la taille des particules et la répartition des sites actifs. Une étude infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a également été menée afin de proposer un mécanisme pour la réaction. L'adsorption du CO se produit sur les sites d'or alors que la dissociation de l'eau se fait sur les défauts à la surface de la céline. Les catalyseurs obtenus sont très actifs à 250°C et très stables.

L'hydroxyapatite a été testé comme nouveau support par Venugopal et coll.²³² pour la réaction du gaz à l'eau. Les catalyseurs à base d'or présentent une activité supérieure avec un facteur de 15 par rapport aux catalyseurs à base de ruthénium à basse température (110 - 120°C).

1.3.3. Synthèse de composés halogénés

L'hydrochloruration de l'acétylène est le procédé industriel utilisé pour la production de chlorure de vinyle ($\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl}$). Hutchings et coll.^{269, 270} sont les premiers à avoir testé l'or pour cette réaction. Les catalyseurs supportés sur carbone actif préparés par imprégnation sont meilleurs que les catalyseurs commerciaux. Le seul inconvénient est la désactivation qui dépend de la température de la réaction. Deux types de désactivation ont été montrés : la désactivation à basse température par la formation de coke et la désactivation à haute température due à la réduction de Au (III) en Au (I) et Au (0). La désactivation peut être évitée par ajout d'oxyde nitrique dans le mélange réactionnel.

1.3.4. Réduction des oxydes d'azote

Lee et Schwank²⁷¹ ont été les premiers à mener une étude IR sur la réduction du monoxyde d'azote par l'hydrogène sur les catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde de magnésium et sur la silice. Les résultats montrent une relation entre la nature du support et la sélectivité en azote. Les catalyseurs sont très actifs pour la réduction de NO en présence d'un excès d'hydrogène à une température proche de 300°C avec formation d'ammoniac et de protoxyde d'azote.

Kung et coll.¹⁸⁷ ont étudié la réduction de NO par le propène (C_3H_6) sur Au/ Al_2O_3 . Un maximum de conversion de NO en azote a été trouvé pour les catalyseurs qui possèdent une grande taille de particules (15-30 nm). Les catalyseurs mieux dispersés donnent une conversion inférieure à 30% avec une formation de protoxyde d'azote de l'ordre de ~10%.

Ueda et coll.^{84, 272} ont testé plusieurs catalyseurs à base d'or supporté pour la réduction de NO par C_3H_6 en présence d'oxygène et d'eau. Ils ont trouvé que la gamme de températures de réaction dépendait de la nature du support utilisé. Seul le catalyseur supporté sur alumine avec une faible teneur en or et une petite taille des particules est actif et sélectif pour la formation d'azote à 400°C. La conversion de NO en N_2 augmente avec l'addition d'eau et l'excès d'oxygène dans le mélange réactionnel. Cela permet aux auteurs de proposer comme première étape de réduction l'oxydation de NO en NO_2 suivie par la réduction de NO_2 par C_3H_6 . Le même système, Au/ Al_2O_3 , a été mélangé mécaniquement avec Mn_2O_3 ²³⁵, le

catalyseur obtenu montre une conversion de 98 % de NO dans la gamme de températures 300-500°C.

Obuchi et coll.²⁷³ ont comparé les performances catalytiques de Au/Al₂O₃ mélangé avec Mn₂O₃ à celles de Pt/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ag/Al₂O₃, Pt/ZSM-5 et Cu/ZSM-5 dans les conditions proches des échappements de moteur diesel. Le catalyseur à base d'or est le catalyseur le moins performant à basse température (200-250°C) et possède une forte sélectivité par rapport au N₂O.

Dekkers et coll.²⁷⁴ ont travaillé sur Au/Al₂O₃ et Au/SiO₂ dopé par des oxydes de différents métaux (Co, La, Ce). Au/SiO₂ s'est montré moins actif que Au/Al₂O₃ à cause de la plus grande taille des particules d'or. La présence des oxydes de métaux a un effet bénéfique sur l'activité de réduction de NO par l'hydrogène et sur la sélectivité par rapport à l'azote. Le même groupe de recherche²⁷⁵ a suivi le comportement du catalyseur Au/MO_x/Al₂O₃ (M = Mn, Mg, Ce, Li, Co, Rb, Ti) dans la réaction de réduction de N₂O par H₂ ou CO. Tous les catalyseurs sont actifs à basse température et ne contiennent que de l'or métallique postulé comme étant la phase active.

Les activités de Au/CeO₂ et Au/Al₂O₃ ont été comparées par Bera et coll.⁷⁷ dans la réaction de réduction sélective de NO par CH₄ et C₃H₈. Les catalyseurs supportés sur cérine sont actifs dans une gamme de températures comprise entre 150 et 300°C soit 400°C plus bas que ceux supportés sur alumine. Par contre Golunski et coll.²¹³ ont trouvé une conversion de NO de 80% sur les catalyseurs à base d'or supportés sur cérine à température beaucoup plus élevée (400-600°C).

Le système Au/Al₂O₃ a été très bien étudié par Seker et coll.^{18, 70, 276} pour la réduction sélective de NO par C₃H₆ ou par l'urée. L'effet de la méthode de préparation, du précurseur d'or et des conditions de la réaction ont été présentés. Il apparaît que les catalyseurs préparés par la méthode sol-gel à partir de l'acétate d'or comme précurseur sont les catalyseurs les plus actifs avec quasiment 100% de sélectivité en N₂ en absence d'eau dans le mélange réactionnel. L'addition d'eau provoque la diminution de la sélectivité en N₂ à 58%. Une procédure d'activation des catalyseurs est absolument nécessaire pour avoir une meilleure performance des catalyseurs dans ce cas.

I.3.5. Photocatalyse

Bamwenda et coll.⁶⁷ ont comparé la capacité photo - catalytique des catalyseurs à base d'or et de platine supportés sur titane pour la production d'hydrogène à partir d'éthanol. L'effet de la méthode de préparation, de la température de calcination, de la teneur en or et du

pH de la suspension initiale a été discuté. Il a été prouvé que l'or est impliqué dans l'attraction et le piégeage des photo - électrons générés, dans la réduction des électrons, la formation et la désorption d'hydrogène.

Li et coll.²⁷⁷ ont montré l'activité photo - catalytique de Au/TiO₂ pour la dégradation du bleu de méthylène et les changements des propriétés de recombinaison, de séparation, de piégeage et de transfert de charge en présence d'or.

I.4. Réactions d'oxydation

Depuis la découverte par Haruta et coll.¹⁵ des propriétés d'oxydation du CO à températures sub-ambiantes, on considère que l'or a le plus fort potentiel parmi les métaux nobles dans les réactions d'oxydation. Ainsi beaucoup d'études sur l'oxydation partielle, par exemple du propylène ou des alcools et sur l'oxydation totale du CO et des hydrocarbures ont été publiées.

I.4.1. Oxydation partielle du propylène

L'oxyde de propylène (PO) est un des plus importants produits chimiques utilisés comme précurseur pour la synthèse du polyuréthane et des polyols. Les premiers intéressés par l'utilisation des catalyseurs à base d'or pour la production de PO ont été Hayashi et coll.¹²⁰. Ils ont obtenu une sélectivité élevée (90%) en PO pour une conversion faible de 1-2% à températures dans la gamme 30 - 120°C en utilisant le titane comme support. Selon eux, la présence d'hydrogène augmente la sélectivité en PO, et l'hydrogénation du propylène est favorisée par la présence des particules inférieures à 2 nm.

Uphade et coll.²⁰¹ et Qi et coll.^{241, 242, 278} ont étudié les catalyseurs supportés sur des oxydes mixtes TiO₂-SiO₂ et sur des zéolites Ti-MCM. Ils ont trouvé une influence du rapport Ti/Si sur la sélectivité. Le catalyseur le plus performant a été le catalyseur supporté sur Ti-MCM-41 avec un rapport Ti/Si de 3/100 donnant une sélectivité en PO de 93% pour une conversion maximale de 3,2%. L'augmentation du rapport Ti/Si provoque une diminution de la température de réaction et de la sélectivité. Une étude IR a montré que l'augmentation de la température de calcination favorise la formation des unités TiO₄ en coordination tétraédrique à la surface de la silice. Ces sites sont jugés responsables de l'augmentation de la dispersion de l'or et de l'amélioration de la sélectivité. Les zéolites modifiées présentent une plus grande sélectivité en PO, mais une désactivation plus rapide par régénération des surfaces hydroxylées. Une promotion par la présence de Na⁺ et/ou Cl⁻ a été trouvée.

Zwijnenburg et coll.¹¹⁸ ont fait une étude par XPS et Mössbauer de catalyseurs Au/TiO₂ afin de déterminer la phase active pour l'oxydation partielle du propylène en présence d'hydrogène. Les résultats obtenus montrent la présence d'or métallique exclusivement au cours de la réaction. Le même groupe de recherches²³⁶ a étudié l'effet de l'addition d'un second métal sur l'activité et la sélectivité en PO. L'addition de Pt et Pd a un effet bénéfique sur l'activité et la stabilité des catalyseurs à basse température, mais à hautes températures, l'hydrogénation devient majoritaire avec formation de propane, produit non désiré.

I.4.2. Oxydation des composés volatils organiques

Les composés volatils organiques forment une classe de polluants atmosphériques très importante à cause de leur pouvoir de destruction de la couche d'ozone. Minico et coll.^{155, 279} ont étudié l'oxydation du 2-propanol, du méthanol, de l'éthanol, de l'acétone et du toluène sur des catalyseurs supportés sur oxyde de fer. Les catalyseurs sont très actifs car l'or affaiblit la liaison Fe – O, ce qui augmente la mobilité de l'oxygène dans le réseau cristallin et favorise l'oxydation. Ils ont suggéré le rôle dominant des sites d'or oxydés dans la réaction. La même conclusion a été faite par Centeno et coll.²⁰ en étudiant les catalyseurs supportés sur CeO₂-Al₂O₃ et Al₂O₃ pour l'oxydation du n-hexane, du benzène et du 2-propanol. L'addition de la cérine dans le système catalytique augmente l'activité en assurant la mobilité de l'oxygène dans le réseau et un état d'oxydation de l'or adéquat.

Scire et coll.¹⁵⁷ ont comparé l'activité des catalyseurs à base de métal du groupe IB supporté sur oxyde de fer dans l'oxydation du 2-propanol, du méthanol et du toluène. L'ordre suivant pour l'activité a été obtenu :



Une étude de l'effet de la méthode de préparation des catalyseurs supportés sur cérine a été rapportée par la même groupe de recherches²⁰⁹. Les catalyseurs préparés par déposition – précipitation se sont révélés plus actifs que les catalyseurs faits par coprécipitation pour l'oxydation des composés cités ci-dessus. Un mécanisme de type Mars - van Krevelen a été proposé.

I.4.3. Oxydation des alcools

Haruta et coll.¹⁶¹ ont testé le catalyseur Au/Fe₂O₃ pour l'oxydation du méthanol et de ses intermédiaires, le formaldéhyde et l'acide formique. Ils ont trouvé une activité supérieure à celle de Pd /Al₂O₃ et inférieure à Pt/Al₂O₃ pour ces trois composés.

Berndt et coll.¹⁸⁶ ont corrélé l'activité catalytique pour l'oxydation de l'éthylène glycol en acide glycolique avec le taux d'oxygène adsorbé sur les catalyseurs Au/Al₂O₃ pour un degré de dispersion différent. La réaction a été rapportée comme étant non sensible à la structure.

Carrettin et coll.^{248, 280} ont étudié l'oxydation sélective de glycérol en acide glycérique sur les catalyseurs supportés sur carbone actif et graphite. Les catalyseurs se sont révélés complètement inactifs. Une sélectivité de 100% en acide glycérique pour une conversion élevée a été obtenue en ajoutant de la soude. Ils ont proposé un mécanisme réactionnel passant par la déshydrogénation initiale d'un groupe OH primaire par la soude.

Sheng et coll.²⁰⁷ ont trouvé que l'or supporté sur cérine est un catalyseur très actif pour l'oxydation totale de l'éthanol. Ce catalyseur a une activité qui n'excède pas celle d'autres métaux supportés sur cérine (Pd, Rh, Pt), mais son avantage est le fort rendement en CO₂.

1.4.4. Oxydation en phase liquide

Prati et coll.²⁵⁰ ont été les premiers à employer les catalyseurs supportés sur carbone pour l'oxydation en phase liquide des diols dans des conditions douces. Les catalyseurs ont montré une activité comparable à celle des catalyseurs à base de Pt et Pd, une sélectivité élevée pour l'oxydation des OH primaires et une bonne résistance à l'empoisonnement.

Le même groupe¹⁴⁶ a comparé les activités des catalyseurs supportés sur carbone, alumine et titane. Seules les particules de taille 7-8 nm supportées sur carbone sont actives pour l'oxydation, tandis que sur alumine et titane des particules plus petites sont nécessaires.

Biella et coll.^{13, 249, 251, 254} ont approfondi les études sur l'oxydation en phase liquide sur des catalyseurs Au/C. Ces catalyseurs sont plus performants et plus résistants que les catalyseurs à base de platine et palladium pour l'oxydation du D-glucose, des aldéhydes, des aminoalcools, de l'éthylèneglycol etc.

Milone et coll.¹⁵⁰ ont étudié l'oxydation de l'alcool salicylique dans des conditions douces sur Au/Fe₂O₃, et ont obtenu un rendement en aldéhyde salicylique de 90%. Le mécanisme proposé implique la participation de l'oxygène du réseau cristallin.

Un travail récent de Besson et coll.⁹³ a rapporté l'application des catalyseurs à base d'or supportés sur titane pour l'oxydation en phase liquide de l'acide succinique. Selon eux, l'or supporté sur TiO₂ est un candidat très prometteur pour l'oxydation en phase liquide mais une très bonne dispersion du métal est indispensable pour l'activité.

I.4.5. Synthèse du peroxyde d'hydrogène

Landon et coll.²⁸¹ ont comparé la performance des catalyseurs à base d'or et de platine supportés sur carbone pour la synthèse directe de H₂O₂ à partir de H₂ et O₂. Les catalyseurs à base d'or sont très actifs et sélectifs à basse température (2°C). La vitesse de la réaction augmente nettement si les deux métaux sont présents dans le catalyseur.

I.4.6. Décomposition d'ozone

Le catalyseur Au/Fe₂O₃ a été utilisé par Hao et coll.¹⁵⁴ pour la décomposition catalytique de l'ozone en présence d'oxygène. Ce catalyseur est très actif à basse température.

I.5. Oxydation totale des hydrocarbures

Comme les essences sont des mélanges complexes d'hydrocarbures, produisant de l'énergie au cours de leur oxydation, la formation de produits imbrûlés est observée, surtout dans le cas des hydrocarbures légers, accompagnés par la formation de monoxyde de carbone. Actuellement, à peu près 90% de l'émission de ces polluants est produite dans les premières minutes de mise en route du véhicule. Pour répondre à ce problème il faut introduire un catalyseur dans le pot d'échappement capable d'oxyder les hydrocarbures non brûlés à une température inférieure à 300°C.

Waters et coll.²⁸² ont étudié les catalyseurs à base d'or pour la réaction d'oxydation totale du méthane. L'activité des catalyseurs varie selon le support et selon l'ordre suivant:



Ils ont attribué la grande activité de Au/Co₃O₄ en dessous de 250°C à l'existence de particules d'or à l'état oxydé Au(III).

Au/MgO a été utilisé comme catalyseur pour l'oxydation totale du méthane par Blick et coll.²⁷. Une relation entre la morphologie des particules d'or et l'activité a été mise en évidence. Les particules bidimensionnelles qui existent dans les catalyseurs à faible teneur en or sont jugées néfastes à l'activité. L'augmentation du pourcentage de particules tri-dimensionnelles de taille comprise entre 5 et 10 nm provoque une croissance notable d'activité.

Grisel et coll.^{19,283} ont étudié l'influence de la méthode de préparation et de l'addition de différents oxydes métalliques (MO_x) au système Au/Al₂O₃ pour l'oxydation totale du méthane. Les catalyseurs préparés par déposition – précipitation avec l'urée se sont montrés les plus actifs, mais ne résistent pas au frittage lors de la réaction. L'activité a été corrélée à la présence de sites métalliques. L'addition de MO_x stabilise les petites particules d'or sur le

support Al_2O_3 résistant à un traitement thermique jusqu'à 700°C . L'activité pour l'oxydation du méthane a été comparée pour tous les catalyseurs et la séquence suivante a été obtenue :



Un modèle pour cette réaction a été proposé. Le CH_4 est adsorbé sur l'or et l'oxygène dissocié sur les MO_x au voisinage de périmètre Au - MO_x .

Le même groupe ²³⁸ a étudié l'oxydation du propène sur des catalyseurs supportés sur alumine ou oxydes mixtes $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$. Les catalyseurs à plusieurs composants sont beaucoup plus actifs en raison de la synergie entre l'or très bien dispersé et les supports réductibles.

Haruta et coll. ⁹² ont comparé l'activité des catalyseurs à base d'or et de platine supportés sur titane dans la combustion complète du propène. L'activité supérieure des catalyseurs à base de platine pour cette réaction et la suppression négligeable de l'activité en présence d'oxyde de soufre SO_2 ont été rapportées.

L'oxydation complète du benzène a été intensivement étudiée par Andreeva et coll. ^{87, 89, 205}. Les catalyseurs à base d'or sur titane, zircone et cérite et promus avec l'oxyde de vanadium ont été utilisés. Un effet de synergie fort a été établi entre l'or et l'oxyde de vanadium sous forme de structures polyvanadates. Ce groupe a déterminé le rôle respectif de l'oxyde de vanadium pour l'activation du benzène et celle de l'or pour l'activation de l'oxygène.

1.6. Oxydation du monoxyde de carbone

1.6.1. Oxydation sélective en présence d'hydrogène

La possibilité d'utiliser l'hydrogène comme carburant a suscité un énorme intérêt dans la communauté scientifique. L'hydrogène peut être généré en grandes quantités par reformage en présence d'eau ou par oxydation partielle de composés liquides tels que le méthanol ou l'essence. La réaction de gaz à l'eau ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) présente l'avantage d'avoir un bon rendement en H_2 et d'éliminer le CO, produit toxique. Cependant, l'hydrogène ainsi produit contient environ 1% de CO, qu'il faut éliminer par oxydation sélective, pour une utilisation dans les piles à combustibles par exemple.

Sanchez et coll. ²⁸⁴ ont utilisé le système Au/ MnO_x pour l'oxydation de CO en présence d'hydrogène. Ils ont rapporté une conversion de CO de 100% à 0°C , au-delà de cette température, l'oxydation d' H_2 commence. La différence dans les températures

d'oxydation des deux gaz a été attribuée à la nature des sites. Les catalyseurs sont très stables même en présence de CO₂ et d'eau dans le mélange réactionnel.

Un peu plus tard Bethke et coll.¹⁸² ont testé les catalyseurs supportés sur alumine. Une influence de l'ajout de l'agent dispersant (citrate de magnésium) au cours de la préparation a été trouvée. Les catalyseurs ont une sélectivité maximale en CO₂ d'environ 70%.

L'oxydation sélective de CO en présence d'hydrogène a été intensivement étudiée par Grisel et coll.^{238, 285, 286} sur les systèmes Au/Al₂O₃ avec des additifs MgO, MnO_x ou un mélange des deux. La présence de ces ajouts provoque une augmentation de la vitesse d'oxydation de CO et d'H₂. Dans le cas de MgO cette augmentation est attribuée à la réduction de la taille des particules d'or. Pour MnO_x, la raison avancée est sa possibilité d'apporter de l'oxygène dans les cycles redox de Mars – van Krevelen. L'ajout d'eau a été jugé bénéfique pour les catalyseurs avec MgO et négative pour les catalyseurs avec MnO_x.

L'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs à base d'or supporté sur différents oxydes de métaux (Al₂O₃, Fe₂O₃, CeO₂, TiO₂, Co₃O₄, SnO₂) ont été étudiées par Schubert et coll.¹⁰¹. Une dépendance avec la nature du support a été trouvée. Les catalyseurs supportés sur des oxydes réductibles sont plus actifs et plus sélectifs en CO₂ que les autres. Une désactivation pour les catalyseurs supportés sur alumine est observée et attribuée à la formation d'espèces carbonatées à la surface du support. Selon ces auteurs, Au/CeO₂ et Au/Fe₂O₃ sont les meilleurs candidats pour une éventuelle application industrielle. Le même groupe de recherches²⁸⁷ a approfondi l'étude de Au/Fe₂O₃ et sa performance en présence de CO₂ et H₂O par l'IR. Ils ont corrélé la réduction d'activité du catalyseur en présence de CO₂ à la formation de carbonates et l'effet bénéfique de la présence de l'eau à l'inhibition de l'oxydation de l'hydrogène. Ces effets sont plus marqués à basse température (40°C).

Ces effets ont aussi été observés par Luengnaruemitchai et coll.²¹⁶ sur les catalyseurs à base d'or supportés sur cérine. Ils ont montré le rôle crucial de la méthode de préparation pour l'obtention des catalyseurs très actifs et sélectifs. L'effet de la concentration en oxygène a été aussi étudié (rapport optimal CO/O₂ égal à 1).

Une étude cinétique sur le mécanisme de la réaction a été menée par Schumacher et coll.²⁸⁸ pour le catalyseur Au/TiO₂. Les résultats ont montré que l'hydrogène influence l'oxydation du CO par adsorption compétitive sur les nanoparticules d'or. Une formation de carbonates et formiates a été observée au cours de la réaction. Ces produits ne sont pas des intermédiaires de la réaction, et leur formation peut être inhibée dans une atmosphère riche en hydrogène.

I.6.2. Oxydation complète de CO

L'oxydation complète du CO est la réaction la plus étudiée dans le domaine de la catalyse à l'or. Plusieurs facteurs influencent l'activité catalytique comme la méthode de préparation, la taille des particules et leur morphologie qui sont la conséquence de la méthode de préparation, de la nature du support, du traitement thermique ou des procédés d'activation et du mélange réactionnel (présence d'eau, SO₂, H₂ etc.)

I.6.2.1. Facteurs influençant l'activité

- *Méthode de préparation*

Les premiers à avoir fait une étude détaillée de l'effet de la méthode de préparation sur l'activité en oxydation du CO, de catalyseurs à base d'or, ont été Bamwenda et coll.⁹⁴ Selon eux, les catalyseurs préparés par déposition – précipitation sont plus actifs que les catalyseurs préparés par imprégnation et photo - déposition. L'activité de ces catalyseurs a été comparée avec celle de catalyseurs à base de platine et elle est dix fois plus importante. Il existe un accord général dans la littérature sur le fait que les méthodes de préparation telles que déposition – précipitation, coprécipitation et déposition en phase vapeur produisent des catalyseurs très bien dispersés avec une taille de particules < 5 nm, qui sont très actifs en oxydation du CO. Cependant, l'imprégnation conduit à des catalyseurs mal dispersés avec des tailles de particules supérieures à 10 nm, qui ne sont pas actifs en oxydation du CO. Un traitement d'activation par réduction sous hydrogène suivi d'une oxydation et d'une nouvelle réduction peut augmenter l'activité des catalyseurs⁸⁰.

- *Taille des particules*

L'oxydation de CO n'a pas lieu sur or massif, par contre si l'or est dispersé sur un support sous forme de nanoparticules plus petites que 5 nm, une activité extraordinaire a été observée^{79, 231}. Valden et coll.⁹⁵ ont étudié la cinétique de l'oxydation du CO à basse température sur des clusters d'or de différentes tailles supportés sur titane en couches minces. Ils ont observé une dépendance forte du TOF et de l'énergie d'activation avec la taille des clusters d'or. Ainsi une augmentation de l'activité spécifique pour des clusters ayant une taille de 3.2 nm a été mise en évidence (**Figure 4**). Il a été proposé que la sensibilité à la structure des catalyseurs à base d'or provient du changement des propriétés électroniques des clusters d'or en fonction de la taille et qu'il existe un optimum vers 2-3nm^{58, 289}.

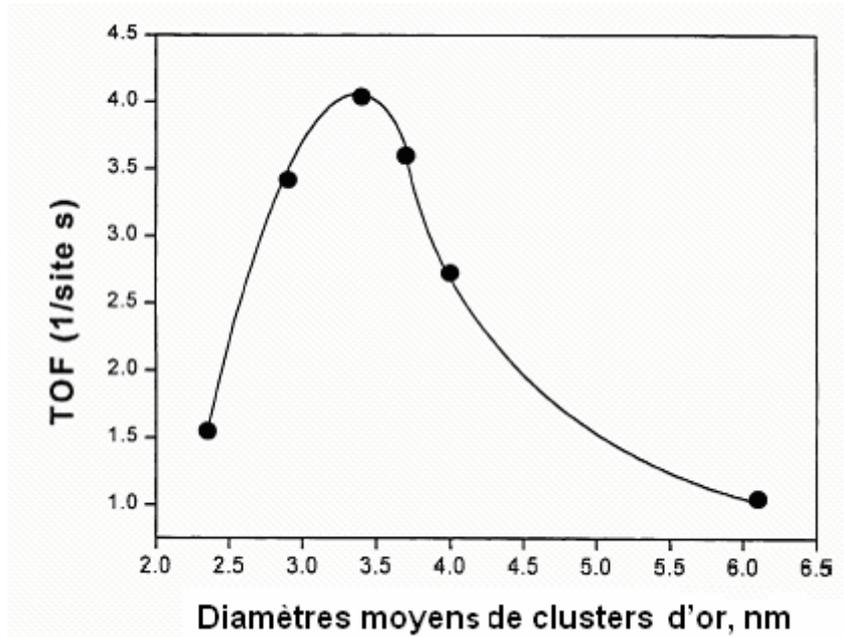


Figure 4. Variation de l'activité en oxydation du CO en fonction de la taille des clusters d'or d'après ⁹⁵

- *Morphologie des particules et interactions métal - support*

Haruta ⁷⁹ a étudié l'influence de la méthode de préparation sur la morphologie des particules d'or. Les méthodes par déposition – précipitation, coprécipitation et déposition en phase vapeur produisent des particules hémisphériques qui sont liées fortement au support par des faces planes et qui sont beaucoup plus résistantes au traitement thermique que des particules sphériques. Haruta ³⁴ a suggéré que la raison de la grande stabilité thermique des catalyseurs à base d'or supportés sur titane provient du contact épitaxial entre les nanoparticules et le support. L'étude MET a révélé que les nanoparticules d'or inférieures à 2 nm ont un angle de contact avec le support inférieur à 90° et une morphologie hémisphérique. Les particules supérieures à 5 nm ont un angle de contact supérieur à 90° et une morphologie proche de la sphère.

Le même groupe de recherches ³³ a traité thermiquement un mélange mécanique de particules d'or sphériques d'environ 5 nm avec du titane. Une augmentation de l'activité des catalyseurs avec la croissance de la température de calcination a été trouvée. Les auteurs concluent que la nature du contact de l'or qui conduit à une plus longue distance de périmètre interfacial est à l'origine de l'activité à basse température.

Horvath et coll. ¹⁶⁰, en étudiant le système Au/Fe₂O₃, ont conclu que ce n'est ni la taille des particules ni l'état d'oxydation de l'or qui compte pour avoir une très bonne activité,

mais que le facteur le plus important est l'interaction électronique entre les particules et le support.

Un peu plus tard, Gupta et coll.²⁹⁰ ont suggéré que l'activité catalytique du catalyseur Au/Fe₂O₃ pour l'oxydation de CO est due au transfert d'énergie de chimisorption de la particule d'or vers le support, ce qui provoque une augmentation de la température à l'interface métal – support qui joue le rôle de site actif.

- *Nature du support*

Beaucoup de matériaux ont été utilisés comme supports pour les catalyseurs à base d'or. Ils ont été présentés au début de ce chapitre (cf. supports utilisés).

En ce qui concerne l'oxydation du CO, les supports ont été séparés par Schubert et coll.⁸⁶ en deux groupes : les supports « actifs » et les supports « inertes ». Les catalyseurs utilisant des oxydes basiques et irréductibles comme Al₂O₃, MgO et SiO₂, sont peu actifs alors que ceux employant des oxydes réductibles comme Fe₂O₃, NiO_x, CoO_x, TiO₂, sont actifs. Il a été prouvé que les catalyseurs à base d'or supportés sur les oxydes inertes montrent une forte dépendance de l'activité catalytique avec la taille des particules⁵⁹. Pour ce système, une adsorption d'oxygène sur les sites de défauts (arêtes et coins)²⁹¹ des particules d'or a été proposée.

L'augmentation de l'activité catalytique sur les catalyseurs à base d'or supportés sur les oxydes réductibles a été attribuée à la capacité de ces supports à fournir de l'oxygène. On dit que la réaction est sensible à la structure de l'interface métal – support²⁹² et au traitement thermique des catalyseurs^{28, 57}. Les auteurs ont suggéré, dans le cas des supports actifs, que la dissociation de l'oxygène, étape limitante de la réaction, se fait à l'interface métal – support suivie par un épandage de l'oxygène atomique sur les particules d'or.

Les deux types de supports peuvent produire des catalyseurs actifs pour l'oxydation de CO, mais le mécanisme (cf. Chapitre I : Les mécanismes proposés) et les facteurs influençant l'activité sont différents.

- *Traitement thermique*

La basse température de fusion de l'or peut provoquer le frittage des particules au cours de la réaction ou du traitement thermique avant la réaction. Le choix de la température de calcination est donc très important. La température de calcination optimale d'après la littérature est de 300°C. Park et Lee¹²² ont rapporté une diminution de l'activité des catalyseurs Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂, Au/Al₂O₃ avec l'augmentation de la température de

calcination. Les études XPS et XAFS ont montré une évolution de Au(OH)₃ vers l'oxyde Au₂O₃ puis la réduction en Au (0) avec la température. L'existence de l'or oxydé et la facile obtention d'une interface métal – support ont été jugées bénéfiques pour l'oxydation de CO. Lee et coll.⁵⁰ ont montré l'importance de l'atmosphère de calcination pour les catalyseurs à base d'or supporté sur des oxydes de manganèse. Les catalyseurs traités sous air sont plus actifs que les catalyseurs traités sous hydrogène ou sous vide en raison d'une interaction plus forte entre le métal et le manganèse oxydé. Maciejewski et coll.¹⁴⁰ n'ont pas observé de frittage des particules d'or supportées sur TiO₂ et ZnO jusqu'à 600°C. Au/TiO₂ calciné à 500°C et Au/ZnO calciné à 560°C présentent une activité maximale en oxydation de CO. Boccuzzi et coll.¹²⁷ ont rapporté une augmentation de la taille des particules (Au/TiO₂) de 2.4 à 10.6 nm avec l'accroissement de la température de calcination de 200°C à 600°C pour les catalyseurs préparés par déposition - précipitation. Ils ont aussi trouvé que l'augmentation de la température provoque une distribution différente des sites spéciaux de coins et d'arêtes. L'activation d'Au/Al₂O₃ à 200°C sous hydrogène a été proposée par Chen et Yeh¹⁹¹.

- *Mélange réactionnel*

L'effet de la présence de l'eau dans le mélange réactionnel pour l'oxydation complète du CO a été étudié par Daté et coll.^{108, 126}. L'activité des catalyseurs supportés sur titane est 10 fois plus grande en présence de 200 ppm d'eau, mais au-delà le catalyseur se désactive probablement par blocage des sites actifs. Selon eux, l'eau adsorbée sur le catalyseur est plus importante que l'eau issue de la phase gaz. Ceci impliquerait une participation d'espèces formées par l'eau au mécanisme de la réaction. Costello et coll.^{185, 193} ont trouvé que la présence concomitante du mélange eau - hydrogène empêchait la désactivation de catalyseurs à base d'or supporté sur alumine au cours de la réaction, bien qu'individuellement ils ne jouent aucun rôle.

Ruth et coll.⁹² ont étudié l'effet de l'addition de SO₂ dans le mélange réactionnel sur le catalyseur à base d'or et de platine supportés sur TiO₂. Seule la désactivation sur le système Au/TiO₂ a été observée en présence de SO₂ ce qui confirme l'activité des sites de défauts.

1.6.2.2. Nature de la phase active

Plusieurs études ont été faites pour trouver la nature des sites actifs et comprendre les propriétés de chimisorption des réactifs. Ces études ne sont pas conclusives et le débat reste ouvert. Les études XPS²⁹³ et Mössbauer^{109, 114, 118} ont révélé l'existence de l'or métallique seulement. D'autres études^{95, 148} ont mis en évidence le transfert d'électrons du support vers

les particules d'or et la différence de comportement des particules selon la taille et la structure géométrique. Une étude FTIR menée par Boccuzzi et coll.¹²³ montre une adsorption de CO sur des petits clusters d'or chargés négativement, mais ces clusters sont jugés inactifs dans la réaction. Le même groupe¹²⁷ a conclu qu'une activité supérieure des catalyseurs à base d'or dans l'oxydation du CO a pour cause la forte concentration des atomes d'or aux coins et aux arêtes. Park et coll.¹²² et Dekkers et coll.⁹⁷ ont rapporté que les sites actifs sont les sites positivement chargés. Une coexistence de Au (0) et Au (I) a été trouvée par Minico et coll.¹⁵⁹ Les espèces positivement chargées sont jugées plus actives en oxydation mais aussi moins stables que l'or métallique. Costello et coll.¹⁸⁴ ont proposé comme site actif un ensemble d' $\text{Au}^+ - \text{OH}^-$ et Au(0). Un mélange de Au(0) et de $\text{Au}(\text{OH})_3$ a été trouvé par Epling et coll.⁵² pour les catalyseurs à base d'or supportés sur Fe_2O_3 et Co_3O_4 . Finch et coll.⁴⁵ ont postulé que l'oxy-hydroxyde de l'or ($\text{AuOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) était la phase active. L'existence d'Au (0), associé à $\text{Au}^{\delta+}$ situé aux coins et aux arêtes ou de l'oxyde de l'or (Au_2O_3) est aussi fréquemment rapportée^{171, 294, 295}.

Le prétraitement des catalyseurs influence l'état d'oxydation de l'or. La calcination sous air, sous atmosphère inerte ou sous hydrogène ainsi que les conditions de réaction sont des paramètres essentiels. Les espèces d'or oxydées sont instables même sous air et elles se décomposent en Au(0) avec l'augmentation de la température. Cette augmentation provoque une perte de la capacité de chimisorption et la désactivation des catalyseurs^{42, 198}.

La nature de la phase active a aussi généré un grand intérêt ces dernières années dans le milieu de la chimie quantique. Valden et coll.²⁸⁹ ont étudié des clusters d'or (1-6 nm) supportés sur titane et leur comportement inhabituel dans l'oxydation du CO. Ils ont déterminé que la sensibilité par rapport à la structure est liée à l'effet de la taille elle-même simulée par des épaisseurs d'îlots d'or différentes. Les îlots contenant deux couches d'atomes d'or ont été trouvées les plus actives en oxydation de CO. Sanchez et coll.²⁹⁶ ont trouvé que le cluster le plus petit à l'origine de l'activité catalytique de Au/MgO est Au_8 . Un transfert électronique de la surface du support vers les clusters d'or a été observé. Une étude de l'activation de l'oxygène sur les clusters d'or a été faite par Salisbury et coll.²⁹⁷ et Stolcic et coll.²⁹⁸ Il a été suggéré que l'oxygène agit comme accepteur d'un électron en formant l'ion superoxyde (O_2^-), quoique les clusters d'or gardent une paire d'électrons. Ces espèces, activées par l'oxygène, peuvent être impliquées dans l'oxydation de CO à basses températures. Le même groupe²⁹⁹ a étudié l'adsorption de CO et O_2 sur des clusters d'or anioniques et a conclu que la co-adsorption des gaz se fait de façon non compétitive et que le cluster Au_6^- est capable d'oxyder CO avec une vitesse 100 fois plus importante que les

clusters supportés. La co-adsorption des deux gaz sur les clusters d'or anionique a été étudiée par Hagen et coll.³⁰⁰ et un complexe intermédiaire $\text{Au}_2(\text{CO})(\text{O}_2)^-$ a été obtenu.

Lopez et Norskov³⁰¹ en utilisant la méthode de calculs DFT ont donné une explication de l'activité inhabituelle du cluster Au_{10} . Ils ont trouvé que sa structure électronique est très différente de celle des atomes à la surface d'un cristal d'or à cause d'un arrangement structural spécial. Le même type de calcul a été utilisé par Franceschetti et coll.³⁰² pour la chimisorption d'oxygène sur des petits clusters d'or négativement chargés. Ils ont trouvé que l'oxygène s'adsorbe sur l'or de façon dissociative en formant les ponts O-Au-O. Kimble et coll.³⁰³ ont trouvé que l'addition de CO à l'espèce oxydée d'or (AuO^- et AuO_3^-) a un effet promoteur pour l'oxydation de CO.

Même s'il existe beaucoup de controverses dans la littérature, nous pouvons conclure que la nature de la phase active dépend fortement de la taille des particules et de sa géométrie structurale, de la nature du support et de ses interactions avec les particules d'or ainsi que du traitement thermique et des conditions de la réaction.

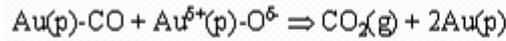
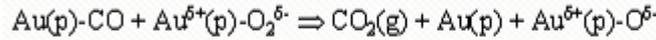
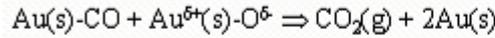
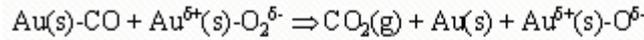
1.6.2.3. Mécanismes proposés

Tous les mécanismes proposés dans la littérature reposent sur la nature de la phase active considérée par les auteurs. Deux mécanismes généraux pour les catalyseurs à base d'or supporté sur les oxydes réductibles et un mécanisme pour les catalyseurs supportés sur alumine ont été proposés. Les différences proviennent de la nature de la phase active et des intermédiaires de la réaction.

Bocuzzi et coll.^{180, 304} ont proposé un mécanisme en quatre étapes pour les catalyseurs Au/ZnO et Au/TiO_2 en supposant que les sites actifs sont les particules d'or métallique. Le mécanisme inclut l'adsorption de CO sur l'or, suivie par l'adsorption d'oxygène sur le support sur le périmètre des particules d'or, la formation d'espèces carbonées sur le support et leur décomposition en CO_2 . Ce mécanisme a été modifié plus tard par Haruta et coll.⁸⁸ qui ont supposé que les sites actifs sont $\text{Au}(0)$ et $\text{Au}^{\delta+}$ situés à l'interface $\text{Au}-\text{TiO}_2$. Le mécanisme est présenté schématiquement sur la **Figure 5**.

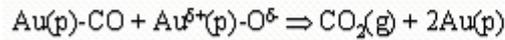
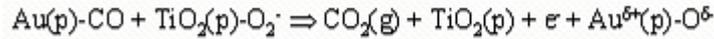
Réactions à la surface de l'or

< 200 K

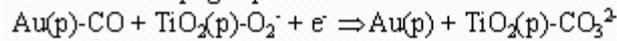


Réactions à l'interface

> 300 K



< 300 K accompagné par



(s) marche, (p) périmètre, (g) phase gaz

Figure 5. Mécanisme d'oxydation de CO sur Au/TiO₂ proposé par Haruta

Un mécanisme qui inclut également l'or métallique et Au (III) comme sites actifs a été proposé par Bond et Thompson³⁰⁵ (Figure 6). Le CO est d'abord adsorbé sur un atome d'or en coordination basse et un groupe OH du support se déplace vers Au(III) en formant un groupe carboxylique et une lacune anionique, celle-ci est remplie par l'oxygène sous la forme d'O₂⁻. Cet ion (O₂⁻) va oxyder le groupe carboxylique en formant CO₂ et un groupe OH₂⁻ à la surface. Ce groupe (OH₂⁻) réagit à nouveau avec CO donnant du CO₂ et deux groupe OH à la surface.

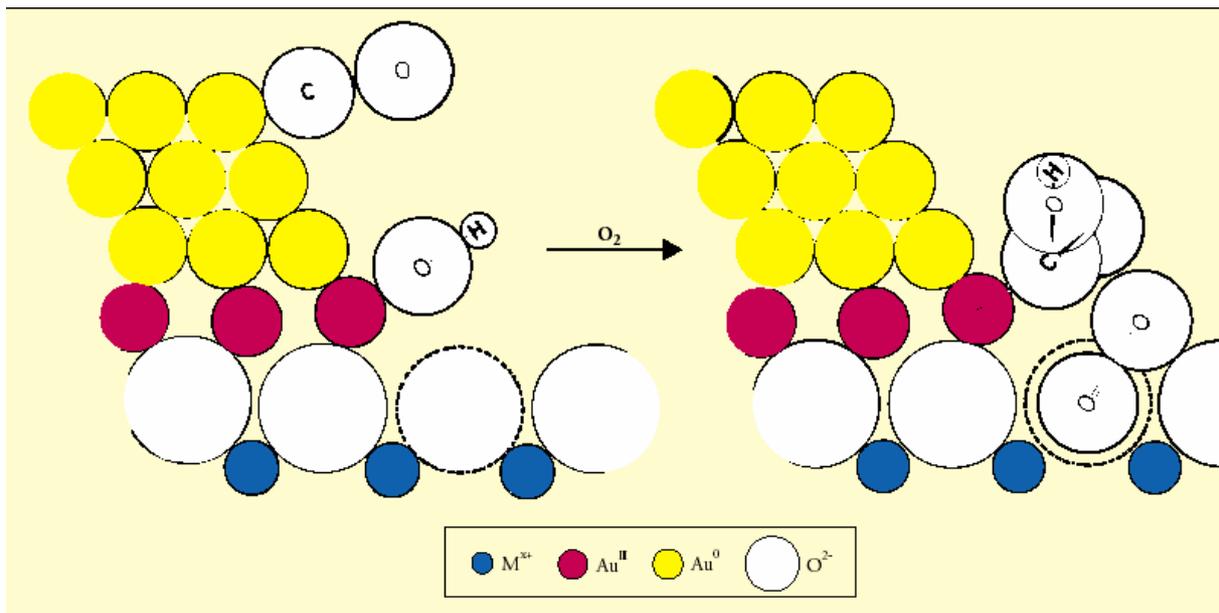


Figure 6. Mécanisme d'oxydation du CO proposé par Bond -Thompson

Costello et coll.^{184, 185} ont proposé un mécanisme d'oxydation de CO sur Au/Al₂O₃ en considérant Au⁺-OH et Au(0) comme les sites actifs (**Figure 7**). La réaction procède par insertion du CO adsorbé dans la liaison Au⁺-OH en formant un hydroxycarbyloxy. La réaction peut passer soit par l'oxydation de ce groupe en bicarbonate, suivie par sa décomposition en CO₂ et Au⁺-OH, soit par décarboxylation de l'hydroxycarbyloxy en CO₂ et Au-H, qui est oxydé plus tard par l'oxygène en Au⁺-OH. Le rôle de Au(0) dans ce mécanisme est d'activer l'oxygène, alors que Au(I) est le site de transformation de CO en CO₂.

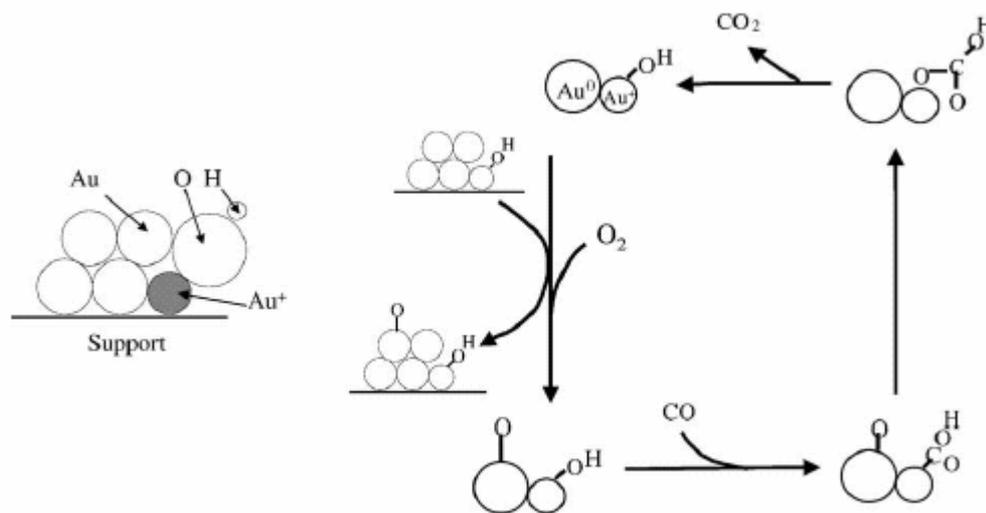


Figure 7. Mécanisme d'oxydation du CO sur Au/TiO₂ proposé par Costello et coll.

I.7. Conclusions

Ces dix dernières années, la capacité des catalyseurs à base d'or à catalyser plusieurs réactions a été largement étudiée. Pour qu'un tel catalyseur soit actif il est essentiel d'obtenir des nanoparticules d'or supportées sur un oxyde minéral. Pour cela, beaucoup de méthodes de préparation ont été mises au point, mais la plus utilisée et la plus convenable reste la déposition – précipitation. Cette méthode produit des particules ayant une taille inférieure à 3 nm, mais des problèmes comme la reproductibilité ou la perte d'or dans la méthode classique, c'est-à-dire en utilisant NaOH ou Na₂CO₃ comme précipitant sont souvent rapportées. Cependant l'utilisation de l'urée comme agent précipitant permet de contrôler la quantité d'or déposée. Le choix du support est très important car il ne permet pas seulement de stabiliser des nanoparticules d'or métallique, mais également de fournir, par l'interaction métal – support, des sites actifs participant à la réaction.

Les catalyseurs à base d'or sont employés avec succès dans les réactions d'hydrogénation des composés α - β insaturés. Ces catalyseurs ont montré un comportement inhabituel par rapport à la structure et la sensibilité de l'hydrogénation du groupe C=O au lieu de C=C, attribué à l'effet de la taille quantique, qui change les propriétés électroniques des petites particules d'or.

Les catalyseurs à base d'or ont été rapportés comme étant très puissants pour les réactions d'oxydation sélective ou complète. L'oxydation du CO se fait à température sub-ambiante. Une application possible des catalyseurs à base d'or est envisagée dans le domaine de la combustion des hydrocarbures et de CO à basses températures.

Dans cette thèse nous allons nous intéresser à la préparation contrôlée des catalyseurs à base d'or supportés sur alumine et à leur application pour la combustion des hydrocarbures et de CO à basse température. Le Chapitre II est consacré à la préparation, la caractérisation et le comportement catalytique des catalyseurs à base d'or synthétisés par les méthodes dites conventionnelles (déposition – précipitation, coprécipitation, sol gel et imprégnation). Les avantages et les inconvénients de ces méthodes seront également discutés. Une nouvelle méthode de préparation, l'échange anionique, sera appliquée dans le Chapitre III. Les études complètes de la solution du précurseur d'or, de la nature d'interaction métal – support, du lavage et du traitement thermique et ses influences sur l'état final des catalyseurs seront rapportées. La caractérisation des catalyseurs à base d'or obtenus par échange anionique va faire l'objet du Chapitre IV. Les techniques appliquées sont BET, ATG, DRX, MET, TPR, XPS et DR UV-VIS. Finalement les catalyseurs seront utilisés dans plusieurs réactions catalytiques, l'oxydation du CO et des hydrocarbures légers (CH_4 , C_2 , C_3) et également dans la réduction sélective des oxydes d'azote par le propène. Tous les résultats seront présentés dans le Chapitre V. Une étude cinétique et le mécanisme de l'oxydation du CO sur les catalyseurs à base d'or supportés sur alumine seront également proposés.

I.8. But de la thèse

Le but de cette thèse est d'étudier toutes les étapes clefs qui conduisent à l'obtention d'un catalyseur performant par la connaissance de la nature du précurseur d'or et de son interaction avec l'alumine de la solution à la surface du catalyseur. La thèse propose une nouvelle voie de synthèse des nanoparticules d'or supportées sur alumine. L'un des objectifs est de préparer les catalyseurs d'une manière parfaitement reproductible. Les catalyseurs ont été testés dans les réactions d'oxydation du CO et d'hydrocarbures (CH_4 , C_2 , C_3) afin

d'évaluer leur activité en considérant la nature des particules d'or et leur interaction avec le support (tailles, formes, degré d'oxydation etc.). Une étude sur leurs propriétés en réduction sélective catalytique des oxydes d'azote par le propène a également été menée afin de trouver une application possible pour le moteur diesel. Des catalyseurs supportés sur cérine ont également été préparés afin de comparer l'interaction or-support, et l'importance du support dans la catalyse à l'or.

Références bibliographiques

- (1) Breuer, H., *Encyclopédies d'aujourd'hui*, **2000**, 205.
- (2) Wurtz, A., *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, **1979**, Tome Second, Première partie H-P, 40.
- (3) <http://www.quid.fr>.
- (4) Thompson, D., *Gold Bulletin*, **1998**, 31, 111.
- (5) Rapson, W. S., *Gold Bulletin*, **1996**, 29, 143.
- (6) A. Earnshaw, N. N. Greenwood, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**.
- (7) Bond, G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, 156, 1.
- (8) Rapson, W. S., *Gold Bulletin*, **1996**, 29, 141.
- (9) N. S. McIntyre, H. Piao, *Surface and Interface Analysis*, **2001**, 31, 874.
- (10) T.T. Magkoev, K. Christmann, A.M.C. Moutinho, Y. Murata, *Surface Science*, **2002**, 515, 538.
- (11) Duval, C., *Traité de Microanalyse Minérale qualitative et quantitative*, **1956**, 372.
- (12) Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, **1950**, Second Edition, 625.
- (13) S. Biella, G. L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati, M. Rossi, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 43.
- (14) A. Hashmi, K. Stephen, *Gold Bulletin*, **2003**, 36, 3.
- (15) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chemistry Letters*, **1987**, 405.
- (16) H. Sakurai, M. Haruta, *Catalysis Today*, **1996**, 29, 361.
- (17) A. Ueda, M. Haruta, *Gold Bulletin*, **1999**, 32, 1.
- (18) E. Seker, J. Cavataio, E. Gulari, P. Lorptionpaiboon, S. Osuwan, *Applied Catalysis A: General*, **1999**, 183, 121.
- (19) R.J.H. Grisel, P.G. Kooyman, B.E. Nieuwenhuys, *Journal of Catalysis*, **2000**, 191, 430.
- (20) M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 234, 65.
- (21) G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, **1999**, 41, 319.
- (22) S. Galvagno, G. Parravano, *Journal of Catalysis*, **1978**, 55, 178.
- (23) N. W. Cant, W. K. Hall, *Journal of Physical Chemistry*, **1971**, 75, 2914.
- (24) W. Vogel, D. A. H. Cunningham, K. Tanaka, M. Haruta, *Catalysis Letters*, **1996**, 40, 175.
- (25) J. Schwank, G. Parravano, H. L. Gruber, *Journal of Catalysis*, **1980**, 61, 19.

- (26) P. A. Sermon, G. C. Bond, P. B. Wells, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, **1979**, 75, 385.
- (27) K. Blick, T. D. Mitrelias, J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner, C. J. Kiely, F. E. Wagner, *Catalysis Letters*, **1998**, 50, 211.
- (28) S. D. Lin, M. Bollinger, M. A. Vannice, *Catalysis Letters*, **1993**, 17, 245.
- (29) R. J. Wu, T. Y. Chou, C. T. Yeh, *Applied Catalysis B: Environmental*, **1995**, 6, 105.
- (30) J. Y. Lee, J. Schwank, *Journal of Catalysis*, **1986**, 102, 207.
- (31) M. A. Bollinger, M. A. Vannice, *Applied Catalysis B: Environmental*, **1996**, 8, 417.
- (32) M. Che, L. Bonneviot, in T. Inui (Editor), *Successful Design of Catalysts*, **1988**, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 147.
- (33) S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, in *Preparation of catalysts V*, Poncelet et al. (Editors) **1991**, 695.
- (34) Haruta, M., *CATTECH*, **2002**, 6, 102.
- (35) A. Wolf, F. Schuth, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 226, 1.
- (36) C.-K. Chang, Y.-J. Chen, C.-t. Yeh, *Applied Catalysis A: General*, **1998**, 174, 13.
- (37) S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, in *Preparation of catalysts VI Scientific Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysts*, Poncelet et al. (Editors) **1995**, 227.
- (38) K. Mallick, M. S. Scurrall, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 253, 527.
- (39) R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106, 7634.
- (40) H. Sakurai, M. Haruta, *Applied Catalysis A: General*, **1995**, 127, 93.
- (41) D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, *Applied Catalysis A: General*, **1996**, 134, 275.
- (42) A. M. Visco, F. Neri, G. Neri, A. Donato, C. Milone, S. Galvagno, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1999**, 1, 2869.
- (43) C. Sze, E. Gulari, B. G. Demczyk, *Materials Letters*, **1998**, 36, 11.
- (44) G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H. K. Matralis, *Catalysis Today*, **2002**, 75, 157.
- (45) R. M. Finch, N. A. Hodge, G. J. Hutchings, A. Meagher, Q. A. Pankhurst, M. R. H. Siddiqui, F. E. Wagner, R. Whyman, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1999**, 1, 485.
- (46) G. J. Hutchings, M. R. H. Siddiqui, A. Burrows, C. J. Kiely, R. Whymana, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, **1997**, 93, 187.

- (47) G. Y. Wang, W. X. Zhang, H. L. Lian, D. Z. Jiang, T. H. Wu, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 239, 1.
- (48) J. Zhang, Y. Wang, B. Chen, C Li, D. Wu, X. Wang, *Energy Conversion and Management*, **2003**, 44, 1805.
- (49) J.-H. Sung, Y.-S. Lee, J.-W. Lim, Y.-H. Hong , D.-D. Lee, *Sensors and Actuators B*, **2000**, 66, 149.
- (50) S. Lee, A. Gavriilidis, Q. A. Pankhurst, A. Kyek, F. E. Wagner, P. C. L. Wong, K. Yeung, *Journal of Catalysis*, **2001**, 200, 298.
- (51) G. B. Hoflund, S. D. Gardner, D. R. Schyer, B. T. Upchurch, E. J. Kielin, *Applied Catalysis B: Environmental*, **1995**, 6, 117.
- (52) W. S. Epling, G. B. Hoflund, J. F. Weaver, S. Tsubota, M. Haruta, *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100, 9929.
- (53) Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catalysis Letters*, **2001**, 77, 87.
- (54) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *Journal of Catalysis*, **1989**, 115, 301.
- (55) V. Ponec, G. C. Bond, *in Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier, Amsterdam **1996**.
- (56) G. Riahi, D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin, A. A. Khodadadi, J. Fraissard, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 115.
- (57) Y.-M. Kang, B.-Z. Wan, *Applied Catalysis A: General*, **1995**, 128, 53.
- (58) M. Okumura, K. Tanaka, A. Ueda, M. Haruta, *Solid State Ionics*, **1997**, 95, 143.
- (59) M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, *Catalysis Letters*, **1998**, 51, 53.
- (60) M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2003**, 199, 73.
- (61) M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, *Catalysis Today*, **2002**, 74, 265.
- (62) G. Neri, A. Bonavita, S. Galvagno, P. Siciliano, S. Capone, *Sensors and Actuators B*, **2002**, 82, 40.
- (63) A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, H. Liu, Y. Iwasawa, *Applied Catalysis A: General*, **1999**, 182, 9.
- (64) T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. K. Datye, J. P. Fackler Jr., D. W. Goodman, *Journal of Catalysis*, **2002**, 207, 247.
- (65) A. P. Kozlova, A. I. Kozlov, S. Sugiyama, Y. Matsui, K. Asakura, Y. Iwasawa, *Journal of Catalysis*, **1999**, 181, 37.
- (66) Y. Yuan, K. Asakura, A. P. Kozlova, H. Wan, K. Tsai, Y. Iwasawa, *Catalysis Today*, **1998**, 44, 333.

- (67) G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1995**, 89, 177.
- (68) K. Sayo, S. Deki, S. Hayashi, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, 212, 597.
- (69) A. Venugopal, M. S. Scurrill, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 258, 241.
- (70) E. Seker, E. Gulari, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 232.
- (71) E. Seker, E. Gulari, R. H. Hammerle, C. Lambert, J. Leerat, S. Osuwan, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 226, 183.
- (72) T. Uematsu, L. Fan, T. Maruyama, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 182-183, 209.
- (73) L. Fan, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 246, 87.
- (74) J.-D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wogerbauer, A. Baiker, *Journal of Catalysis*, **1999**, 181, 223.
- (75) J.-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O. S. Becker, P. Fabrizioli, A. Baiker, *Journal of Catalysis*, **1999**, 186, 458.
- (76) F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, *Catalysis Today*, **2000**, 61, 165.
- (77) P. Bera, M. S. Hedge, *Catalysis Letters*, **2002**, 79, 75.
- (78) L. Guzzi, D. Horvath, Z. Paszti, G. Peto, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 101.
- (79) Haruta, M., *Catalysis Today*, **1997**, 36, 153.
- (80) S. Lee, A. Gavriilidis, *Journal of Catalysis*, **2002**, 206, 305.
- (81) A. P. Kozlova, S. Sugiyama, A. I. Kozlov, K. Asakura, Y. Iwasawa, *Journal of Catalysis*, **1998**, 176, 426.
- (82) J. Guzman, B. C. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 690.
- (83) J. Guzman, B. C. Gates, *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106, 7659.
- (84) A. Ueda, T. Oshima, M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental*, **1997**, 12, 81.
- (85) J. L. Margitfalvi, A. Fasi, M. Hegedus, F. Lonyi, S. Gobolos, N. Bogdanchikova, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 157.
- (86) M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm, *Journal of Catalysis*, **2001**, 197, 113.
- (87) D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, A. Naydenov, D. Mehanjiev, M. V. Abrashev, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 209, 291.
- (88) M. Haruta, M. Date, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 222, 427.

- (89) V. Idakiev , L. Ilieva, D. Andreeva, J. L. Blin , L. Gigot, B. L. Su, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 243, 25.
- (90) L. Fan, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 246, 87.
- (91) K. Mallick, M. J. Witcomb, M. S. Scurrrell, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 259, 163.
- (92) K. Ruth, M. Hayes, R. Burch , S. Tsubota , M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2000**, 24, L33.
- (93) M. Besson, A. Kallel, P. Gallezot, R. Zanella, C. Louis, *Catalysis Communications*, **2003**, 4, 471.
- (94) G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura M. Haruta, *Catalysis Letters*, **1997**, 44, 83.
- (95) M. Valden , S. Pak, X. Lai, D.W. Goodman, *Catalysis Letters*, **1998**, 56, 7.
- (96) S. Tsubota, T. Nakamura, K. Tanaka, M. Haruta, *Catalysis Letters*, **1998**, 56, 131.
- (97) M. A. P. Dekkers, M. J. Lippits, B. E. Nieuwenhuys, *Catalysis Letters*, **1998**, 56, 195.
- (98) Y.-S. Su, M.-Y. Lee, S. D. Lin, *Catalysis Letters*, **1999**, 57, 49.
- (99) E. Dokou, E. E. Stangland, R. P. Andres, W. N. Delgass, M. A. Barteau, *Catalysis Letters*, **2000**, 70, 1.
- (100) D.W. Goodman, A. Kolmakov, *Catalysis Letters*, **2000**, 70, 93.
- (101) M. M. Schubert, V. Plzak, J. Garche , R. J. Behm, *Catalysis Letters*, **2001**, 76, 143.
- (102) H. M. Ajo, V. A. Bondzie, C. T. Campbell, *Catalysis Letters*, **2002**, 78, 359.
- (103) Haruta, M., *Catalysis Surveys of Japan*, **1997**, 1, 61.
- (104) Y. Iizuka, H. Fujiki, N. Yamauchi, T. Chijiwa, S. Arai, S. Tsubota, M. Haruta, *Catalysis Today*, **1997**, 36, 115.
- (105) N.W. Cant, N. J. Ossipoff, *Catalysis Today*, **1997**, 36, 125.
- (106) S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Bruckner, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 63.
- (107) M. A. Debeila, N. J. Coville, M. S. Scurrrell, G. R. Hearne, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 79.
- (108) M. Date, Y. Ichihashi, T. Yamashita, A. Chiorino, F. Boccuzzi, M. Haruta, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 89.
- (109) A. Goossens, M. W. J. Craje, A. M. van der Kraan, A. Zwijnenburg, M. Makkee, J. A. Moulijn, L. J. de Jongh, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 95.

- (110) J. R. Mellor, A. N. Palazov, B. S. Grigorova, J. F. Greyling, K. Reddy, M. P. Letsoalo, J.H. Marsh, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 145.
- (111) F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Iadakiev, *Catalysis Today*, **2002**, 75, 169.
- (112) N. Sakulchaicharoen, D. E. Resasco, *Chemical Physics Letters*, **2003**, 377, 377.
- (113) C. Wang, C. Liu, X. Zheng, J.Chen, T.Shen, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1998**, 131, 271.
- (114) A. Goossens, M. W. J. Craje, A. M. Van Der Kraan, A. Zwijnenburg, M. Makkee, J. A. Moulijn, R. J. H. Grisel, B. E. Nieuwenhuys, L. J. De Jongh, *Hyperfine Interactions*, **2002**, 139/140, 59.
- (115) F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, *Materials Science and Engineering C*, **2001**, 15, 215.
- (116) F. Boccuzzi, A.Chiorino, S. Tsubota, M. Haruta, *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100, 3625.
- (117) A. Baiker, J.-D. Grunwaldt, *Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103, 1002.
- (118) A. Zwijnenburg, A. Goossens, W. G. Sloof, M. W. J. Craje, A. M. van der Kraan, L. J. de Jongh, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106, 9853.
- (119) J. A. Rodriguez, G. Liu, T. Jirsak, J. Hrbek, Z. Chang, J. Dvorak, A. Maiti, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 5242.
- (120) T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *Journal of Catalysis*, **1998**, 178, 566.
- (121) D. A. H. Cunningham, W. Vogel, R. M. Torres Sanchez, K. Tanaka, M. Haruta, *Journal of Catalysis*, **1999**, 183, 24.
- (122) E. D. Park, J. S. Lee, *Journal of Catalysis*, **1999**, 186, 1.
- (123) F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *Journal of Catalysis*, **1999**, 188, 176.
- (124) E. E. Stangland, K. B. Stavens, R. P. Andres, W. N. Delgass, *Journal of Catalysis*, **2000**, 191, 332.
- (125) G. Mul, A.Zwijnenburg, B. van der Linden, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Journal of Catalysis*, **2001**, 201, 128.
- (126) M. Date, M. Haruta, *Journal of Catalysis*, **2001**, 201, 221.
- (127) F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T.Akita, S. Ichikawa, M. Haruta, *Journal of Catalysis*, **2001**, 202, 256.

- (128) M. Okumura, J. M. Coronado, J. Soria, M. Haruta, J. C. Conesay, *Journal of Catalysis*, **2001**, 203, 168.
- (129) J. Van Craenenbroeck, D. Andreeva, T. Tabakova, K. Van Werde, J. Mullens, F. Verpoort, *Journal of Catalysis*, **2002**, 209, 515.
- (130) F. Porta, L. Prati, M. Rossi, G. Scari, *Journal of Catalysis*, **2002**, 211.
- (131) J. M. C. Soares, P. Morrall, A. Crossley, P. Harris, M. Bowker, *Journal of Catalysis*, **2003**, 219, 17.
- (132) A. C. Gluhoi, M. A. P. Dekkers, B. E. Nieuwenhuys, *Journal of Catalysis*, **2003**, 219, 197.
- (133) S. Thybo, S. Jensen, J. Johansen, T. Johannessen, O. Hansen, U. J. Quaade, *Journal of Catalysis*, **2004**, 223, 271.
- (134) N. Lopez, J. K. Norskov, T. V. W. Janssens, A. Carlsson, A. Puig-Molina, B. S. Clausen, J.-D. Grunwaldt, *Journal of Catalysis*, **2004**, 225, 86.
- (135) T. Uematsu, L. Fan, T. Maruyama, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 182-183, 209.
- (136) P. Konova, A. Naydenov, Cv. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 213, 235.
- (137) K. Mallick, M. J. Witcomb, M. S. Scurrrell, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 215, 103.
- (138) F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, *Journal of Power Sources*, **2003**, 118, 304.
- (139) G. H. Takaoka, T. Hamano, K. Fukushima, J. Matsuo, I. Yamada, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **1997**, 121, 503.
- (140) M. Maciejewski, P. Fabrizioli, J.-D. Grunwaldt, O. S. Becker, A. Baiker, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2001**, 3, 384.
- (141) T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Haruta, *Surface and Interface Analysis*, **2001**, 31, 73.
- (142) F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, *Surface Science*, **2000**, 454-456, 942.
- (143) F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, *Surface Science*, **2002**, 502-503, 513.
- (144) Y. Maeda, M. Okumura, M. Date, S. Tsubota, M. Haruta, *Surface Science*, **2002**, 514, 267.
- (145) M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi, *Surface Science*, **2003**, 532-535, 377.
- (146) C. Bianchi, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, *Topics in Catalysis*, **2000**, 13, 231.
- (147) T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *Topics in Catalysis*, **2002**, 21, 25.
- (148) J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**, 5, 172.

- (149) D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, *Journal of Catalysis*, **1996**, 158, 354.
- (150) C. Milone, R. Ingoglia, G. Neri, A. Pistone, S. Galvagno, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 211, 251.
- (151) A. Venugopal, J. Aluha, D. Mogano, M. S. Scurrrell, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 245, 149.
- (152) J. Hua, K. Wei, Q. Zheng, X. Lin, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 259, 121.
- (153) S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2000**, 28, 245.
- (154) Z. Hao, D. Cheng, Y. Guo, Y. Liang, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, 33, 217.
- (155) S. Minico, S. Scire, C. Crisafulli, S. Galvagno, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, 34, 277.
- (156) M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, X. Wang, O. Kajikawa, O. Okada, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 41, 43.
- (157) S. Scire, S. Minico, C. Crisafulli, S. Galvagno, *Catalysis Communications*, **2001**, 2, 229.
- (158) A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catalysis Communications*, **2003**, 4, 215.
- (159) S. Minico, S. Scire, C. Crisafulli, A. M. Visco, S. Galvagno, *Catalysis Letters*, **1997**, 47, 273.
- (160) D. Horvath, L. Toth, L. Guczi, *Catalysis Letters*, **2000**, 67, 117.
- (161) M. Haruta, A. Ueda, S. Tsubota, R. M. Torres Sanchez, *Catalysis Today*, **1996**, 29, 443.
- (162) N. A. Hodge, C. J. Kiely, R. Whyman, M. R. H. Siddiqui, G. J. Hutchings, Q. A. Pankhurst, F. E. Wagner, R. R. Rajaram, S. E. Golunski, *Catalysis Today* **2002**, 72, 133.
- (163) N. M. Gupta, A. K. Tripathi, *Gold Bulletin*, **2001**, 34, 120.
- (164) M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *Journal of Catalysis*, **1999**, 182, 430.
- (165) A. K. Tripathi, V. S. Kamble, N. M. Gupta, *Journal of Catalysis*, **1999**, 187, 332.
- (166) N. M. Gupta, A. K. Tripathi, *Journal of Catalysis*, **1999**, 187, 343.
- (167) Y. Iizuka, T. Tode, T. Takao, K. Yatsu, T. Takeuchi, S. Tsubota, M. Haruta, *Journal of Catalysis*, **1999**, 187, 50.
- (168) A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, K. Asakura, Y. Matsui, T. Kogure, T. Shido, Y. Iwasawa, *Journal of Catalysis*, **2000**, 196, 56.

- (169) M. M. Schubert, M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *Journal of Power Sources*, **1999**, 84, 175.
- (170) S. D. Gardner, G. B. Hoflund, *Langmuir*, **1991**, 7, 2135.
- (171) Z. Hao, L. An, H. Wang, T. Hu, *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, **2000**, 70, 153.
- (172) G. Neri, A. Bonavita, S. Galvagno, L. Caputi, D. Pacilè, R. Marsico, L. Papagno, *Sensors and Actuators B*, **2001**, 80, 222.
- (173) R. S. Cataliotti, G. Compagnini, C. Crisafulli, S. Minico, B. Pignataro, P. Sassi, S. Scirè, *Surface Science*, **2001**, 494, 75.
- (174) C. Lemire, R. Meyer, Sh. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Surface and Interface Analysis*, **2004**, 552, 27.
- (175) G. Munteanu, L. Ilieva, D. Andreeva, *Thermochimica Acta*, **1997**, 291, 171.
- (176) L. Ilieva, D. Andreeva, A. Andreev, *Thermochimica Acta*, **1997**, 292, 169.
- (177) G. Neri, A. M. Visco, S. Galvagno, A. Donato, M. Panzalorto, *Thermochimica Acta*, **1999**, 329, 39.
- (178) Z. Hao, L. Fen, G. Q. Luc, J. Liu, L. Ana, H. Wang, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 213, 173.
- (179) G. Wang, W. Zhang, H. Lian, Q. Liu, D. Jiang, T. Wu, *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, **2002**, 75, 343.
- (180) F. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota, M. Haruta, *Sensors and Actuators B*, **1995**, 24-25, 540.
- (181) U. Pal, J. Garcia-Serrano, G. Casarrubias-Segura, N. Koshizaki, T. Sasaki, S. Terahuchi, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2004**, 81, 339.
- (182) G. K. Bethke, H. H. Kung, *Applied Catalysis A: General*, **2000**, 194-195, 43.
- (183) A. Furcht, A. Tungler, S. Szabo, Z. Schay, L. Vida, I. Gresits, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 231, 151.
- (184) C. K. Costello, M. C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang, H. H. Kung, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 232, 159.
- (185) C. K. Costello, J. H. Yang, H. Y. Law, Y. Wang, J.-N. Lin, L. D. Marks, M. C. Kung, H. H. Kung, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 243, 15.
- (186) H. Berndt, I. Pitsch, S. Evert, K. Struve, M. -M. Pohl, J. Radnik, A. Martin, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 244, 169.
- (187) M. C. Kung, K. A. Bethke, J.-H. Yan, H. H. Kung, *Applied Surface Science*, **1997**, 121/122, 261.
- (188) S.-J. Lee, A. Gavriilidis, *Catalysis Communications*, **2002**, 3, 425.

- (189) Q. Xu, K. C. C. Kharas, A. K. Datye, *Catalysis Letters*, **2003**, 85, 229.
- (190) J. Jia, K. Haraki, J. N. Kondo, K. Domen, K. Tamaru, *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 104, 11153.
- (191) Y. Chen, C. Yeh, *Journal of Catalysis*, **2001**, 200, 59.
- (192) H.-S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung, M. C. Kung, *Journal of Catalysis*, **2002**, 210, 375.
- (193) H. H. Kung, M. C. Kung and C. K. Costello, *Journal of Catalysis*, **2003**, 216, 425.
- (194) G. R. Bamwenda, A. Obuchi, A. Ogata, J. Oi, S. Kushiya, K. Mizuno, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1997**, 126, 151.
- (195) G. Espinosa, G. Del Angel, J. Barbier, P. Bosch, V. Lara, D. Acosta, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, 164, 253.
- (196) A. N. Pestryakov, V. V. Lunin, A. N. Kharlanov, D. I. Kochubey, N. Bogdanchikova, A. Yu. Stakheev, *Journal of Molecular Structure*, **2002**, 642, 129.
- (197) J. Carrey, J.-L. Maurice, F. Petro, A. Vaurès, *Surface Science*, **2002**, 504, 75.
- (198) F. Boccuzzi, G. Cerrato, F. Pinna, G. Strukul, *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, 102, 5733.
- (199) C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, *Journal of Catalysis*, **2003**, 213, 86.
- (200) F. Boccuzzi, E. Guglielminotti, F. Pinna, G. Strukul, *Surface Science*, **1997**, 377-379, 728.
- (201) B. S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura, M. Haruta, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 215, 137.
- (202) B. Chen, Ch. Bai, R. Cook, J. Wright, C. Wang, *Catalysis Today*, **1996**, 30, 15.
- (203) L. Yan, X. Zhang, T. Ren, H. Zhang, X. Wang, J. Suo, *Chemical Communication*, **2002**, 860.
- (204) H. Wang, J. Wang, W.-D. Xiao, W.-K. Yuan, *Powder Technology*, **2000**, 111, 175.
- (205) D. Andreeva, R. Nedyalkova, L. Ilieva, M. V. Abrashev, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 246, 29.
- (206) T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 252, 385.
- (207) P.-Y. Sheng, G. C. A. Bowmaker, H. Idriss, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 261, 171.
- (208) G. Jacobs, P. M. Patterson, L. Williams, E. Chenu, D. Sparks, G. Thomas, B. H. Davis, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 262, 177.

- (209) S. Scire, S. Minico, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 40, 43.
- (210) T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J. W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**, 49, 73.
- (211) Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catalysis Letters*, **2001**, 77, 87.
- (212) D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 51.
- (213) S. Golunski, R. Rajaram, N. Hodge, G. J. Hutchings, C. J. Kiely, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 107.
- (214) Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Chemical Engineering Journal*, **2003**, 93, 41.
- (215) J. Soria, J.C. Conesa, A. Martíñez-Arias, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1999**, 158, 67–74.
- (216) A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2004**, 29, 429.
- (217) R. S. Cataliotti, A. Morresi, M. Ombelli, G. Compagnini, *Materials Science and Engineering C*, **2002**, 19, 181.
- (218) A. M. Venezia, L. F. Liotta, G. Pantaleo, V. La Parola, G. Deganello, A. Beck, Zs. Koppány, K. Frey, D. Horvath, L. Guzzi, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 251, 359.
- (219) A. M. Venezia, V. La Parola, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 264, 43.
- (220) M. Bonarowska, A. Malinowski, W. Juszczak, Z. Karpinski, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, 30, 187.
- (221) J. Shen, J. M. Hill, R. M. Watwe, S. G. Podkolzin, J. A. Dumesic, *Catalysis Letters*, **1999**, 60, 1.
- (222) K.-H. Choi, B.-Y. Youl, H.-I. Lee, *Catalysis Today*, **1998**, 44, 205.
- (223) C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.*, **2000**, 23, 324.
- (224) M. Bonarowska, J. Pielaszek, W. Juszczak, Z. Karpinski, *Journal of Catalysis*, **2000**, 195, 304.
- (225) A. M. Venezia, V. La Parola, G. Deganello, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, *Journal of Catalysis*, **2003**, 215, 317.
- (226) B. D. Chandler, L. I. Rubinstein, L. H. Pignolet, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1998**, 133, 267.

- (227) G. Peto, G. L. Molnar, Z. Paszti, O. Geszti, A. Beck, L. Guzzi, *Materials Science and Engineering C*, **2002**, 19, 95.
- (228) Y. Yuan, A. P. Kozlova, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai, Y. Iwasawa, *Journal of Catalysis*, **1997**, 170, 191.
- (229) D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, I. Yuranov, E. I. Suvorova, P. A. Buffat, A. Renken, *Journal of Catalysis*, **2002**, 210, 149.
- (230) L. J. LeGore, R. J. Lad, J. F. Vetelino, B. J. Frederick, E. A. Kenik, *Sensors and Actuators B*, **2001**, 76, 373.
- (231) M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *Journal of Catalysis*, **1993**, 144, 175.
- (232) A. Venugopal, M. S. Scurrill, *Applied Catalysis A: General in press*, **2004**.
- (233) L. Leite, V. Stonkus, L. Ilieva, L. Plyasova, T. Tabakova, D. Andreeva, E. Lukevics, *Catalysis Communications*, **2002**, 3, 341.
- (234) A. M. Venezia, V. La Parola, V. Nicoli, G. Deganello, *Journal of Catalysis*, **2002**, 212, 56.
- (235) A. Ueda, M. Haruta, *Applied Catalysis B: Environmental*, **1998**, 18, 115.
- (236) A. Zwijnenburg, M. Saleh, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 59.
- (237) R. J. H. Grisel, C. J. Weststrate, A. Goossens, M. W. J. Craje, A. M. van der Kraan, B. E. Nieuwenhuys, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 123.
- (238) R. Grisel, K.-J. Weststrate, A. Gluhoi, B. E. Nieuwenhuys, *Gold Bulletin*, **2002**, 35, 29.
- (239) D. Wang, Z. Hao, D. Cheng, X. Shi, C. Hu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2003**, 200, 229.
- (240) R. J. H. Grisel, J. J. Slyconish, B. E. Nieuwenhuys, *Topics in Catalysis*, **2001**, 16-17, 425.
- (241) C. Qi, T. Akita, M. Okumura, K. Kuraoka, M. Haruta, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 253, 75.
- (242) C. Qi, M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 263, 19.
- (243) A. Ghosh, C. R. Patra, P. Mukherjee, M. Sastry, R. Kumar, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, 58, 201.
- (244) J.-N. Lin, J.-H. Chen, C.-Y. Hsiao, Y.-M. Kang, B.-Z. Wan, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2002**, 36, 19.
- (245) J.-N. Lin, B.-Z. Wan, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 41, 83.

- (246) T. M. Salama, R. Ohnishi, T. Shido, M. Ichikawa, *Journal of Catalysis*, **1996**, 162, 169.
- (247) M. M. Mohamed, T. M. Salama, M. Ichikawa, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2000**, 224, 366.
- (248) S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, G. J. Hutchings, *Chemical Communication*, **2002**, 696.
- (249) S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 349, 253.
- (250) L. Prati, M. Rossi, *Journal of Catalysis*, **1998**, 176, 552.
- (251) S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *Journal of Catalysis*, **2002**, 206, 242.
- (252) D. A. Bulushev, I. Yuranov, E. I. Suvorova, P. A. Buffat, L. Kiwi-Minsker, *Journal of Catalysis*, **2004**, 224, 8.
- (253) F. Porta, L. Prati, *Journal of Catalysis*, **2004**, 224, 397.
- (254) S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2003**, 197, 207.
- (255) F. Porta, M. Rossi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2003**, 204-205, 553.
- (256) C.-m. Yang, M. Kalwei, F. Schuth, K.-j. Chao, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 254, 289.
- (257) C. Baratto, G. Sberveglieri, E. Comini, G. Faglia, G. Benussi, V. La Ferrara, L. Quercia, G. Di Francia, V. Guidi, D. Vincenzi, D. Boscarino, V. Rigato, *Sensors and Actuators B*, **2000**, 68, 74.
- (258) <http://www.gold.org>.
- (259) G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bulletin*, **2000**, 33, 41.
- (260) Foger, K., in *Catalysis : Science and Technology*, J.R. Anderson, M. Boudart (Editors,) **1984**, 6, 227.
- (261) G. C. Bond, in *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, B. Imelik et al. (Editors), **1982**, 1.
- (262) Thompson, D.T., *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 243, 201.
- (263) P. Claus, A. Bruckner, C. Mohr, H. Hofmeister, *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 122, 11430.
- (264) J. E. Bailie, H. A. Abdullah, J. A. Anderson, C. H. Rochester, N. V. Richardson, N. Hodge, J.-G. Zhang, A. Burrows, C. J. Kiely, G.J. Hutchings, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2001**, 3, 4113.
- (265) R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *Journal of Catalysis*, **2004**, 223, 328.

- (266) C. Milone, R. Ingoglia, A. Pistone, G. Neri, F. Frusteri, S. Galvagno, *Journal of Catalysis*, **2004**, 222, 348.
- (267) Andreeva, D., *Gold Bulletin*, **2002**, 35, 82.
- (268) H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, M. Haruta, *Chemical Communication*, **1997**, 271.
- (269) G. J. Hutchings, M. R. H. Siddiqui, A. Burrows, C. J. Kiely, R. Whyman, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, **1997**, 93, 187.
- (270) G. J. Hutchings, *Gold Bulletin*, **1996**, 29, 123.
- (271) J. Y. Lee, J. Schwank, *Journal of Catalysis*, **1986**, 102, 207.
- (272) M. Haruta, A. Ueda, *Gold Bulletin*, **1999**, 32, 3.
- (273) A. Obuchi, I. Kaneko, J. Oi, A. Ohi, A. Ogata, G. R. Bamwenda, S. Kushiya, *Applied Catalysis B: Environmental*, **1998**, 15, 37.
- (274) M. A. P. Dekkers, M. J. Lippits, B. E. Nieuwenhuys, *Catalysis Today*, **1999**, 54, 381.
- (275) A. C. Gluhoi, M. A. P. Dekkers, B. E. Nieuwenhuys, *Journal of Catalysis*, **2003**, 219, 197.
- (276) E. Seker, E. Gulari, R. H. Hammerle, C. Lambert, J. Leerat, S. Osuwan, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 226, 183.
- (277) F. B. Li, X. Z. Li, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 228, 15.
- (278) C. Qi, T. Akita, M. Okumura, M. Haruta, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 218, 81.
- (279) S. Minico, S. Scire, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2000**, 28, 245.
- (280) S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Grffin, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**, 5, 1329.
- (281) P. Landon, P. J. Collier, A. F. Carley, D. Chadwick, A. J. Papworth, A. Burrows, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**, 5, 1917.
- (282) R. D. Waters, J. J. Weimer, J. E. Smith, *Catalysis Letters*, **1995**, 30, 181.
- (283) R. J. H. Grisel, B. E. Nieuwenhuys, *Catalysis Today*, **2001**, 64, 69.
- (284) R. M. Torres Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta, *Journal of Catalysis*, **1997**, 168, 125.
- (285) R. J. H. Grisel, C. J. Weststrate, A. Goossens, M. W. J. Craje, A. M. van der Kraan, B. E. Nieuwenhuys, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 123.
- (286) R. Grisel, B. E. Nieuwenhuys, *Journal of Catalysis*, **2001**, 199, 48.
- (287) M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plzak, R. J. Behm, *Journal of Catalysis*, **2004**, 222, 32.

- (288) B. Schumacher, Y. Denkwitz, V. Plzak, M. Kinne, R.J. Behm, *Journal of Catalysis*, **2004**, 224, 449.
- (289) M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science*, **1998**, 281, 1647.
- (290) N. M. Gupta, A. K. Tripathi, *Gold Bulletin*, **2001**, 34, 120.
- (291) M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Catalysis Letters*, **2000**, 64, 101.
- (292) J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, *Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103, 1002.
- (293) S. Arrii, F. Moffin, A. Renouprez, J. L. Rousset, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126, 1199.
- (294) T. Bar, T. Visart de Bocarme, B. E. Nieuwenhuys, N. Kruse, *Catalysis Letters*, **2001**, 74, 127.
- (295) L. Fan, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 246, 87.
- (296) A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Hakkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *Journal of Physical Chemistry A*, **1999**, 103, 9573.
- (297) B. E. Salisbury, W. T. Wallace, R. L. Whetten, *Chemical Physics*, **2000**, 262, 131.
- (298) D. Stolcic, M. Fischer, G. Gantefor, Y. D. Kim, Q. Sun, P. Jena, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125, 2848.
- (299) W. T. Wallace, R. L. Whetten, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 7499.
- (300) J. Hagen, L. D. Socaciu, M. Elijazyfer, U. Heiz, T. M. Bernhardt, L. Woste, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2002**, 4, 1707.
- (301) N. Lopez, J. K. Nørskov, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 11262.
- (302) A. Franceschetti, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides, *Chemical Physics Letters*, **2003**, 374, 471.
- (303) M. L. Kimble, A.W. Castelman Jr., R. Mitric, C. Burgel, V. Bonacic-Koutecky, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, in press.
- (304) F. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota, M. Haruta, *Catalysis Letters*, **1994**, 29, 225.
- (305) G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bulletin*, **2000**, 33, 41.

Chapitre II

Préparation des catalyseurs – méthodes conventionnelles

Légende :

IMP – Imprégnation

DP-CAR – Déposition –précipitation avec carbonate de sodium

DP- UR – Déposition - précipitation avec urée

CP – Coprécipitation

SG – Sol – gel

DRX – Diffraction des rayons X

MET – Microscopie électronique en transmission

TPR – Réduction en température programmée

Dans ce chapitre nous allons présenter les catalyseurs préparés par les méthodes dites conventionnelles pour la réalisation de catalyseurs à l'or : déposition – précipitation, imprégnation, coprécipitation et sol - gel. Différents supports sont choisis dont les principaux sont l'alumine et la cérine. La préparation des catalyseurs a été faite en suivant la description de la publication retenue. Les catalyseurs sont caractérisés par Diffraction des Rayons X (DRX), par Réduction en Température Programmée (TPR) et Microscopie Electronique en Transmission (MET). Tous les catalyseurs sont testés dans l'oxydation complète du CO et les résultats sont discutés. Une discussion sur les avantages et les points faibles de ces méthodes de préparation sera présentée. La nécessité d'une nouvelle voie de synthèse qui permet le contrôle total de la quantité d'or déposée et l'obtention de nanoparticules sera mise en évidence.

II.1. Méthodes de préparation

Quatre méthodes de préparation ont été évaluées en utilisant des supports et des teneurs en or différents. Les supports utilisés sont des supports industriels γ -Al₂O₃ (Rhône Poulenc GCO 64), CeO₂ (Rhône Poulenc Actalys HSA 5), TiO₂ (Degussa P25), ZrO₂ (Degussa IRC), MgO (STREM) et SiO₂ (ROTH). Avant son utilisation l'oxyde de magnésium a été traité à 600°C pendant une heure sous air, les oxydes de titane et zirconium ont été lavés à l'eau et traités à 500°C une heure. L'alumine sous forme de billes est broyée et tamisée entre 125 et 250 μ m et utilisée dans ces conditions pour la préparation des catalyseurs. Nous avons utilisé la cérine et la silice telles quelles, sans traitement préliminaire. L'oxyde mixte CeO₂ - Al₂O₃ a été préparé par imprégnation de l'alumine industrielle avec le nitrate de cérium pour avoir 15% en masse de CeO₂. Le support a été traité à 500°C/1h. Les sels précurseurs d'or utilisés sont l'acide H₂AuCl₄.xH₂O (Alfa Aesar) et l'acétate d'or (Alfa Aesar). La quantité d'or mise par échantillon est de 2% en masse.

II.1.1. Déposition – précipitation

La méthode consiste à faire précipiter l'hydroxyde d'or sur la surface d'un support. Nous avons utilisé comme agent précipitant le carbonate de sodium 0.1 M ou l'urée introduite en large excès. L'utilisation de l'urée permet une formation des groupes OH de façon plus douce qu'avec le carbonate de sodium et limite la concentration locale des OH. Cependant les ions NH₄⁺ restant sur la surface sont reconnus responsables de la croissance des particules d'or après le traitement thermique.¹ Avec le carbonate de sodium la cinétique de précipitation est plus grande et va donner après le traitement thermique des particules d'or plus grosses².

II.1.1.1. Méthode par le carbonate de sodium (DP-CAR)

Les échantillons ont été préparés en mélangeant le support à 70°C avec une solution aqueuse contenant la quantité d'or désirée. Le pH de la solution du précurseur d'or HAuCl_4 est ajusté à 8 par addition d'une solution de Na_2CO_3 0.1 M goutte à goutte sous agitation vigoureuse. La suspension est filtrée et le précurseur du catalyseur lavé avec de l'eau chaude plusieurs fois afin d'éliminer les ions Cl^- et Na^+ . Le catalyseur est ensuite séché dans une étuve à 100°C, puis traité dans un four, en montée de température de 25° à 300°C avec une rampe de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, puis laissé à cette température pendant 4 heures³.

II.1.1.2. Méthode par l'urée (DP-UR)

Le support choisi est ajouté à 50 ml d'une solution aqueuse d'acide chloraurique. L'urée a été ajoutée successivement en excès et la solution a été chauffée sous agitation à 80°C pour la décomposer. La température est maintenue jusqu'à obtention du pH à 8⁴. La suspension est filtrée et le précurseur de catalyseur lavé à l'eau chaude plusieurs fois afin d'éliminer les ions Cl^- et NH_4^+ . Le catalyseur est séché dans une étuve à 100°C et traité dans les mêmes conditions que décrites précédemment à 300°C - 4h.

II.1.2. Imprégnation (IMP)

Le support est dispersé dans une solution aqueuse d'acide chloraurique avec un volume de 20 cm^3 pour 2 g de support et 50 cm^3 pour 5 g de support. Le support est imprégné au cours de l'évaporation de la solution dans un rota - vapeur à pression atmosphérique avec un chauffage par bain d'huile à 120°C⁵. Le résidu est séché et traité sous air à 300°C – 4 h.

II.1.3. Coprécipitation (CP)

Les solutions aqueuses d'acide chloraurique et de nitrate de Ce(III) sont ajoutées en même temps goutte à goutte dans une solution bouillante de soude (1M). Le précipité est isolé, lavé, séché et traité à 300°C / 4h sous air⁶.

II.1.4. Sol – gel (SG)

Le précurseur de l'aluminium, 10 ml $\text{Al}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHC}_2\text{H}_5]_3$ (ASB) (Alfa Aesar), est mélangé sous agitation avec l'acéto - acétate d'éthyle (rapport 1 : 1) à température ambiante pendant une heure pour les faire réagir. On ajoute ensuite 40 ml d'éthanol et on poursuit l'agitation pendant 1 heure. L'hydrolyse et la condensation commencent lors de l'addition de la solution eau – éthanol (rapport 1 : 4). La réaction se fait à température ambiante et est

laissée trois heures. Le précurseur d'or (acétate d'or) est ensuite mélangé avec l'éthylène diamine et l'acide nitrique. Ce mélange est ajouté au précurseur d'alumine. Le gel se forme en une heure. Il est séché à 100°C pendant 24h puis traité à 600°C pendant 24h⁷. Le catalyseur est aussi traité dans les conditions similaires (à 300°C - 4h) afin de le comparer avec les autres catalyseurs, mais cette température n'est pas suffisante pour décomposer totalement la phase organique. Un nouveau catalyseur traité à 400°C - 4h a été préparé pour être conforme aux phases attendues.

II.2. Caractérisation des catalyseurs

II.2.1. Analyse élémentaire et mesure de surfaces spécifiques BET

Les résultats d'analyses élémentaires faites au "Service Central d'Analyse" et les mesures BET sont présentées dans le **Tableau 4**. La surface spécifique d'un échantillon a été estimée par la méthode BET et mesurée sur un appareil Coulter SA 3100 (cf. annexe). La quantité d'or introduit pour chaque l'échantillon est de 2% en masse. La surface spécifique des supports seuls est de 200 (Al₂O₃), 240 (CeO₂), 168 (CeO₂ – Al₂O₃), 40 (TiO₂), 44 (ZrO₂), 25 (MgO), 528 (SiO₂) m²/g.

<i>Méthode de préparation</i>	<i>Support</i>	<i>Teneur en or obtenue, % mass</i>	<i>BET, m²/g</i>
IMP	Al ₂ O ₃ 200 m ² /g	2	207
DP - CAR	Al ₂ O ₃ 200 m ² /g	0.52	208
DP - UR	Al ₂ O ₃ 200 m ² /g	2.03	211
SG	Al ₂ O ₃ 200 m ² /g	1.87	293
IMP	CeO ₂ 240 m ² /g	2.04	219
DP - CAR	CeO ₂ 240 m ² /g	1.93	242
DP - UR	CeO ₂ 240 m ² /g	2.01	259
CP	CeO ₂	1.9	87
DP - CAR	CeO ₂ – Al ₂ O ₃ 168 m ² /g	1.11	160
DP - UR	CeO ₂ – Al ₂ O ₃ 168 m ² /g	2.01	158
IMP	TiO ₂ 40 m ² /g	2.2	48
DP - UR	TiO ₂ 40 m ² /g	2.04	46
IMP	ZrO ₂ 44 m ² /g	2.05	35
IMP	MgO 25 m ² /g	2	83
IMP	SiO ₂ 528 m ² /g	1.93	490

Tableau 4. Analyse élémentaire et BET des échantillons préparés par les méthodes conventionnelles

Pour l'alumine, quelle que soit la méthode de préparation utilisée, la surface spécifique augmente légèrement indiquant d'une part que la texture d'alumine n'est pas modifiée par l'imprégnation et les traitements thermiques et que l'or participe à la surface spécifique obtenue. Par la méthode SG, qui part d'un précurseur organométallique, la surface spécifique est plus élevée que la valeur de l'alumine commerciale. Les méthodes ne sont pas comparables en terme d'or déposé. La méthode la moins satisfaisante est la méthode DP – CAR qui génère une perte de $\frac{3}{4}$ de l'or introduit. Une précipitation plus douce par l'urée ne conduit pas à cet inconvénient. Les deux autres méthodes (IMP et SG) sont également correctes en considérant la quantité d'or déposée.

Pour les échantillons à base de cérine, toutes les méthodes sont acceptables pour la préparation d'or à 2 % en masse. Les surfaces spécifiques s'écartent de la valeur du support seul, plus bas pour la méthode par imprégnation, plus haut pour la méthode DP – UR. Ce point est à rediscuter au vu de la dispersion de l'or mais laisse penser que par la méthode d'imprégnation, la taille des particules est assez importante et celles-ci bouchent les pores. La méthode CP donne une valeur de BET moyenne ($87 \text{ m}^2/\text{g}$) qui ne se compare avec aucun autre échantillon.

Les séries de catalyseurs à base d'or supporté sur alumine et cérine avec différentes teneurs en or ont été préparées par DP – UR. La quantité d'or désirée est égale à 1, 2, et 5 % en masse. Dans les deux cas tout l'or est déposé sur les supports.

La méthode DP – CAR sur le support mixte $\text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ donne une valeur de dépôt d'or intermédiaire entre l'alumine (0.52 %) et la cérine (1.93 %) avec 1.11 % ce qui indique que la précipitation donne un dépôt d'or moins labile sur la cérine que sur l'alumine et confirme les résultats obtenus sur les supports seuls. Comme sur alumine et cérine, la méthode DP-UR donne de bons résultats pour le taux d'or sur le support mixte. Les deux méthodes donnent des résultats BET voisins.

Pour les autres supports (TiO_2 et ZrO_2) la surface spécifique des échantillons à 2 % en masse d'or varie peu par rapport aux supports seuls et la quantité d'or obtenue est celle attendue. Le support MgO conduit à un dépôt total d'or avec une surface nettement augmentée laissant penser plutôt à un changement de la texture de MgO. Pour la silice l'imprégnation et le traitement thermique conduisent à une diminution des propriétés structurales du support indiquant une modification de la texture. La quantité d'or déposé est satisfaisante.

II.2.2. Identification des phases cristallines par Diffraction des Rayons X (DRX)

Nous avons utilisé un diffractomètre SIEMENS D 5000 pour déterminer la nature de la phase cristalline et la taille approximative des particules. Les diffractogrammes pour des catalyseurs $\approx 2\%$ en masse d'or supportés sur alumine en fonction de la méthode de préparation sont comparés aux raies de l'alumine seule sur la **Figure 8**.

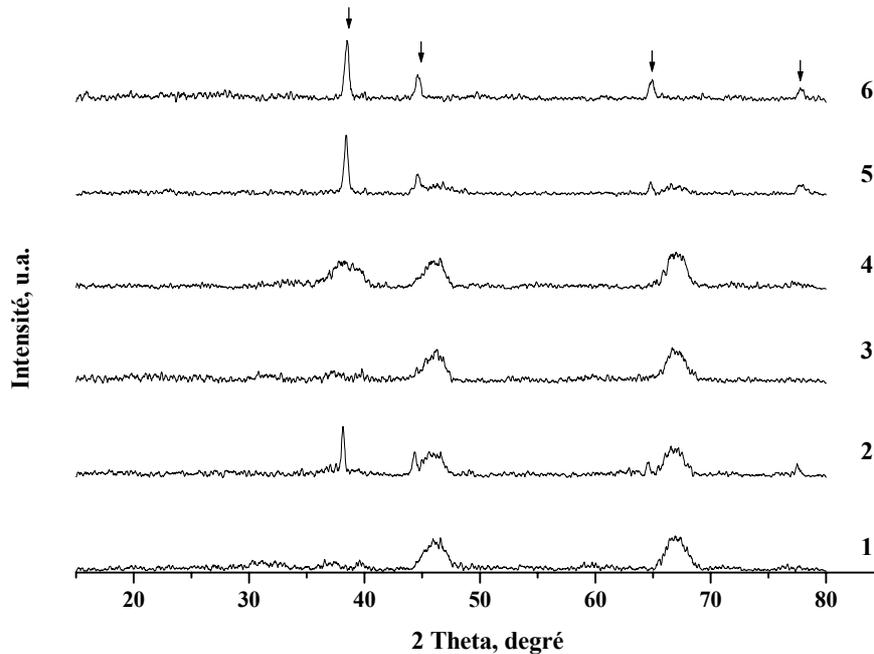


Figure 8. DRX de la série des catalyseurs Au /Al₂O₃; (1) Al₂O₃, (2) IMP, (3) DP-CAR, (4) DP-UR, (5) SG (traité 600°C, 24h), (6) SG (traité 300°C, 4h)

Les catalyseurs à base d'or préparés par IMP et SG montrent la présence de très grands cristallites d'or. La taille approximative des particules est calculée par l'équation de Debye – Scherrer pour la raie la plus intense Au (111). La taille des particules pour les catalyseurs préparés par IMP et SG sont respectivement de 29 et de 22 nm. Les échantillons obtenus par DP - CAR et DP - UR ne présentent pas les diffractions attribuées à l'or à $\sim 38^\circ$, $\sim 44.5^\circ$ et $\sim 64.5^\circ$ (JCPDS # 4-0784). Cela s'explique par une diminution importante de la taille des particules qui cause un élargissement de réflexion. La raie d'Or (111) se superpose aux raies d'alumine. L'alumine, étant peu cristallisée présente des raies DRX larges qui sont situées en 2Θ (source Cu) à 38, 45.8, 46.7 et 62.2° , ce qui est en accord avec la fiche JCPDS # 48-0367 pour la γ -Al₂O₃. L'or massif cristallise dans la maille cubique et présente des

raies caractéristiques à 2Θ (source Cu) à 38.4, 44.5, 64.5 et 77.5°. Pour les échantillons Au/Al₂O₃, les diffractogrammes sont semblables pour les méthodes IMP et DP, en ce qui concerne l'aspect rendu par l'alumine, ce qui est en accord avec les données BET obtenues et discutées précédemment. En effet la cristallinité de l'alumine ne paraît pas affectée par le dépôt d'or et les traitements thermiques. Les échantillons préparés par la méthode SG montrent la présence de γ -Al₂O₃ (JCPDS # 48-0367).

Les catalyseurs à base d'or supporté sur cérine et cérine – alumine préparés par DP – CAR et DP - UR sont présentés respectivement sur les **Figures 9, 10**. Ils ne présentent pas les diffractions d'or en raison de la petite taille des cristallites. La cérine est relativement mal cristallisée et donne des raies DRX conformes à la structure fluorite donnée par la fiche JCPDS #34-0394.

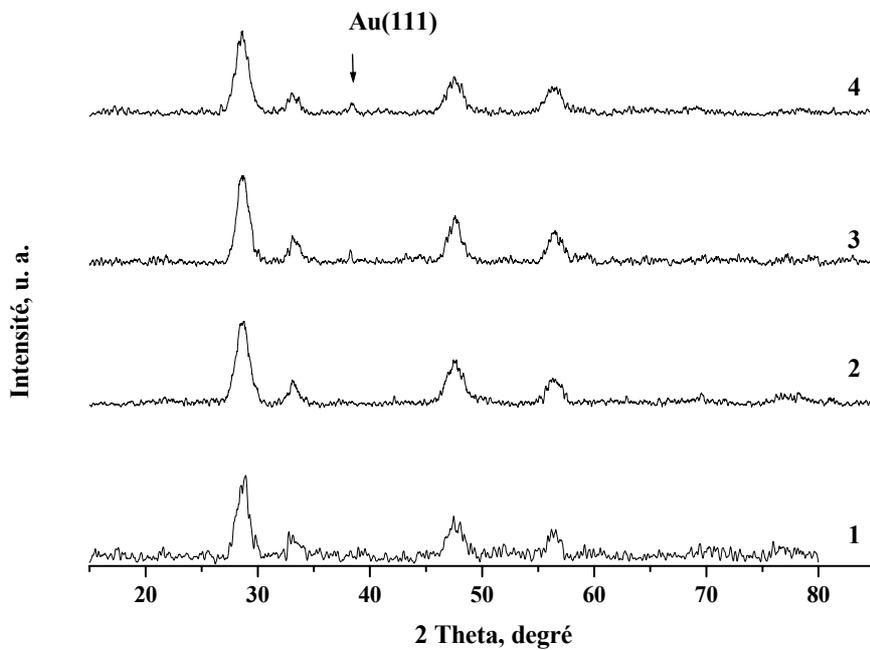


Figure 9. DRX de la série des catalyseurs Au/CeO₂; (1) CeO₂, (2) DP-CAR, (3) CP, (4) DP-UR

Les échantillons préparés par DP – UR et CP montrent l'apparition de la raie correspondant à Au (111) à 2Θ (source Cu) 38.4° ce qui indique une croissance des particules d'or par rapport à la méthode DP – CAR.

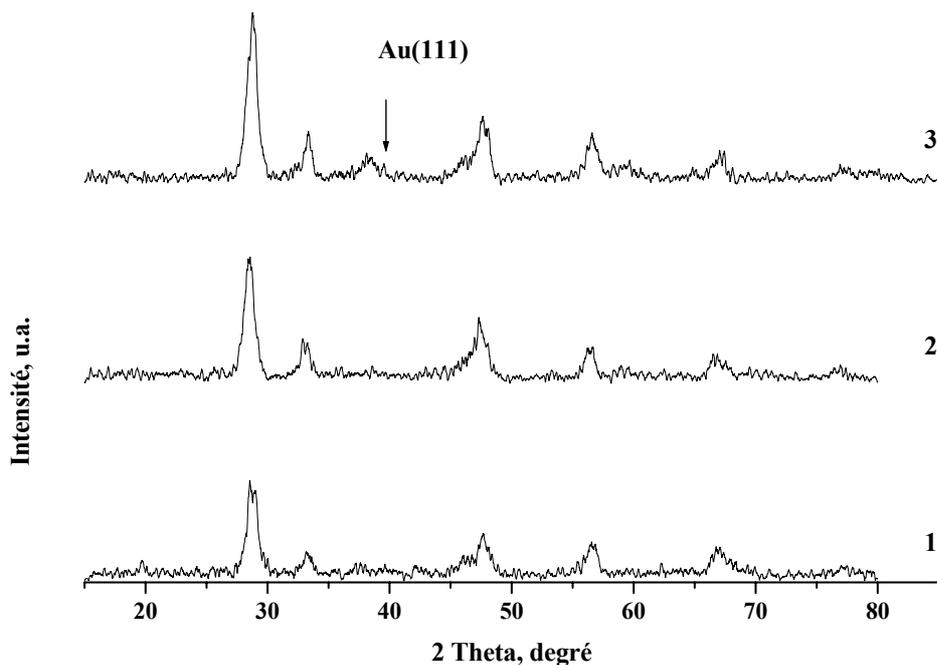


Figure 10. DRX de la série des catalyseurs Au/CeO₂ – Al₂O₃ (1) CeO₂ – Al₂O₃, (2) DP-CAR, (3) DP - UR

Le support présente les diffractions attribuées à la γ -Al₂O₃ (JCPDS # 48-0367) et à la structure fluorite de CeO₂ (JCPDS # 34-0394), ce qui indique la coexistence des deux phases cristallines. L'apparition de la raie Au(111) est observée pour les catalyseurs préparés par DP-UR. Cela nous permet de supposer que l'utilisation de l'urée comme agent précipitant provoque une augmentation de la taille moyenne des particules d'or par rapport au DP - CAR.

Cette discussion est reprise et éclairée par la Microscopie Electronique en Transmission qui permet d'approfondir l'étude de la taille des particules d'or.

II.2.3. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les catalyseurs ont été caractérisés par MET afin de définir la morphologie du solide et la taille des cristallites d'or. L'analyse est faite sur un microscope Topcon EM002B. Les clichés des catalyseurs à base d'or supporté sur alumine sont présentés sur la **Figure 11**. Les particules d'or peuvent être distinguées par un contraste plus sombre sur la surface du support.

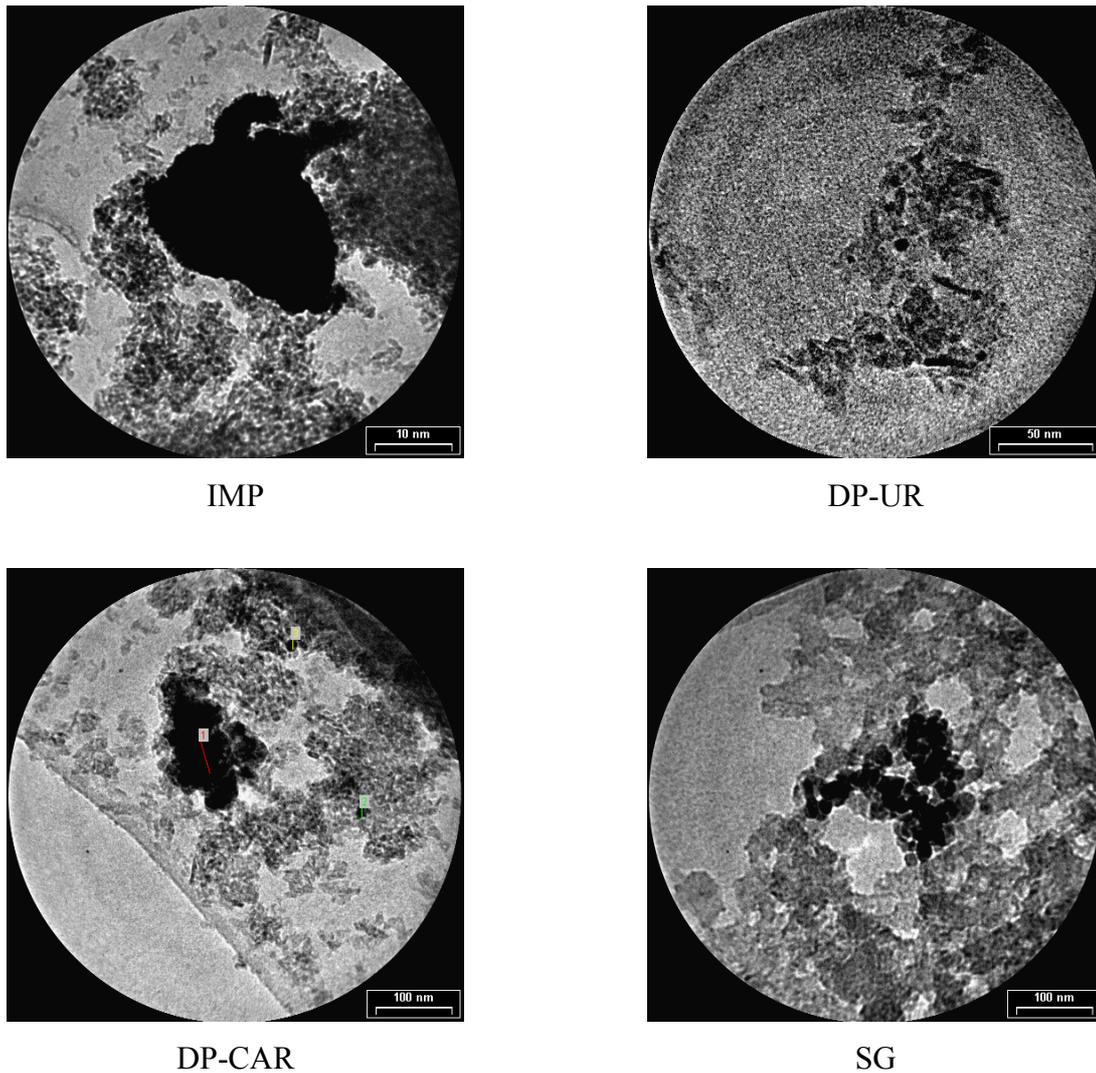


Figure 11. Clichés MET de catalyseurs à base d’or supportés sur alumine

Comme nous pouvons le voir sur les clichés, les catalyseurs préparés par IMP ont de grosses particules d’or avec une taille moyenne supérieure à 50 nm. Les échantillons préparés par DP - UR présentent une meilleure dispersion et une taille des particules d’environ 15 nm. Les échantillons obtenus par DP - CAR et SG présentent une faible dispersion et la forme indique la formation de gros agglomérats de particules. Cela rend l’estimation de la taille moyenne des particules impossible.

Les clichés MET du catalyseur préparé par IMP sont en accord avec l’intensité des raies DRX d’or. L’échantillon DP – CAR ne présente pas des raies visibles pour l’or ce qui indique que les zones sombres au MET correspondant à des gros agglomérats de particules d’or sont relativement atypiques ou qu’elles correspondent à des particules d’or peu structurées en volume. La microscopie et les informations DRX sont cohérentes pour l’échantillon DP – UR indiquant une dispersion élevée. Par la méthode SG, on obtient un

échantillon de cristallinité en or significatif en DRX ainsi qu'en microscopie. La similitude des clichés des échantillons DP – CAR et SG au MET ne recouvre cependant pas la même réalité physique et nous conduit à être prudents sur les interprétations que l'on peut en faire dans le cas d'un nombre faible de clichés MET.

Pour les échantillons supportés sur cérine le contraste entre les particules d'or et la cérine n'est pas suffisant pour les distinguer.

II.2.4. Réduction en Température Programmée (TPR)

La TPR (cf. annexe) est utilisée pour étudier la réductibilité de l'or et son influence sur la réductibilité de la cérine. Le profil TPR de la cérine pure présente deux pics de consommation d'hydrogène à 430 et 850°C. Le pic à plus basse température est attribué à la réduction de l'oxygène de la surface (O_2^- ou O^- anions) et sa contribution dépend fortement de la surface spécifique⁸. Le pic à haute température correspond à la réduction de l'oxygène de volume et à la formation de l'état d'oxydation plus bas du cérium (Ce^{3+}). La présence de l'or dans les catalyseurs provoque un déplacement du premier pic vers les températures plus basses (*Figure 12*).

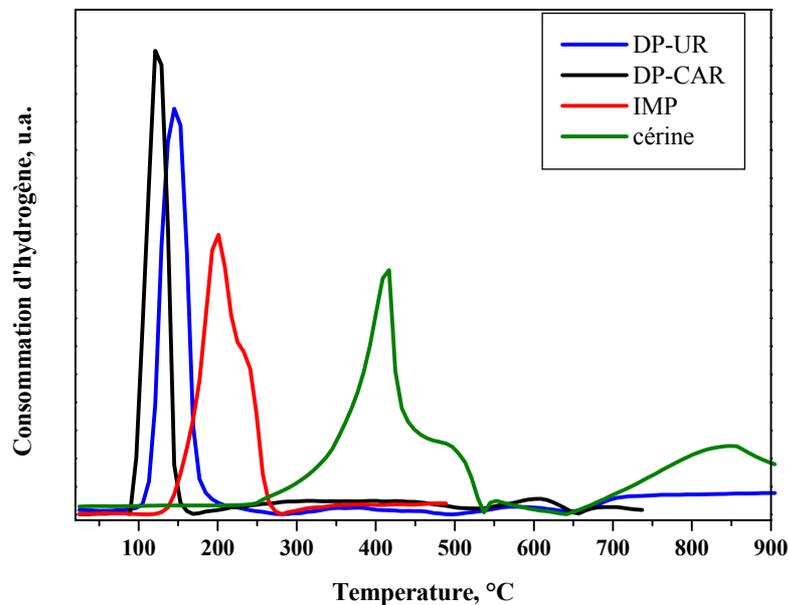


Figure 12. Profils TPR des catalyseurs supportés sur cérine

Les températures de la consommation maximale d'hydrogène sont présentées dans le **Tableau 5**.

<i>Catalyseur</i>	<i>Température, °C</i>
DP-CAR	140
DP-UR	160
IMP	240

Tableau 5. Température de réduction des premiers pics

Le premier pic de réduction de la cériine se déplace beaucoup vers les températures plus basses quand l'or est présent dans l'échantillon. Dans le cas du catalyseur obtenu par IMP, le pic garde la forme du premier pic de réduction de la cériine pure. Pour les préparations par la méthode de déposition - précipitation le décalage sur la température de réduction est plus grand et la différence entre la DP - CAR et DP -UR est faible indiquant un comportement similaire. Ces deux catalyseurs présentaient le même profil des raies DRX. Les différences dans la position et la forme du pic dépendent de la méthode de préparation et plus la taille des particules est petite plus le déplacement du pic vers les températures basses est important ⁹.

La même tendance a été observée pour les catalyseurs supportés sur cériine - alumine, mais la consommation d'hydrogène est beaucoup moins importante (**Figure 13**).

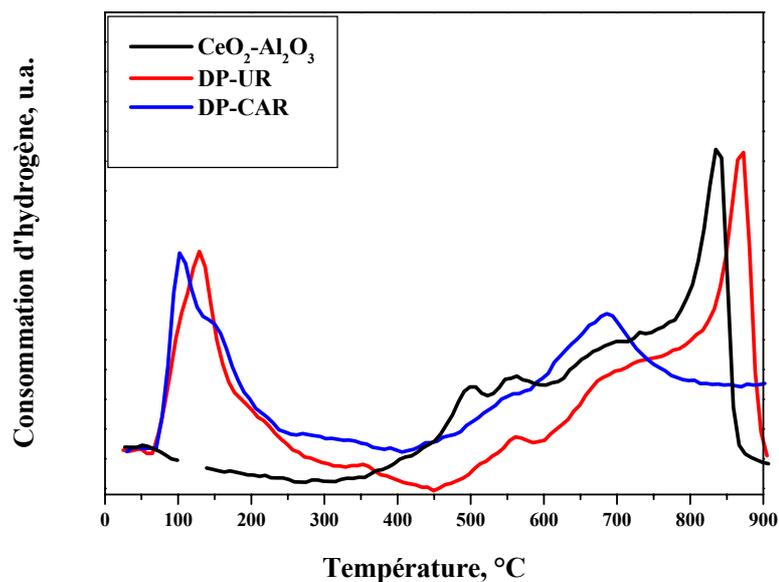


Figure 13. Profils TPR des catalyseurs supportés sur cériine - alumine

Nous avons montré par DRX que les phases cristallines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et CeO_2 coexistaient dans ces échantillons. L'alumine est non réductible. Sa présence affecte la réduction de la cérine qui tend à se réduire à des températures plus basses que la cérine seule et sous forme d'un continuum. Le comportement des deux catalyseurs à base d'or est assez étrange à première vue. Ils présentent tous les deux un grand pic de réduction à basse température (entre 100 et 200°C) ainsi qu'un second pic très fin dans la zone 800-900°C. Ceci semble indiquer que la ségrégation de phases a bien eu lieu et est accélérée par le dépôt de l'or donnant une cérine peu dispersée et avec une interaction avec l'or faible.

Les catalyseurs à base d'or supportés sur alumine ne présentent pas de consommation d'hydrogène. Ceci semble indiquer que l'or est déjà sous forme métallique.

II.3. Tests catalytiques

Tous les catalyseurs ont été testés dans la réaction d'oxydation totale du monoxyde de carbone (cf. Chapitre V pour les conditions de la réaction). Les tests catalytiques ont été répétés plusieurs fois afin de s'assurer de la reproductibilité des expériences. L'activité des catalyseurs est exprimée en T_{50} température (température pour laquelle on obtient 50 % de conversion de CO). Les activités des catalyseurs chargés en or à 2% en masse et obtenus par DP-UR et supportés sur CeO_2 , TiO_2 , $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et Al_2O_3 sont présentées sur la **Figure 14**. Les catalyseurs préparés par DP-CAR ont été écartés en raison de l'obtention de différents teneurs en or.

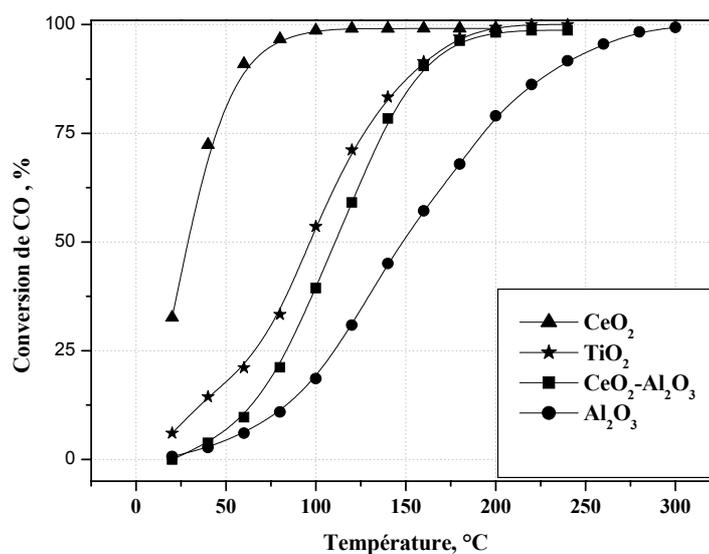


Figure 14. Conversion de CO en fonction de la température pour catalyseurs DP-UR

Le catalyseur le plus actif est le catalyseur supporté sur cérine avec 50% de conversion à température ambiante. Les T_{50} pour tous les catalyseurs sont présentées dans le **Tableau 6**.

<i>Catalyseurs supportés sur</i>	<i>T₅₀, °C</i>
CeO ₂	25
TiO ₂	96
CeO ₂ -Al ₂ O ₃	110
Al ₂ O ₃	150

Tableau 6. T_{50} de conversion de CO pour les catalyseurs à base d'or

La conversion de CO de la série des catalyseurs supportés sur alumine avec différentes teneurs en or est présentée sur la **Figure 15**. L'augmentation de la quantité d'or déposée déplace la température de 50% de conversion vers les températures les plus basses. Les T_{50} pour les catalyseurs préparés par DP – UR et contenant 5, 2 et 1% en masse d'or sont respectivement de 110, 150 et 170°C.

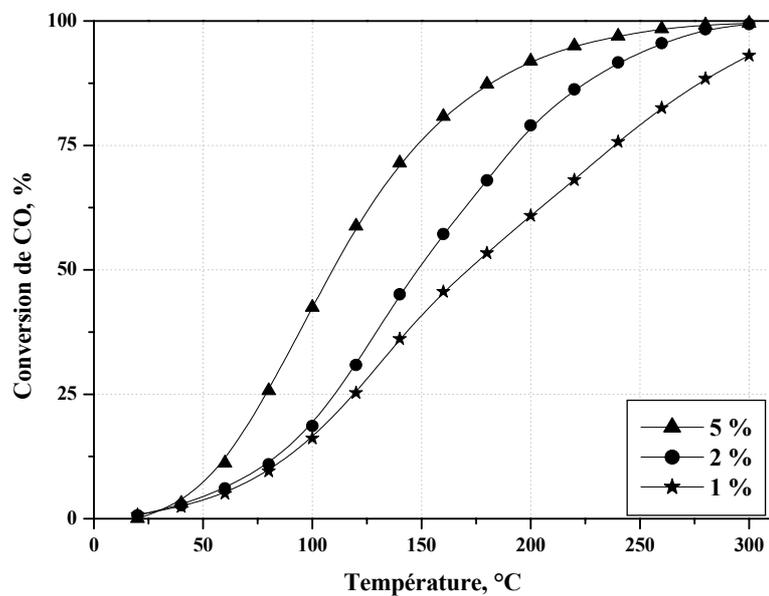


Figure 15. Dépendance du chargement en or des catalyseurs supportés sur alumine

Tous les catalyseurs sont actifs dès la température ambiante avec différentes valeurs de conversion de CO. L'activité des catalyseurs supportés sur alumine diminue rapidement au cours de la réaction et, au bout d'une heure, elle est de pratiquement nulle (*Figure 16*).

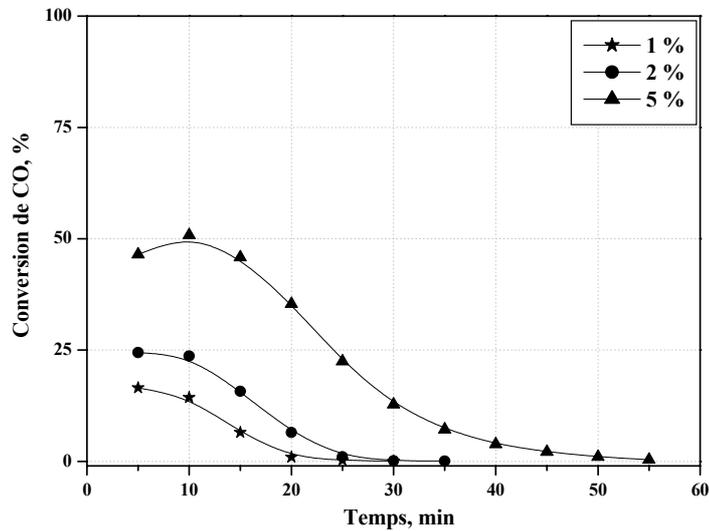


Figure 16. Conversion de CO à température ambiante sur les catalyseurs supportés sur alumine

Pendant les 20 premières minutes les catalyseurs à base d'or supporté sur cérine s'activent sous le mélange réactionnel puis se désactivent, mais la conversion à température ambiante reste assez élevée (*Figure 17*).

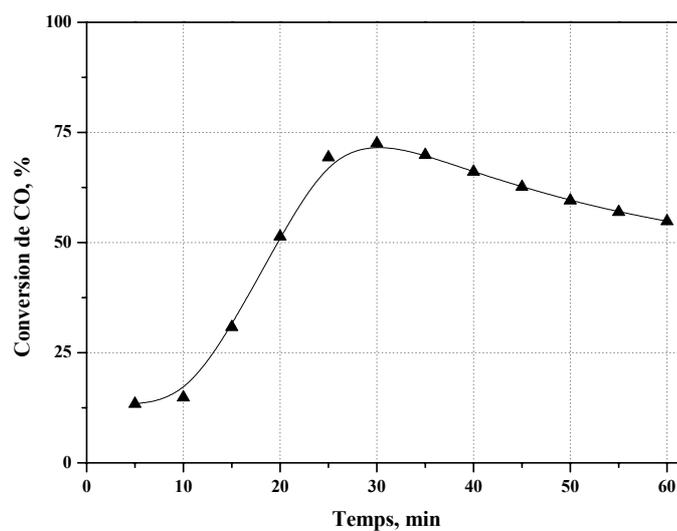


Figure 17. Conversion de CO à température ambiante sur DP-CAR supporté sur cérine

De façon classique, la diminution de la VVH provoque un déplacement de T_{50} vers les températures plus basses et une augmentation du degré de conversion initial du CO à température ambiante pour le catalyseur supporté sur alumine préparé par DP-CAR. Les résultats sont montrés dans le **Tableau 7**.

VVH, h^{-1}	$T_{50}^{\circ C}$	Degré maximal de conversion de CO à 25°C, %
39000	177	10
20000	122	50
13000	95	62

Tableau 7. Dépendance de T_{50} et de la conversion à température ambiante de la VVH

La comparaison de l'activité de catalyseurs supportés sur cérine préparés par différentes méthodes a été faite (**Figure 18**). La même comparaison n'a pas été possible pour les catalyseurs supportés sur alumine à cause des différents pourcentages d'or dans les échantillons, mais on retrouve la même tendance générale pour l'activité :

$$DP-UR \sim DP-CAR \gg SG > IMP$$

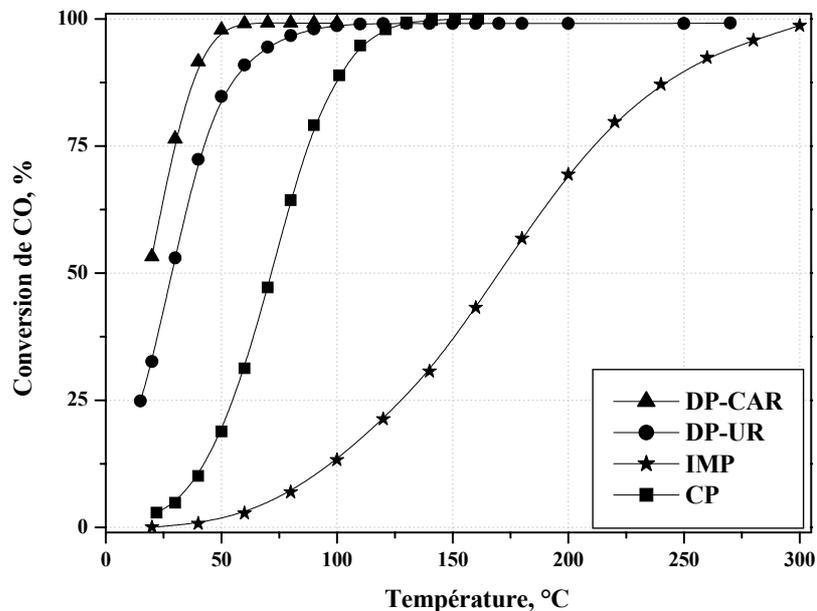


Figure 18. Influence de la méthode de préparation sur la conversion de CO sur catalyseurs supportés sur cérine

Les deux catalyseurs sur cérine préparés par DP-CAR et DP-UR sont très actifs avec T_{50} en dessous de la température ambiante. Le catalyseur obtenu par CP est aussi actif avec une T_{50} à 60°C. Seul le catalyseur préparé par IMP montre une faible activité. Si l'on tient compte que la tendance est la même sur cérine et alumine, on peut corrélérer les résultats catalytiques avec ceux de la microscopie et de DRX. On avait trouvé que la taille des particules suivait cet ordre croissant:

$$\text{DP-UR} \sim \text{DP-CAR} \gg \text{SG} > \text{IMP}$$

A ce facteur de la taille s'ajoute celui de la présence de chlore qui est connu comme un poison pour la catalyse oxydante (le catalyseur n'a pas subi un lavage au cours de la préparation).

Les catalyseurs supportés sur cérine sont les meilleurs catalyseurs pour l'oxydation du CO. La méthode de déposition - précipitation est la méthode de préparation qui produit les nanoparticules les mieux dispersées et conduit à une forte activité des catalyseurs dès la température ambiante. Les catalyseurs préparés par coprécipitation et sol – gel sont moins actifs à cause de l'augmentation de la taille des particules et aussi de la possibilité d'enterrer la phase active dans le support au cours de la préparation.

II.5. Méthodes conventionnelles – les avantages et les désavantages

La déposition - précipitation soit par le carbonate de sodium, développée à l'origine pour les catalyseurs d'or supporté sur titane ou oxyde de fer, soit par l'urée, est une méthode convenable pour la formation de nanoparticules bien dispersées sur cérine. Dans le cas de la précipitation à l'urée, le contrôle de la concentration en or est possible jusqu'à des teneurs de 8% ¹⁰. En revanche, cette méthode ne permet pas de contrôler le dépôt d'or sur TiO₂ quand l'agent précipitant est le carbonate de sodium. De même sur alumine, on observe une importante perte d'or au cours de la préparation et une agglomération de l'or restant à la surface du catalyseur, montrée par MET. Cela fait de la méthode DP-CAR une méthode qui n'est pas appropriée pour produire des catalyseurs d'or supporté sur alumine actifs dans les réactions d'oxydation. Les nombreux paramètres à contrôler (pH, température, moment exact de l'ajout du support, vieillissement, lavage etc.) provoquent une faible reproductibilité. C'est un paramètre très important en vue d'une application industrielle dans le futur. Par contre, avec l'alumine, l'utilisation de la DP-UR permet le contrôle de la quantité d'or déposé mais la taille des particules obtenue est trop grande pour obtenir une activité importante en oxydation du CO. Cependant le contrôle prudent de tous les paramètres de préparation donne des

catalyseurs avec une taille de particules inférieure à 3 nm pour les catalyseurs supportés sur TiO_2 , ou Al_2O_3 dopée par différents oxydes de métaux^{11, 12}. Ce n'est pas le cas pour l'alumine seule qui conduit à des tailles de particules assez importantes¹³.

Les catalyseurs obtenus par IMP montrent une faible dispersion et une taille de particules supérieure à 50 nm, ce qui explique leur faible activité en oxydation du CO. De plus, une grande quantité de chlore reste sur le catalyseur en raison de l'absence de lavage au cours de la préparation. Ce type de catalyseurs est rapporté comme actif en réduction des oxydes d'azote où une grande taille est nécessaire¹⁴. Néanmoins, la formation de nanoparticules d'or supporté n'est pas possible avec cette méthode.

Les catalyseurs à base d'or supportés sur cérine et préparés par coprécipitation possèdent une bonne activité catalytique même s'ils ne sont pas aussi actifs que les catalyseurs DP. La différence de taille des particules d'or peut être envisagée même si cela n'a pas été mis en évidence par DRX ou MET.

La méthode sol-gel appliquée pour les catalyseurs supportés sur alumine produit des catalyseurs peu actifs en oxydation du CO.

Finalement, nous pouvons conclure que les méthodes DP-CAR et DP-UR sont convenables pour l'obtention de nanoparticules d'or bien dispersées et supportées sur la cérine, mais non adaptées pour les catalyseurs supportés sur l'alumine. Les méthodes IMP, CP et SG ne sont pas capables de produire des particules inférieures à 3 nm. Il résulte que la mise au point d'une nouvelle méthode de préparation est nécessaire. Cette méthode doit nous permettre de diminuer les paramètres à contrôler afin d'améliorer la reproductibilité, d'obtenir des particules inférieures à 3 nm avec une importante dispersion d'or et d'utiliser l'alumine comme support, car sa stabilité thermique est bien connue, ainsi que son inactivité en oxydation de CO et des hydrocarbures¹². Cette nouvelle méthode est présentée dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques :

- (1) Haruta M., in *Proceedings Gold 2003: New Industrial Applications for Gold, Vancouver, 2003*.
- (2) G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, **1999**, *41*, 319.
- (3) S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, in *Preparation of catalysts VI Scientific Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysts*, Poncelet et al. (Editors), **1995**, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 227.
- (4) M. A. P. Dekkers, M. J. Lippits, B. E. Nieuwenhuys, *Catalysis Today*, **1999**, *54*, 381.
- (5) G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura M. Haruta, *Catalysis Letters*, **1997**, *44*, 83.
- (6) S. Golunski, R. Rajaram, N. Hodge, G. J. Hutchings, C. J. Kiely, *Catalysis Today*, **2002**, *72*, 107.
- (7) Seker E., *Thèse 2000*, The University of Michigan, Ann Arbor, 25.
- (8) C. Bigey, L. Hilaire, G. Maire, *Journal of Catalysis*, **2001**, *198*, 208.
- (9) D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catalysis Today*, **2002**, *72*, 51.
- (10) Zanella R., *Thèse, Paris VI 2004*.
- (11) R. Zanella, S. Giorgio, C.R.Henry, C. Louis, *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, *106*, 7634.
- (12) R.J.H. Grisel, P.G.Kooyman, B.E. Nieuwenhuys, *Journal of Catalysis*, **2000**, *191*, 430.
- (13) M. A. Dekkers, M. J. Lippits, B.E. Nieuwenhuys, *Catalysis Letters*, **1998**, *56*, 195.
- (14) M.C. Kung, K.A.Bethke, J.-H. Yan, H.H. Kung, *Applied Surface Science*, **1997**, *121/122*, 261-266.
- (15) E.Seker, E. Gulari, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 232.

Chapitre III

Nouvelle méthode de préparation des catalyseurs

Légende :

UV-VIS – Spectrométrie en UV Visible

SAA - Spectrométrie d’Absorption Atomique

SM - Spectrométrie de Masse

PIE – Point Isoélectrique

EA – Echange Anionique

RPE – Résonance Paramagnétique Electronique

ATG – Analyse Thermo Gravimétrique

DRX – Diffraction des Rayons X

Il est fréquent en catalyse que la maîtrise des propriétés spécifiques provienne de la connaissance approfondie des étapes de préparation, et en particulier des précurseurs en solution.

L'observation de la variation de couleur et la présence de précipités dans certaines conditions de la solution aqueuse d'or ainsi que la gamme de couleurs des échantillons catalytiques nous ont conduits à une démarche pas à pas de l'analyse des étapes de préparation. Par chance, la littérature permet de poser les premières bases. Les méthodes de préparation de ce chapitre ont pour coeur le contact d'une solution aqueuse d' HAuCl_4 avec un support de haute surface spécifique.

III.1. *La chimie en solution*

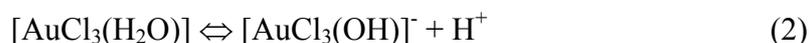
Nous allons commencer par une étude des espèces en solution lors de l'ajout du précurseur d'or. Ceci consiste à suivre la variation du pH à une température constante avant et après contact avec les supports. Différents procédés de mise en œuvre nous permettent d'avoir des informations sur la solution et différentes techniques sont utilisées. Les solutions ont subi une extraction liquide - liquide avec l'acétate d'éthyle et les solutions aqueuses et organiques sont étudiées par spectrométrie en UV Visible (UV-VIS) et spectrométrie de masse (SM). La quantité totale d'or est quantifiée par spectrométrie d'absorption atomique (SAA). L'analyse croisée de toutes ces expériences devra permettre de proposer une estimation des espèces hydrolysées dans la solution. Le contact de cette solution avec le support est possible en milieu acide pour tous les supports et l'or est rapidement déposé comme le montre la mesure de l'or résiduel. Ce chapitre sera consacré à l'étude des étapes en solution et conduira à la proposition d'un mécanisme d'échange entre les complexes d'or dans la solution et la surface d'alumine et de la cérine.

III.1.1. *Changement du pH*

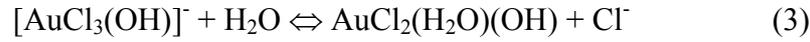
Belevantsev et coll. ¹ ont montré que l'acide tétrachloraurique peut être hydrolysé dans un milieu aqueux en donnant différents complexes d'or en fonction de la température et du pH. Comme réaction principale à température ambiante ils proposent :



suivie par une déprotonation du complexe aquo décrite comme l'étape limitante de l'hydrolyse



Cette étape est favorisée par chauffage. La concentration d'ions $[\text{AuCl}_4]^-$ diminue avec l'augmentation du pH et différentes espèces hydrolysées sont obtenues² :



Le pH a été mesuré et différents supports sont ajoutés à la solution à une température définie. Les solutions aqueuses d'acide chloraurique (HAuCl_4) avec différentes concentrations initiales 10^{-2} , 1.44×10^{-3} , 2.23×10^{-4} et 10^{-5}M sont préparées et stabilisées. Elles sont chauffées à 70°C , afin de déplacer les équilibres en faveur des espèces chargées, et le pH est mesuré avant et après l'addition du support, toutes les 10 minutes. Les valeurs de pH en fonction du temps sont présentées pour la solution avant et après l'ajout d' Al_2O_3 et de CeO_2 sur les *Figures 19, 20* respectivement.

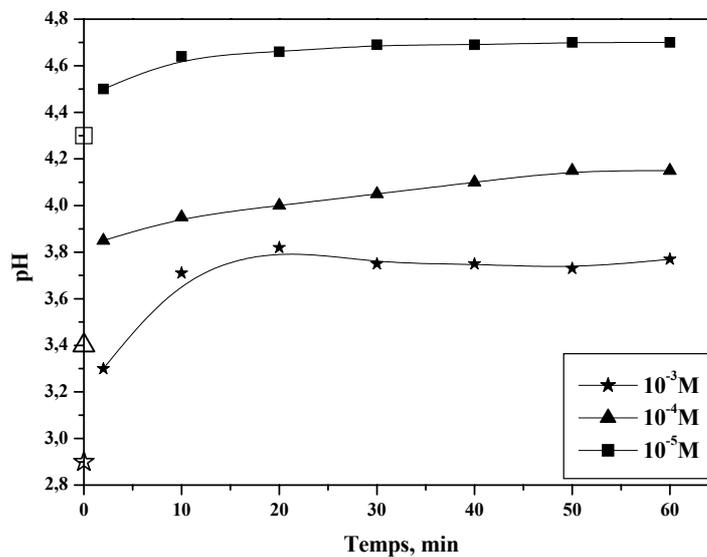


Figure 19. Evolution du pH avec la concentration d'or après addition d'alumine, pH avant ajout de l'alumine (symboles vides) à 70°C .

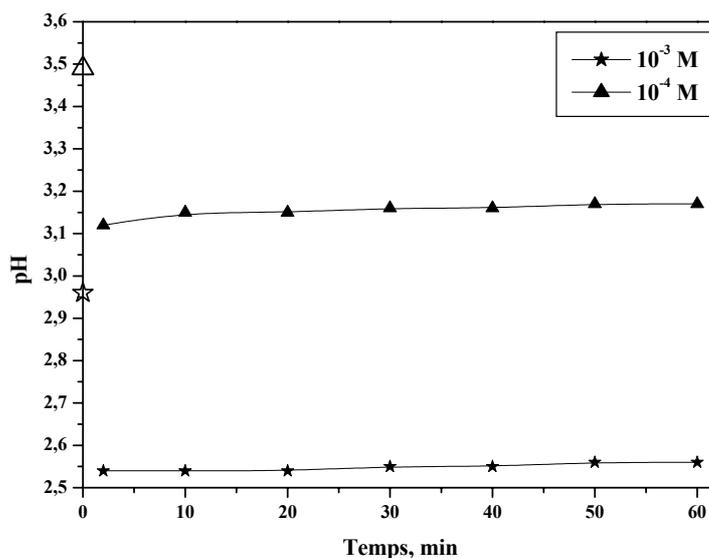


Figure 20 Evolution du pH avec la concentration d'or après addition de la cérine, pH avant ajout de la cérine (symboles vides) à 70°C.

Avec les autres supports, les études ont été faites seulement pour la concentration 10⁻⁴ M (**Figures 21, 22**).

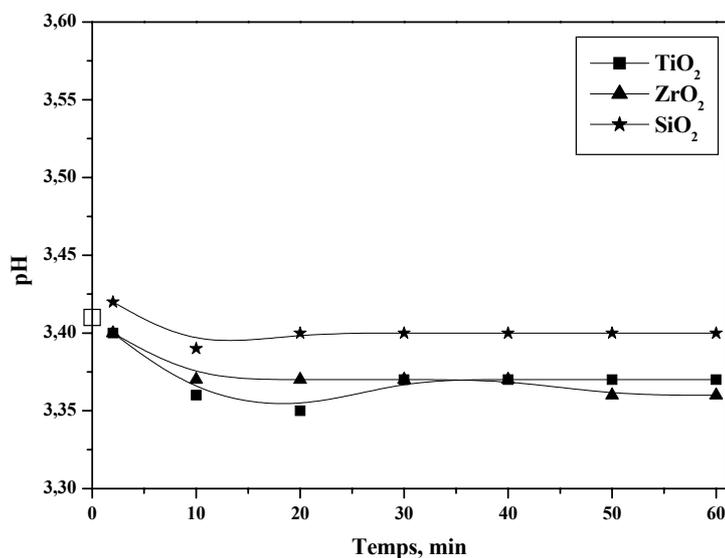


Figure 21 Evolution du pH après addition du support, pH avant ajout de supports (symboles vides) à 70°C.

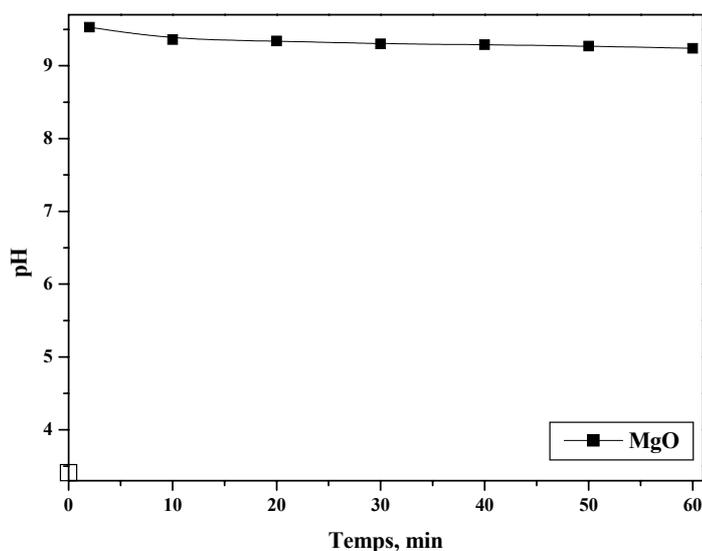


Figure 22. Evolution de pH après addition de MgO, pH avant l'ajout de MgO (symbole vide) à 70°C.

Un changement du pH est observé après l'ajout du support : augmentation dans le cas de l'alumine et MgO, diminution pour la cérine et presque sans changement pour tous les autres. Seule l'addition de l'alumine provoque une augmentation du pH au cours du temps. Cette augmentation montre un changement à la surface d'alumine, sa protonation par H^+ de la solution acide provoquant une hydrolyse continue des espèces de l'or dans la solution. Afin d'étudier l'influence des ions H^+ sur la surface d'alumine, la même expérience est faite en utilisant le sel $NaAuCl_4$ comme précurseur d'or. Les changements du pH en fonction du temps sont présentés sur la **Figure 23**.

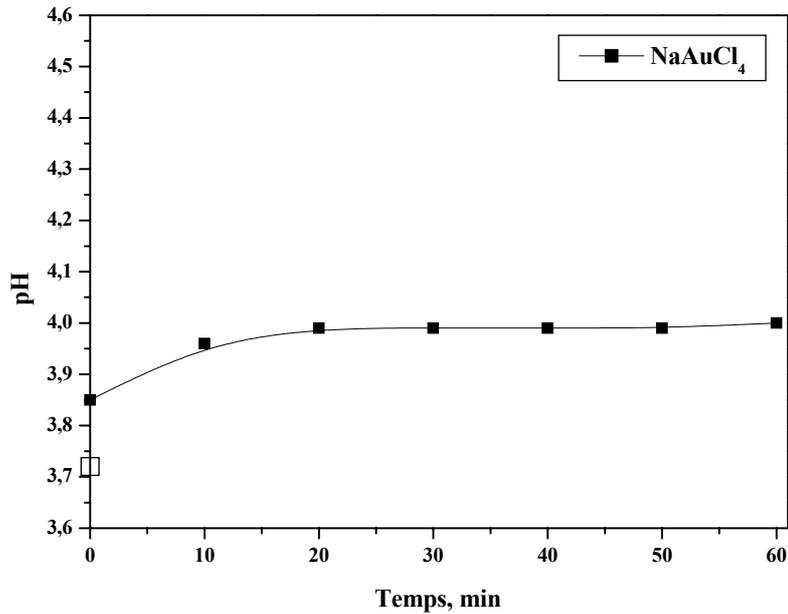


Figure 23. Evolution du pH pour le précurseur d'or NaAuCl_4 après addition de l'alumine, pH avant l'ajout de l'alumine (symbole vide)

Au temps zéro, la valeur du pH obtenue est légèrement plus élevée (3.7 au lieu de 3.4) que la valeur obtenue en utilisant HAuCl_4 comme précurseur pour la même concentration initiale d'or 10^{-4} M. La valeur du pH reste constante avec le temps, ce qui confirme bien que la consommation des ions H^+ provient de la solution de HAuCl_4 utilisé comme précurseur et qui modifie l'alumine.

Si l'on suppose la substitution complète d'un Cl^- par un OH^- d'après l'équation (2) à température ambiante une valeur de pH de 3,58 est obtenue par calcul. La valeur expérimentale est de 3,72 à température ambiante pour la solution avec la concentration de 10^{-4} M. Cette valeur plus élevée permet de supposer l'existence d'espèces plus hydrolysées dans la solution avant l'addition du support.

Pour approfondir l'étude de la solution avant et après ajout du support, nous avons décidé d'analyser nos échantillons par spectrométrie d'absorption UV - VIS. Comme supports, nous avons choisi l'alumine qui montre des changements au cours du temps et nous l'avons comparée à la cérine.

III.1.2. Spectrométrie d'absorption dans UV VIS

Peck et coll. ³ ont utilisé l'UV-VIS pour identifier les espèces d'Au(III) dans les solutions aqueuses chloraurique à température ambiante en fonction du pH. Le seul complexe identifiable par UV-VIS à température ambiante est le complexe plan carré $[\text{AuCl}_4]^-$. Il présente une bande d'absorption à 313 nm attribuée à deux transitions de charge non résolues de ligand à métal ($\pi\text{-}\sigma^*$). Ce transfert promeut les électrons des orbitales liantes vers les orbitales antiliantes et provoque une différence de la longueur de la liaison Au-Cl de l'état fondamental à l'état excité.

Une série de solutions avec différents pH a été préparée afin de suivre le comportement de $[\text{AuCl}_4]^-$. Les échantillons sont préparés comme précédemment : la solution avec la concentration d'Au 10^{-4} M est chauffée à 70°C et maintenue à cette température pendant la modification du pH. Le pH est ajusté par addition de HCl 1 M et de Na_2CO_3 0.1 M respectivement. Les spectres UV-VIS sont présentés sur la **Figure 24**.

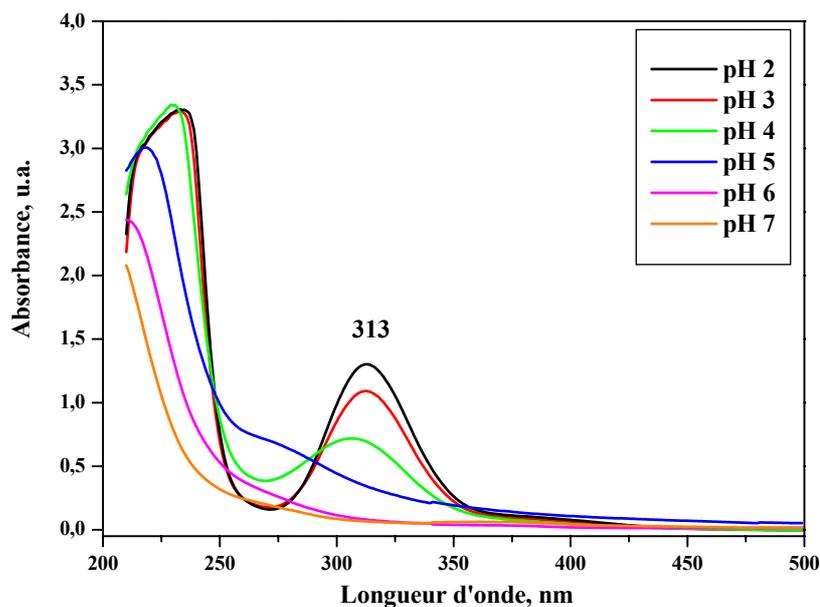


Figure 24. Spectres UV-VIS en fonction du pH

A pH 2, une bande à 313 nm due à $[\text{AuCl}_4]^-$ est détectée. L'intensité de cette bande diminue avec l'augmentation du pH en raison de la substitution des ligands Cl^- par des groupes OH^- dans la sphère de coordination, ce qui provoque une perte des électrons. A pH 4, le maximum de la bande se déplace vers les énergies plus élevées et l'intensité de la transition diminue sensiblement. A pH 5, les espèces hydrolysées dominent dans la solution et un

épaulement apparaît qui peut être attribué à une autre espèce. A $\text{pH} \geq 6$, la bande disparaît de la solution, ce qui indique que $[\text{AuCl}_4]^-$ disparaît. Les mêmes solutions gardées à l'abri de la lumière ont été examinées une semaine plus tard et les résultats sont similaires pour les solutions acides ($\text{pH} 2, 3$ et 4) montrant que les équilibres étaient atteints.

Ces manipulations nous ont permis de proposer les étapes d'hydrolyse et les espèces dominantes en fonction du pH (*Schéma 2*).

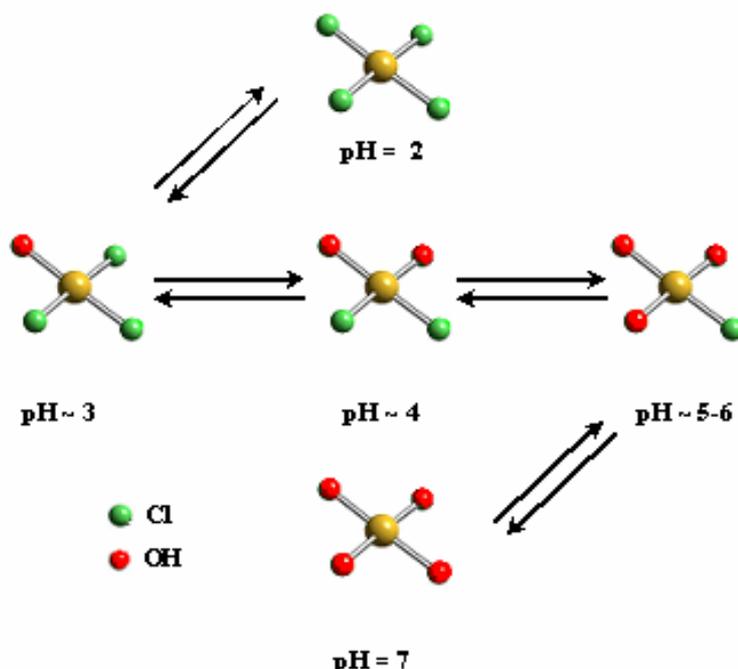


Schéma 2. Les espèces dominantes à différentes valeurs du pH

Après avoir fait ces études, nous avons décidé d'examiner les solutions intactes – solutions dans lesquelles aucun composé modifiant les équilibres (HCl ou Na_2CO_3) n'a été ajouté. Les solutions avec des concentrations d'Or de 10^{-3} à 10^{-4} M ont été préparées et gardées à l'abri de la lumière pendant une semaine, temps suffisant pour que l'équilibre entre les espèces soit atteint. La diminution de l'aire de la bande à 313 nm suit une dépendance linéaire en fonction de la dilution de la solution et de la disparition de l'espèce $[\text{AuCl}_4]^-$ dans la solution (*Figure 25*). Ceci indique que l'espèce $[\text{AuCl}_4]^-$ peut être quantifiée dans une solution.

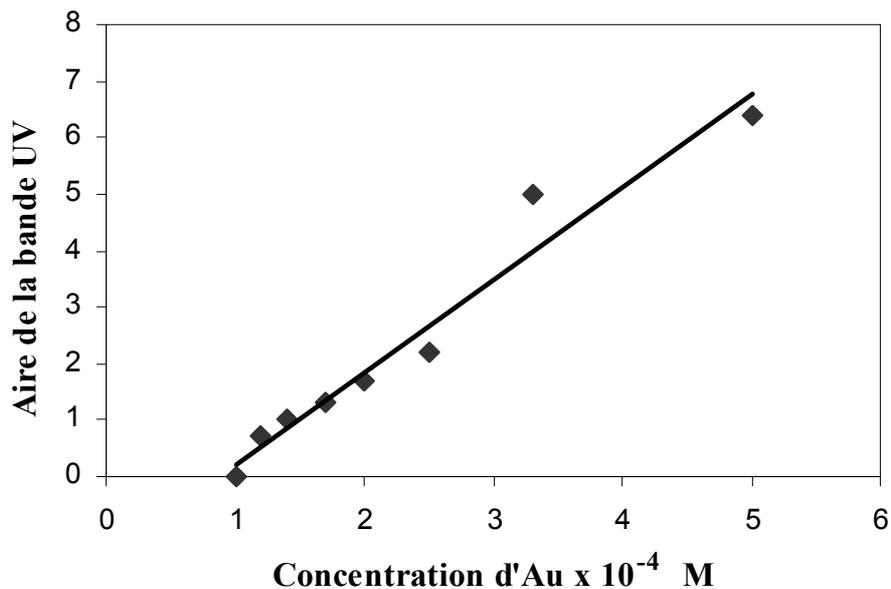


Figure 25. Disparition de la bande d' $[\text{AuCl}_4]^-$ en fonction de la concentration

La **Figure 26** montre les spectres UV-VIS pour les deux valeurs limites. La solution avec la concentration 10^{-4} M ne présente pas la bande de $[\text{AuCl}_4]^-$ à 313 nm.

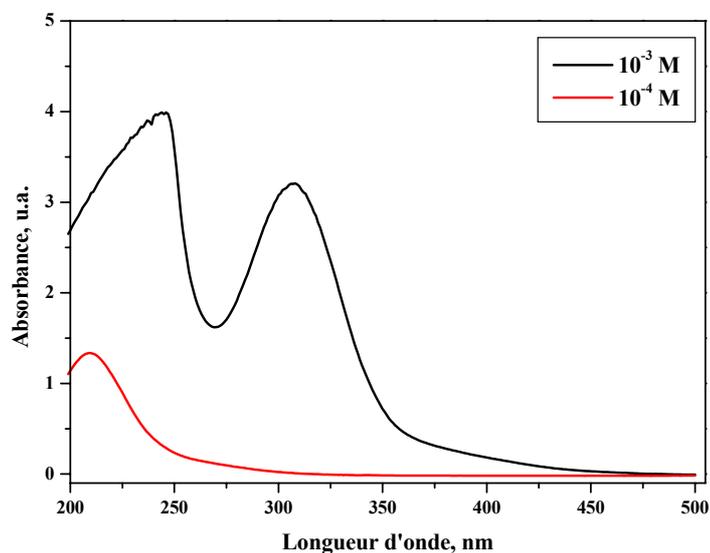


Figure 26. Spectres UV-VIS de la solution aux concentrations limites.

D'après la littérature ⁴, les espèces les plus chlorées $[\text{AuCl}_4]^-$ et $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$ peuvent être séparées des autres par extraction dans un solvant organique. Nous avons choisi l'acétate

d'éthyle pour l'extraction liquide – liquide et des solutions organiques avec différentes concentrations d'or ont été étudiées par UV-VIS (**Figure 27**).

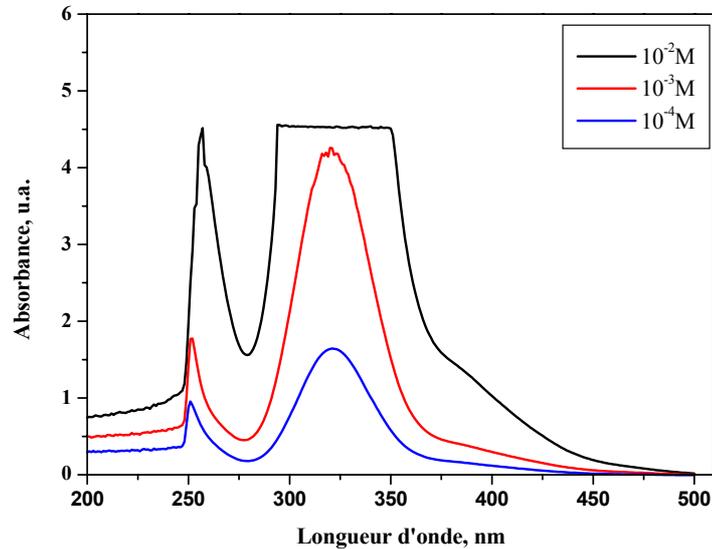


Figure 27. Spectres UV-VIS des extraits dans l'acétate d'éthyle

Deux bandes de transition sont présentes à 320 et à 256 nm. La première bande à 320 nm est due à la transitions $\pi-\sigma^*$, elle est placée à une énergie plus basse par rapport aux solutions aqueuses. Cela nous permet de dire que dans les solutions aqueuses la bande est déjà déplacée (313 nm) en raison d'un effet de solvation différent. La deuxième bande à 256 nm est la bande d'absorption de l'acétate d'éthyle. La concentration de l'espèce $[\text{AuCl}_4]^-$ est différente dans les différentes solutions et nous tenterons de la quantifier en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique, dans la partie suivante.

Après avoir fait les études complètes de la solution, nous avons ajouté le support à la solution fraîche de 10^{-4} M et fait des prélèvements de la solution toutes les 10 minutes pour l'analyse UV-VIS. Après dix minutes de contact entre la solution et le support aucune bande n'est détectée. Les résultats pour la cérine et l'alumine sont présentés sur la **Figure 28**. Nous pouvons conclure que l'échange ou adsorption - cette notion sera discutée plus tard - est complet et rapide et se fait en moins de 10 minutes, l'espèce $[\text{AuCl}_4]^-$ n'est plus détectée dans la solution.

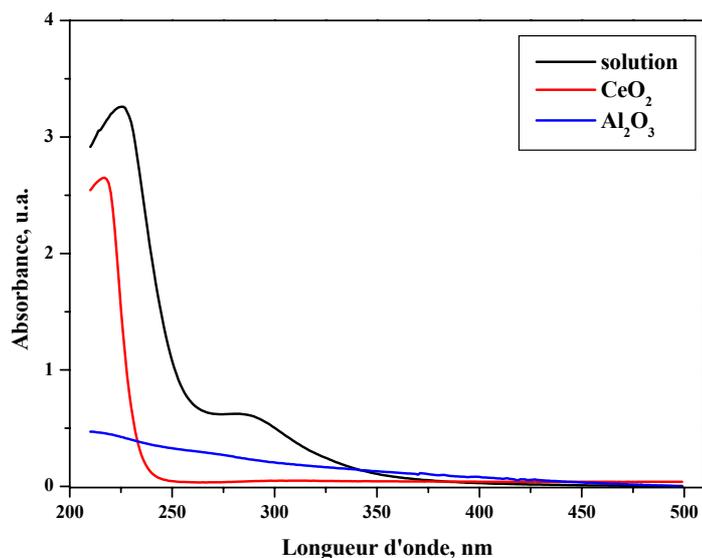


Figure 28. Spectres UV-VIS de la solution 10^{-4} M avant et après ajout du support

La même expérience est répétée en utilisant NaAuCl_4 comme précurseur d'or (**Figure 29**). L'échange n'est pas complet au bout de 10 min et $[\text{AuCl}_4]^-$ est toujours visible dans les spectres UV après une heure. Cela montre le rôle essentiel joué par les protons dans l'échange avec le support.

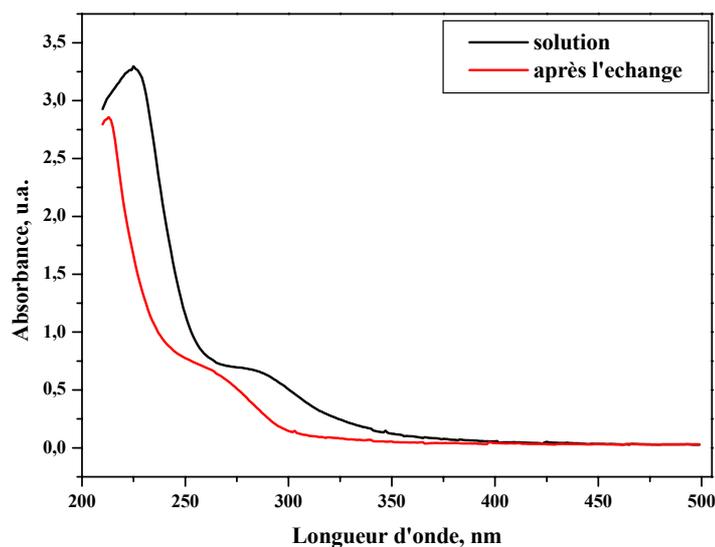


Figure 29. Spectres UV-VIS de la solution 10^{-4} M, précurseur NaAuCl_4 avant et après l'échange.

Les solutions sont également suivies par *SAA* afin de déterminer la quantité totale d'or restant dans la solution et pour confirmer l'état complet de l'échange.

III.1.3. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

Un appareil Perkin – Elmer 2380 est utilisé (cf. annexe) pour les analyses élémentaires. Avant chaque analyse les solutions d'étalonnage ont été testées. La concentration d'or dans les solutions d'étalonnage varie entre 5 et 50 ppm (*Figure 30*).

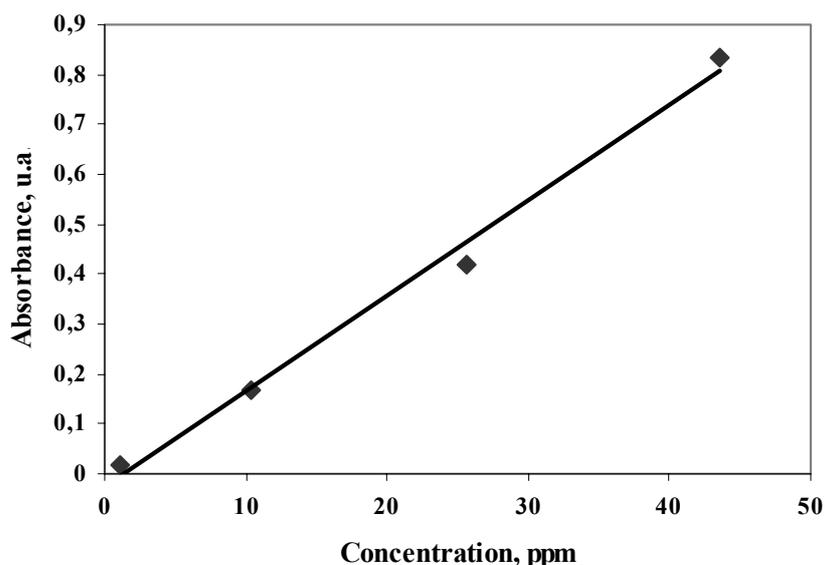


Figure 30. Courbe d'étalonnage de l'or

Les solutions avec une concentration de 10^{-2} à 10^{-5} M sont préparées et elles subissent une extraction avec de l'acétate d'éthyle afin de mesurer la quantité d'or restante dans les solutions aqueuses en % par rapport de la quantité d'or initiale. Ces résultats sont rapportés dans le *Tableau 8*.

<i>Concentration d'Au</i>	<i>Quantité d'or restant dans la solution, %</i>
10^{-2} M	29
10^{-3} M	79
10^{-4} M	95
10^{-5} M	100

Tableau 8. Quantité d'or restant dans la solution aqueuse par rapport à la quantité initiale

Ce tableau montre de façon claire que la dilution conduit à des espèces hydroxylées en plus grande quantité au fur et à mesure de l'augmentation de la dilution.

La concentration d'or 10^{-4} M est choisie pour effectuer une analyse complémentaire. La solution est chauffée à 70°C et 1 ml de solution est prélevé et dilué avec 9 ml d'eau distillée pour déterminer la concentration initiale. Le support est ajouté et toutes les 10 minutes un échantillon de 10 ml est prélevé de la suspension. L'échantillon est centrifugé et la solution est analysée. Après les premières 10 minutes, l'or est déposé quasi complètement à la surface du support, la quantité restante dans la solution est 1.58 ppm pour CeO_2 et 1.53 ppm pour Al_2O_3 au lieu de 280 ppm dans la solution initiale. Cela confirme la disparition de la bande UV de $[\text{AuCl}_4]^-$ observée au bout de 10 minutes. Pour compléter ces études, nous avons utilisé la spectrométrie de masse pour identifier les espèces autres que $[\text{AuCl}_4]^-$ présentes dans la solution.

III.1.4. Spectrométrie de masse (SM)

Les manipulations ont été faites au LMSBO de Strasbourg sur un spectromètre de type électrospray Bio – Q, Micromass (cf. annexe). Cette méthode permet d'identifier et quantifier les espèces chargées dans la solution. L'extrait organique de la solution ayant une concentration 10^{-3} M est testé en premier afin de s'assurer que seules les espèces les plus chlorées sont passées dans la phase organique. Le spectre de masse correspondant est montré sur la *Figure 31*.

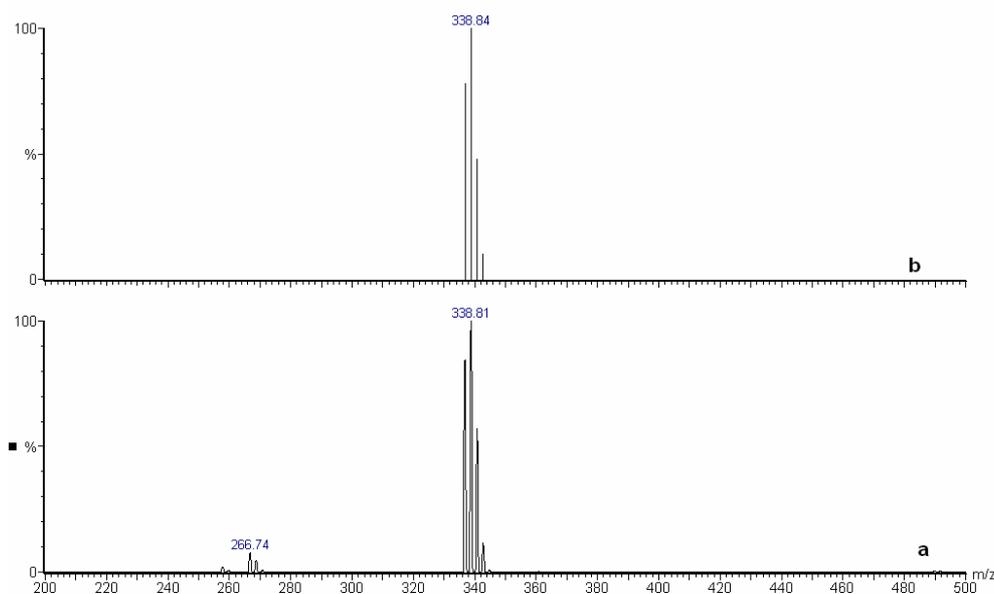


Figure 31. Spectres de masse de la solution organique (a) en comparaison avec le profil théorique isotopique de $[\text{AuCl}_4]^-$ (b).

L'espèce la plus chlorée est l'espèce largement majoritaire passée dans la phase organique avec une valeur de m/z centrée autour de 339. L'espèce avec un m/z de 266.7 est identifiée comme $[\text{AuCl}_2]^-$, produit de la fragmentation de $[\text{AuCl}_4]^-$. Des traces de $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$ sont présentes aussi dans la solution ainsi que des produits de condensation avec un m/z supérieur à 700 (**Figure 32**).

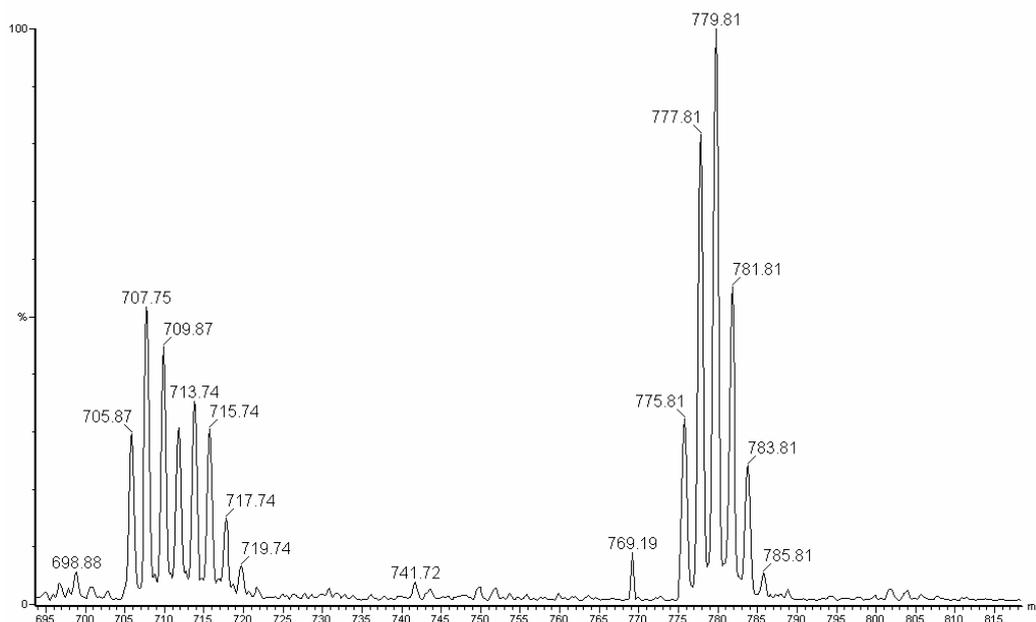
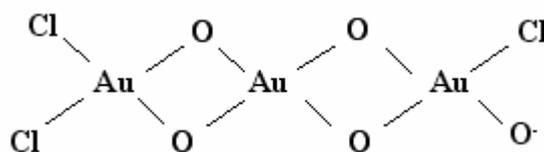


Figure 32. Produits de condensation dans l'extrait organique, concentration d'or initiale 10^{-3} M

Ces composés sont intéressants car ils peuvent donner des indications sur les phénomènes de croissance des particules d'or. Nous avons essayé d'identifier le produit ($m/z \sim 779$) et nous proposons un composé avec la formule suivante:



Le composé avec un $m/z \sim 707$ correspond à la fragmentation d'espèce à 778 avec perte de deux atomes de chlore. Nous concluons que toutes les espèces fortement chlorées peuvent être extraites de la phase organique, y compris les produits de condensation. Les espèces hydrolysées génèrent des agglomérats dans la solution par formation des ponts oxygénés.

Dans un second temps, l'étude des solutions aqueuses avec différentes concentrations a été réalisée. La distribution des espèces pour les concentrations 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} M est présentée **Figure 33** et les profils isotopiques théoriques de toutes les espèces attendues dans les solutions, **Figure 34**.

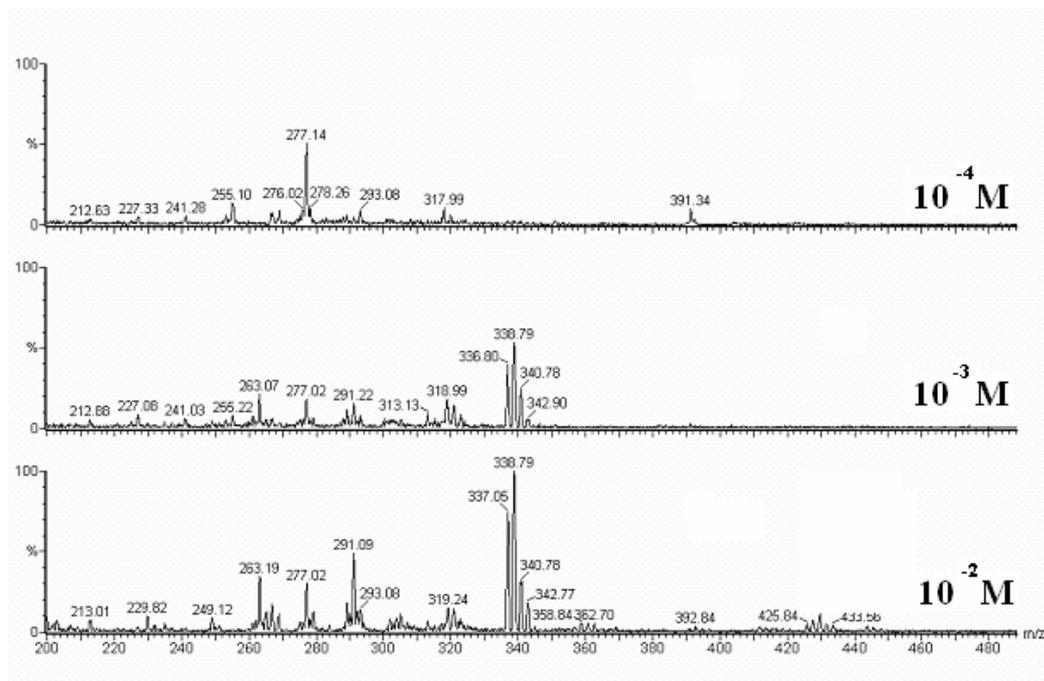


Figure 33. Distribution m/z en fonction de la concentration d'or dans la solution initiale

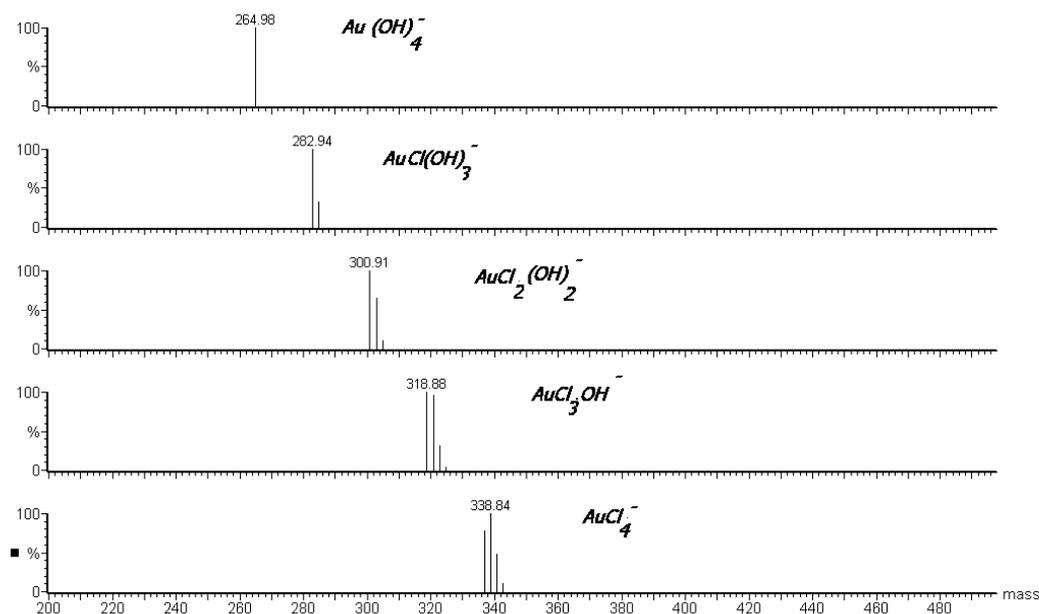


Figure 34. Profils isotopiques théoriques des espèces chargées $[AuCl_{4-x}(OH)_x]^-$

Pour la solution préparée avec la concentration initiale 10^{-2} M, l'espèce $[\text{AuCl}_4]^-$ est identifiée comme l'espèce majoritaire, accompagnée de petites quantités de $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$ avec un m/z à ≈ 319 , et de $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ avec m/z à ≈ 300 . Quand la dilution augmente, le signal de $[\text{AuCl}_4]^-$ diminue jusqu'à devenir indétectable pour la concentration 10^{-4} M et les autres espèces apparaissent, avec les pics parents à $m/z \geq 265$. Les signaux des espèces les plus hydroxylées avec 3 et 4 groupes OH sont faibles. Des espèces avec un m/z entre 213 et 274 sont présentes dans la solution et ne correspondent pas à ces structures. Cela nous a fait penser à une possible fragmentation dans la chambre d'analyse et à la formation de nouveaux produits. Pour prouver cette hypothèse, une solution avec une concentration 10^{-5} M a été préparée et analysée. Dans cet échantillon seulement les espèces les plus hydroxylées sont attendues. Le spectre correspondant est présenté sur la **Figure 35**.

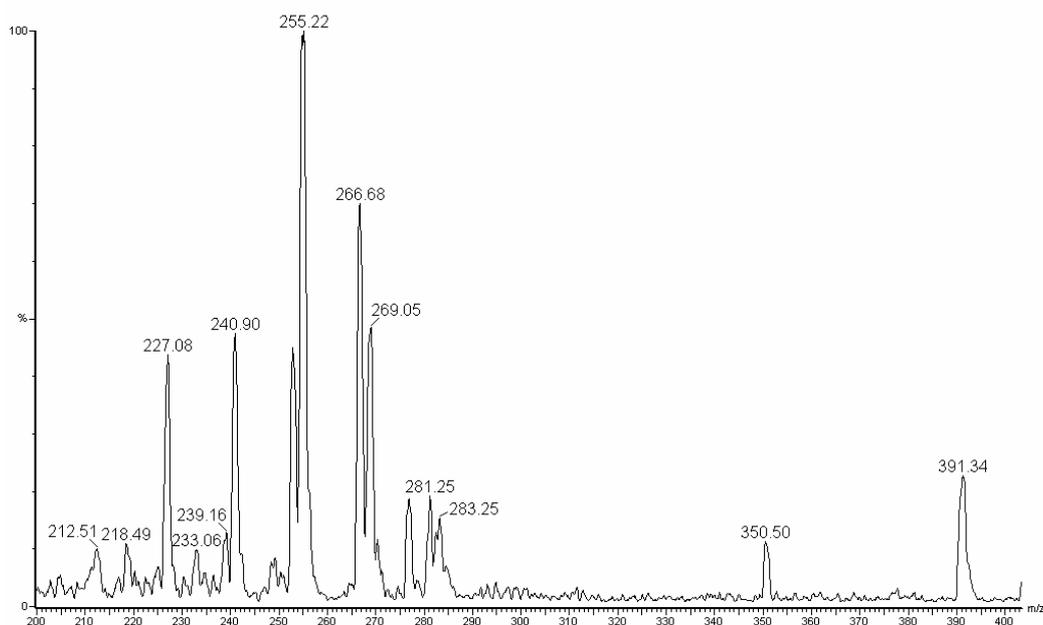


Figure 35. Spectre de masse de l'échantillon en solution aqueuse avec la concentration 10^{-5} M.

Pour cet échantillon, seul le signal pour $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ est présent. $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ n'est pas détectable, mais des produits avec des masses entre 213 et 255 dominent le spectre. Ces produits ont été identifiés comme les composés formés dans la chambre entre les fragments obtenus de $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ et le gaz vecteur N_2 (**Tableau 9**). Nous pouvons aussi conclure que l'espèce $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ n'est pas stable et qu'elle se réduit facilement en donnant les composés d' Au (I) et probablement d' Au (0) dans la chambre d'analyse. La formation des composés de

type amines n'est pas étonnante, l'or forme facilement des liaisons Au-N avec l'azote comme cela a été récemment rapporté⁵.

<i>Composés proposés, formule brute</i>	<i>Profils isotopiques m/z</i>
AuOH	214
AuOHN	228
AuOHN ₂	242
AuOHN ₃	256, 257
AuO ₄ H	262
AuO ₄ H ₃	264
AuO	213
AuON	227
AuON ₂	241
AuON ₃	255, 256
AuON ₄	269, 270

Tableau 9. Profils isotopiques de divers composés

La limitation technique consistant à analyser seulement les espèces chargées dans la solution, nous a conduits à faire une expérience supplémentaire. La concentration d'or 10^{-4} M a été choisie pour cette analyse. La solution est chauffée à 70°C et 10 ml sont prélevés, et on compare avec la solution non chauffée. Les résultats sont montrés sur la **Figure 36**.

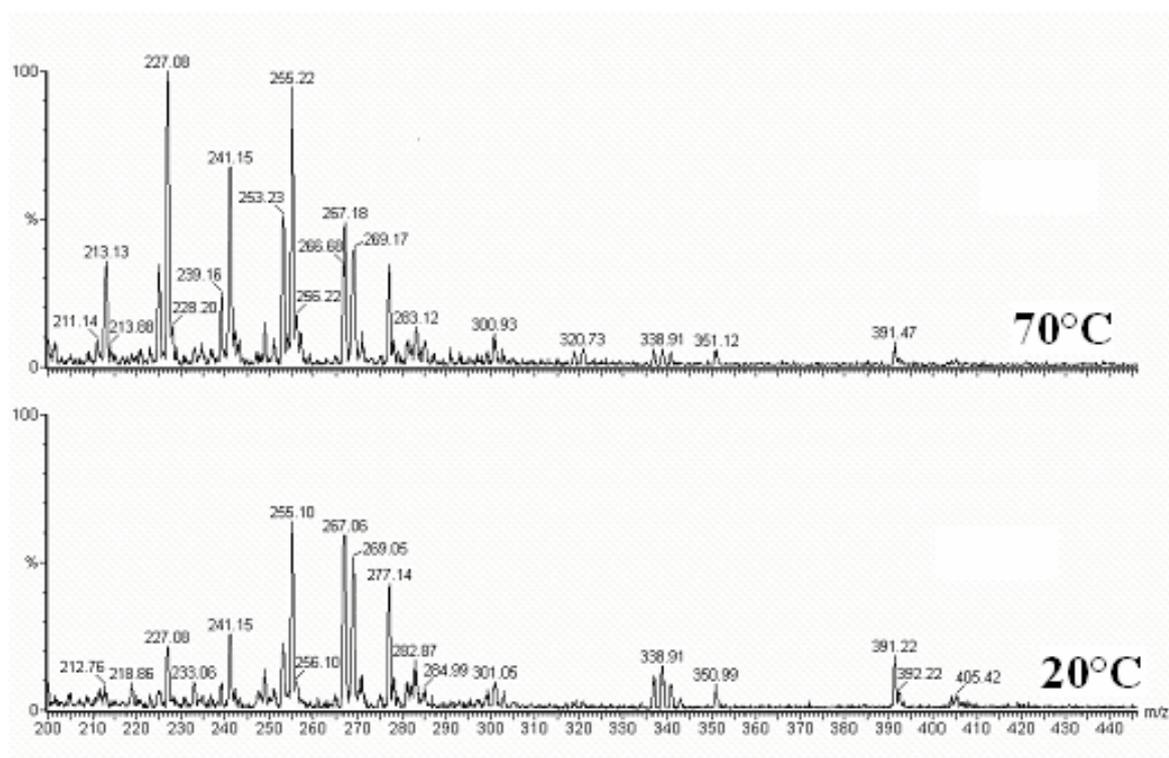


Figure 36. Influence de la température sur la distribution des espèces.

La somme de l'ensemble des pics de masse présente une intensité globale plus grande lorsque la température augmente, ceci indique que le rapport entre espèces chargées et espèces neutres augmente. La quantité de $[\text{AuCl}_4]^-$ diminue en faveur des autres espèces chargées. L'analyse montre aussi que les espèces chargées, sauf $[\text{AuCl}_4]^-$, sont en quantité plus importante à 70°C et que l'hydratation des espèces évolue vers les espèces chargées et plus hydroxylées. Ceci indique un effet bénéfique de la température concernant le greffage qui se fait plus facilement avec des espèces chargées. Donc nous avons décidé, pour compléter l'analyse, de tester l'échantillon 10^{-4} M après l'ajout du support. Ce dernier est ajouté à la solution déjà chauffée à 70°C et toutes les 5 minutes, un échantillon de 10 ml est prélevé de la suspension, centrifugé et analysé par SM. Les résultats sont représentés sur la **Figure 37**.

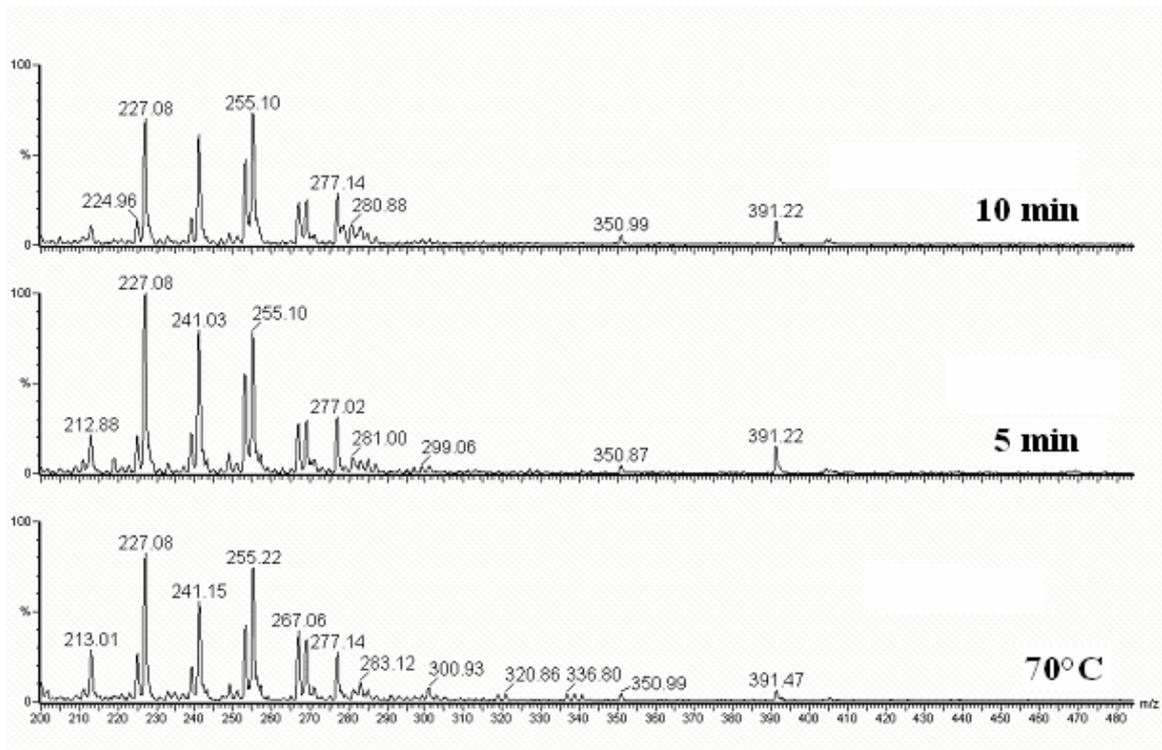


Figure 37. Spectre SM avant, concentration d'or initiale 10^{-4} M, 70°C et après l'ajout du support.

L'analyse montre une disparition immédiate des signaux de toutes les espèces de type $[\text{AuCl}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$ après 5 min de contact entre la solution et le support. Les seuls signaux qui restent sont ceux résultant de la formation de produits dans la chambre issus de $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. Cela nous permet de dire que cette espèce ne participe pas à l'échange soit à cause de sa faible stabilité soit à cause de sa cinétique d'adsorption lente.

III.1.5. *Distribution des espèces dans une solution*

En utilisant les données de toutes les manipulations faites par UV-VIS, SM, SAA, extraction liquide-liquide et analyse élémentaire des catalyseurs déjà préparés, et en faisant quelques hypothèses nous avons essayé d'estimer la distribution des espèces hydrolysées dans les solutions pour une concentration donnée (*Figure 38*).

Les hypothèses sont les suivantes:

- La quantité d'or manquant dans l'échantillon après certains traitements (vue par l'analyse élémentaire du catalyseur final cf. Chapitre IV) est due aux espèces $[\text{AuCl}_4]^-$ et $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ qui ne se greffent pas sur la surface du support, la première à cause de l'absence de groupes OH, la deuxième à cause de sa faible stabilité.
- L'espèce $[\text{AuCl}_3 \text{ OH}]^-$ est extractible par le solvant organique⁴ mais la quantité détectée par SM est négligeable.
- Il n'y a pas d'espèces non chargées. Les équilibres de l'hydrolyse sont déplacés par chauffage de la solution vers les espèces chargées de type $[\text{Au Cl}_x (\text{OH})_{4-x}]^-$, avec x compris entre 0 et 4.

La somme des espèces $[\text{AuCl}_4]^-$ et $[\text{AuCl}_3 \text{ OH}]^-$ est calculée à partir des données obtenues par SAA après extraction dans l'acétate d'éthyle. La quantité d'espèce $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ est obtenue par soustraction de la quantité de l'espèce $[\text{AuCl}_4]^-$, de la perte d'or vue par l'analyse élémentaire des échantillons (cf. Chapitre IV). La somme d'autres espèces est calculée par différence à 100%. Les techniques SM et UV-VIS sont utilisées seulement quantitativement comme bases des hypothèses. La SM peut être utilisée qualitativement, mais cela n'a pas été fait en raison de la difficulté d'avoir une solution d'or d'étalonnage possédant 100% d'une de ces espèces.

La distribution des espèces hydrolysées dans les solutions pour une concentration donnée est présentée sur la *Figure 38*.

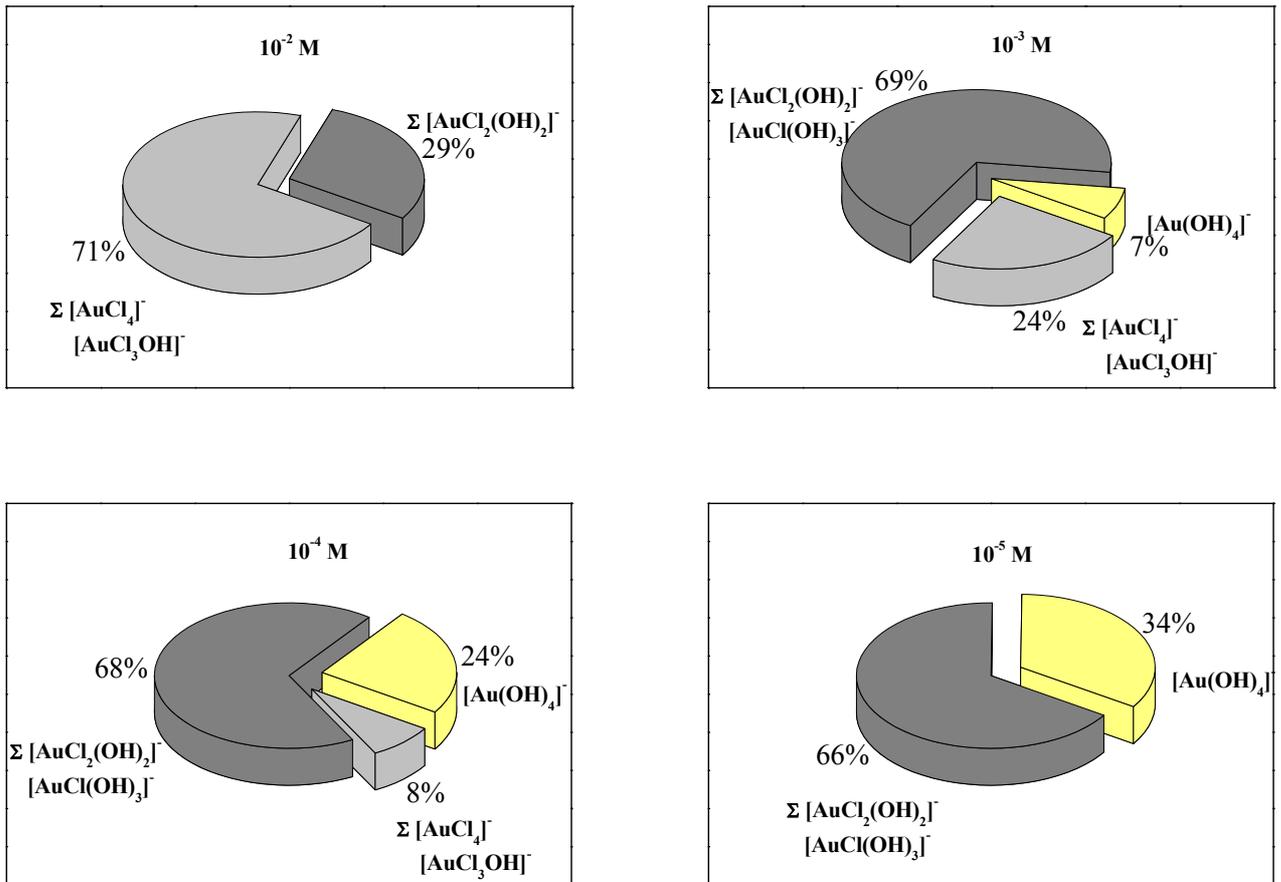
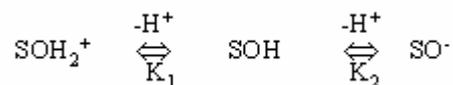


Figure 38. Distribution des espèces en fonction de la concentration d'au

L'estimation de la distribution des espèces hydrolysées permet de choisir une concentration initiale pour la préparation postérieure des catalyseurs. Cette concentration d'au initiale est 10^{-4} M. La perte d'or sera la même que pour l'échantillon obtenu à partir de 10^{-3} M, mais les espèces en solution contiennent moins de chlore. La littérature indique que la limitation de chlore réduit le frittage au cours de la calcination par formation des ponts Au-Cl-Au et les particules d'or obtenues seront plus petites ⁶.

III.2. Echange anionique (EA)

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



où K_1 et K_2 sont des constantes d'acidité.

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) ⁷. La polarisation de surface d'un oxyde minéral est schématisée par la **Figure 39**.

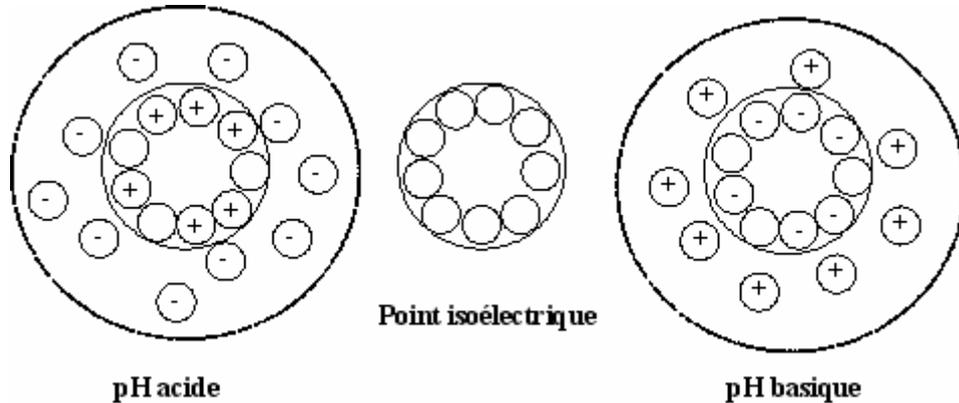


Figure 39. Représentation de la polarisation de la surface d'un oxyde en fonction du pH d'après Brunelle ⁸

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.

Nous avons utilisé ces propriétés d'adsorption ionique du support mis en contact avec la solution contenant le précurseur du métal, pour préparer les catalyseurs.

Contrairement à l'imprégnation, l'échange ionique conduit seulement à l'adsorption d'ions donnés, mais pas des contre - ions correspondants. Les ions adsorbés subissent les substitutions dans leur sphère de coordination et cela conduit au greffage et à la formation des complexes de surfaces neutres ⁷.

Dans notre cas l'échange anionique peut avoir lieu entre les complexes d'or hydrolysés $[\text{Au Cl}_x (\text{OH})_{4-x}]^-$, avec x compris entre 0 et 4 et le support à un pH inférieur au PIE du support.

III.2.1. Rôle du support

Nous venons de voir que pour avoir un échange anionique réussi, le pH de la solution doit être inférieur au PIE du support. Le pH de la solution d'acide chloraurique croît en fonction de la dilution, restant entre 2 pour la concentration 10^{-2} M et 4.3 pour 10^{-5} M. Les PIE ⁸ et les surfaces spécifiques des supports sont présentés dans le **Tableau 10**.

<i>Support</i>	<i>Point isoélectrique</i>	<i>Surface spécifique, m²/g</i>
CeO ₂	~ 6,7	240
γ - Al ₂ O ₃	7 – 9	200
TiO ₂	~ 6	40
ZrO ₂	~ 6,7	44
MgO	12,1 – 12,7	25
SiO ₂	1 - 2	528

Tableau 10. PIE et surface spécifique des supports utilisés

Tous les supports, sauf la silice, ont un PIE supérieur au pH de la solution d'or utilisée, quelle que soit la concentration d'or initiale. Le PIE très bas de la silice indique un fort caractère acide et non-amphotère de cet oxyde. A $\text{pH} > 2$ la silice est polarisée négativement et peut adsorber seulement des cations. La valeur de 2 est la valeur la plus haute et elle est commune au pH de la concentration la plus élevée de l'or expérimentée. Nous avons donc décidé d'essayer de fabriquer un catalyseur en utilisant la silice par échange anionique au pH de la solution d'or le plus bas possible, c'est-à-dire à une concentration 10^{-2} M ($\text{pH} = 2$).

L'échange anionique est limité par quelques phénomènes secondaires. La réaction a lieu à la surface de l'oxyde et dépend du nombre de sites d'adsorption accessibles. En fonction de la teneur en or du catalyseur final, il est nécessaire d'adapter le nombre des molécules d'or en solution et le nombre de sites de l'oxyde capables de produire des greffons. La réussite de cette méthode dépend donc de la surface spécifique du support. Si la surface spécifique est trop basse par rapport à la teneur en or souhaitée le nombre de sites d'adsorption est insuffisant, sa capacité d'adsorption est limitée et une partie de l'or reste en solution.

Un autre phénomène pouvant se produire est la dissolution de l'oxyde minéral. La solubilité d'un oxyde dépend de son caractère acido – basique. Pour un oxyde amphotère la solubilité augmente aussi bien pour les pH acides que pour les pH basiques.

La présence d'autres ions dans la solution peut empêcher l'adsorption. De façon générale, pour ne prendre que l'exemple de l'alumine, son contact avec l'acide chlorhydrique conduit à un échange entre les groupes OH d'alumine et les ions Cl⁻ par adsorption et réaction

d'une partie de l'acide chlorhydrique à la surface de l'alumine. L'excès de l'acide est neutralisé par dissolution en chlorure d'aluminium⁸.

Tous les autres oxydes présentent les caractéristiques requises pour une possible préparation de catalyseurs à l'or par la méthode de l'échange anionique. Pour pouvoir expliquer la nature de l'interaction métal-support, nous avons choisi deux supports très différents le premier support classé « inerte » - γ -Al₂O₃, a une faible capacité à stocker l'oxygène à température ambiante⁹, le second support est réductible et classé « actif » - CeO₂ avec un fort pouvoir de stockage d'oxygène. Ce choix devrait permettre la mise en évidence de différents modèles d'interaction métal – support, en raison de la différente concentration des lacunes d'oxygène à la surface.

L'attention particulière que nous avons accordée à la méthode de préparation pour le support γ -Al₂O₃ se justifie par son incapacité à supporter des nanoparticules d'or par les méthodes conventionnelles (cf. Chapitre II). C'est la raison pour laquelle de nombreuses expériences vont être consacrées à l'étude des catalyseurs Au/Al₂O₃. De ce fait, l'alumine répond à toutes les conditions pour que la méthode d'échange anionique réussisse. Nous avons montré des changements à la surface de l'alumine après adsorption du complexe de l'or par l'examen du pH en fonction du temps de contact entre la solution et l'alumine et que ceci est un cas particulier. L'étude conjointe des précurseurs d'or et de l'alumine montre le rôle majeur de la compréhension du mode de greffage.

III.3. Nature de l'interaction solution/support

L'interaction entre le support et les complexes d'or débute dans les deux cas par l'adsorption préliminaire des complexes hydrolysés d'or sur la surface de l'oxyde minéral. Toutes les espèces [Au Cl_x (OH)_{4-x}]⁻, avec x compris entre 0 et 4, peuvent être adsorbées, quoique l'espèce [Au(OH)₄]⁻ ait une capacité d'adsorption beaucoup plus faible que les autres¹⁰. Les constantes d'adsorption des complexes sur l'alumine proposées par Nechaev et coll.¹⁰ sont présentées dans le **Tableau 11**.

<i>Complexes d'or (III)</i>	<i>Constante d'adsorption, mol/ L</i>
[AuCl ₄] ⁻	35
[AuCl ₃ OH] ⁻	35
[AuCl ₂ (OH) ₂] ⁻	50 ± 3
[AuCl(OH) ₃] ⁻	59 ± 3
[Au(OH) ₄] ⁻	29 ± 3

Tableau 11. Constantes d'adsorption des complexes d'or (III) sur l'alumine

L'adsorption des complexes d'or (III) sur alumine se fait par chimisorption et elle évolue en fonction de la température et du pH. Les constantes d'adsorption varient en fonction des supports, mais en général la capacité d'adsorption sur les oxydes réductibles augmente et ne dépend ni du pH, ni de la température ².

Après l'adsorption, les substitutions dans la sphère de coordination de métal et la formation de complexes à la surface sont possibles. Cela nous permet de proposer les modèles d'interaction métal – support en tenant compte également des deux participants.

III.3.1. or/alumine

La structure γ – Al₂O₃ est une structure décrite comme un spinelle mixte et déficient. Les atomes d'aluminium occupent aussi bien les sites tétraédriques que les sites octaédriques du réseau cubique. Le réseau spinelle admet un large domaine de non-stoechiométrie. Pour satisfaire la stoechiométrie de l'alumine $2 \frac{2}{3}$ de 24 sites doivent être vacants, pour une formule d'alumine est donnée comme $[\square \frac{2}{3} Al_{21} \frac{1}{3} O_{32}]$ où \square est une vacance ¹¹. Cette formule ne tient pas compte des hydroxydes de la structure. Une autre écriture est possible avec $Al \square O_{3-s} \diamond_s (OH)_s$, avec \diamond la lacune d'oxygène. L'alumine γ est bien connue pour sa capacité à stocker et libérer de l'eau physisorbée. L'analyse ATG ¹² de l'alumine γ révèle une perte d'eau physisorbée de 11% à basse température et une perte à partir des groupes OH résiduels de 1.2 % à haute température. Digne et coll. ¹² ont proposé un modèle de surface (100) et (110) de γ -alumine résultant des processus d'hydroxylation/ déhydroxylation de la surface en utilisant les calculs DFT. Nous allons utiliser ce modèle de surface pour expliquer le mécanisme d'échange entre les espèces d'or (III) et les groupes OH à la surface de l'alumine.

Trois étapes de substitution sont proposées :

1. Protonation de l'alumine, libération d'eau et formation des sites de Lewis à la surface.

Nous avons noté l'augmentation en continu du pH de la solution d'imprégnation après l'ajout du support à la solution d'or, ceci indique la consommation des protons au cours de la préparation. De plus, le chauffage de la solution à 70°C (cf. Préparation de Catalyseurs) permet d'accélérer l'hydrolyse des complexes d'or. Selon Vordonis et coll. ¹³, il permet également d'augmenter le nombre des groupes AlOH_2^+ à la surface ce qui facilite la perte des molécules d'eau générées et la formation des sites de Lewis Al □.

2. Occupation des sites de Lewis par les complexes d'or via les groupes OH.

L'hydrolyse des espèces d'or (III) est très importante pour permettre la présence des groupes OH dans les complexes $[\text{AuCl}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$. Le complexe $[\text{AuCl}_4]^-$ ne peut pas être échangé, mais il est bien adsorbé à la surface comme le montre Nechayev et coll. ². Cependant, l'absence de la liaison chimique provoque une perte d'or au cours du lavage comme nous le montrons plus loin (cf. ce Chapitre : lavage NH_3).

3. Formation des espèces à la surface.

En considérant que les distances intra-moléculaires entre deux groupes OH pour l'alumine calculée par Digne et coll. ¹² et les distances dans les complexes d'or ayant une symétrie plan carré sont similaires, nous proposons deux modes de greffage à la surface en fonction de la teneur en hydroxyde du complexe d'or. L'alumine possède deux sites voisins et permet un greffage bidenté. $[\text{AuCl}_4]^-$ ne se greffe pas. $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$ peut se fixer sous la forme d'un composé monodenté. Toutes les espèces qui possèdent deux groupes OH ou plus peuvent former les espèces bidentées, exception faite de l'espèce $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ où les groupes OH sont en position trans. Cette symétrie incompatible avec l'alumine engendre une différence sur le mode de greffage en donnant seulement les espèces monodentées. La participation d'espèce $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ est peu probable du point de vue de sa stabilité et sa faible capacité d'adsorption. L'échange sera réussi pour les solutions pour lesquelles la concentration d'espèces $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ et $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ est majoritaire. C'est la solution ayant une concentration d'or 10^{-4} M, qui contient à peu près 70% des ces deux espèces. Les étapes de l'échange sont présentées sur le *Schéma 3*.

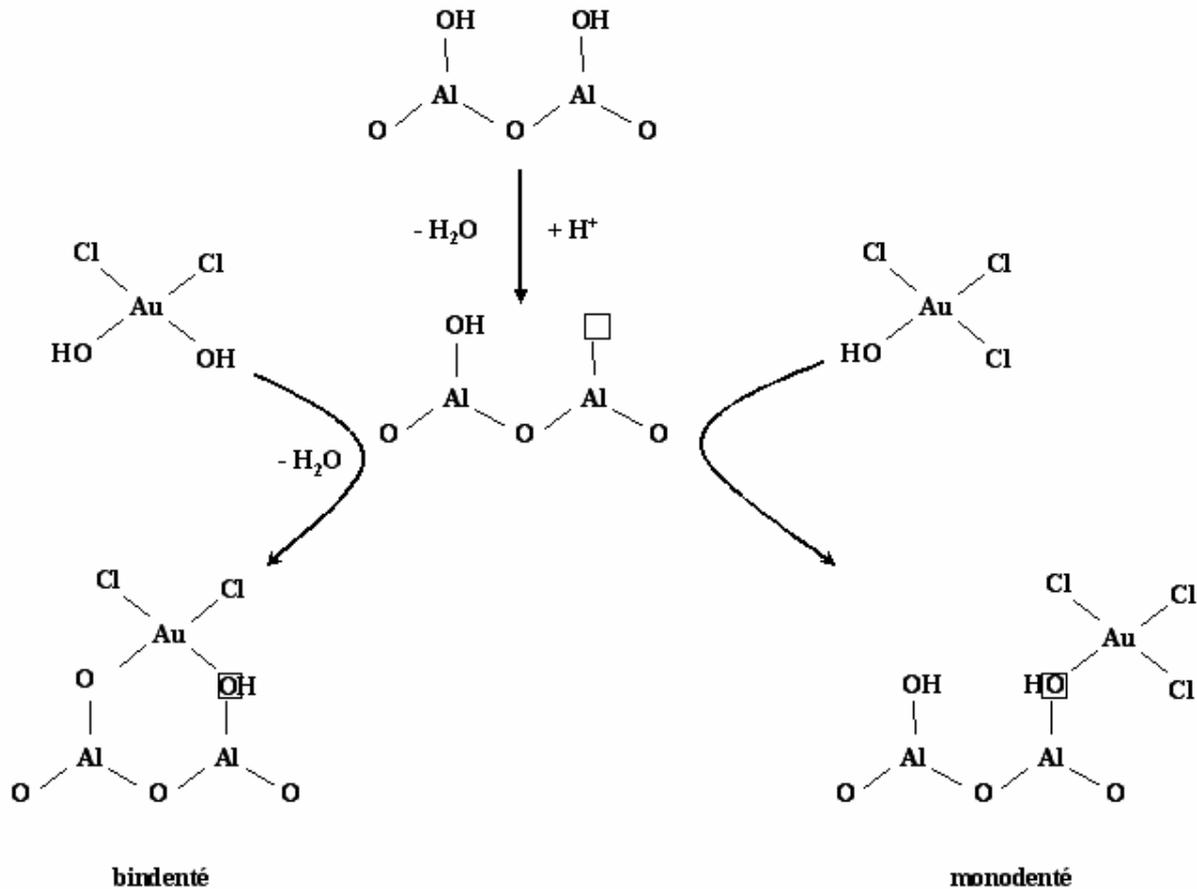


Schéma 3. Etapes de l'échange anionique sur alumine

La présence des espèces bidentées à la surface de l'alumine donne la meilleure solution pour l'obtention d'une interaction forte avec le support et doit permettre la réalisation d'un catalyseur avec une migration restreinte par rapport aux méthodes décrites dans la littérature.

III.3.2. or/cérine

La cérine cristallise dans un système FCC de type fluorite. Les ions Ce^{4+} sont dans un environnement tétraédrique MO_4 . La présence de grandes quantités de lacunes octaédriques dans la structure de la cérine est bien connue¹⁴. La participation de ces lacunes d'oxygène dans le mode de greffage semble évidente.

Le mode de greffage sur la cérine est différent de celui sur l'alumine. Le degré d'hydrolyse et la concentration initiale d'or dans la solution semblent ne pas avoir d'influence sur la qualité et la quantité d'or greffées sur la surface. De plus, la quantité d'or désirée est toujours obtenue (cf. Chapitre IV). Cela suggère la participation des ions Cl^- dans le greffage des complexes d'or (III) à la surface de la cérine. Une bonne explication du mode de greffage

de Rh à partir du précurseur chloré sur la cérine est proposée par Force et coll.¹⁵. Ils expliquent que les ions Cl^- sont incorporés dans la maille de la cérine soit par remplissage des lacunes d'oxygène formées à haute température ou dans un milieu acide, soit par échange entre les groupes OH de la cérine déstabilisés par les ligands Cl^- du précurseur de métal. La quantité de chlore incorporée dans la cérine est suivie par RPE et des signaux dus à la formation de $\text{CeO}_2 - \text{Cl}$ sont observés. Les mêmes signaux sont observés par Soria et coll.¹⁶ pour le système Au/ CeO_2 . Le mode de greffage est présenté sur la **Figure 40**.

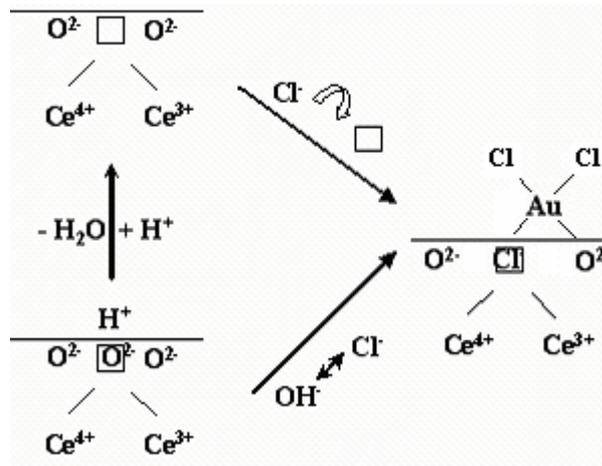


Figure 40. Mode de greffage sur la cérine.

Dans ce cas, l'obtention des espèces bidentées est fort possible même pour les espèces d'or ayant seulement un groupe OH. Les espèces $[\text{AuCl}_4]^-$ et $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ sont aussi bien attachées sur le support et la chance de réussir l'échange anionique est plus grande qu'avec l'alumine. Force et coll.¹⁵ ont mis également en évidence la stabilisation des particules du métal à l'état cationique et une amélioration de la dispersion par la présence du chlore.

Même si les modes de greffage de l'or sur la cérine et sur l'alumine sont différents, le plus important est l'obtention des liaisons bidentées à la surface du support. Ces greffons présentent une meilleure dispersion et une résistance au frittage au cours du traitement thermique (cf. Chapitre IV). Pour cette résistance thermique l'absence de chlore à la surface est aussi très importante. L'absence de chlore va diminuer la mobilité des espèces à la surface (valable surtout pour les espèces monodentées) et la possibilité de former les liaisons Au-Cl-Au responsables de la croissance des particules au cours de la calcination. Nous avons donc procédé au lavage des catalyseurs pour éliminer le plus possible de chlore.

III.4. *Lavage à NH₃*

Pour éliminer le chlore dans les complexes greffés et le chlore restant à la surface du support, nous avons décidé de laver les catalyseurs avec une solution aqueuse d'ammoniaque (NH₃.H₂O). La présence d'un agent basique au cours du lavage va permettre de remplacer le chlore par des groupes OH directement sur les greffons. Chaque échantillon préparé par échange anionique est divisé en deux parties et lavé soit à l'eau soit à l'ammoniaque. Cela permet d'avoir les catalyseurs préparés dans les mêmes conditions mais qui diffèrent seulement par le mode de lavage.

Nous avons utilisé deux modes de lavage – lavage lent et lavage rapide. Le lavage lent consiste à mélanger le catalyseur après la filtration avec une solution ammoniacale à une concentration 4M pendant une heure à température ambiante. Nous avons préparé aussi des échantillons lavés 5, 20 minutes et 24 heures, afin de trouver le temps optimal de lavage. Ce mode de lavage ressemble à celui de Xu et coll.¹⁷ même si les détails ne sont pas précisés dans leur article.

Le lavage rapide se fait au cours de la préparation. Vingt minutes après l'addition du support, en considérant que l'échange anionique est fini, 50 ml d'ammoniaque 25 M sont ajoutés à la suspension. Le chauffage est arrêté et la suspension vieillit pendant vingt minutes. Dans les deux cas, les catalyseurs sont ensuite lavés avec de l'eau ultra-pure afin de diminuer la quantité d'ions NH₄⁺ de la surface.

Dans les deux cas, lavage lent ou rapide, les espèces non greffées comme [AuCl₄]⁻ sur alumine et les espèces instables comme [Au(OH)₄]⁻ sont perdues avec les eaux de lavage. Le remplacement du chlore par des groupes OH dans les espèces monodentées peut provoquer la formation d'une deuxième liaison Al – O – Au par libération d'une molécule d'eau. Cela devrait stabiliser les greffons et améliorer la dispersion du métal à la surface du catalyseur. Un état d'oxydation d'or différent de celui obtenu sans lavage à NH₃ peut être attendu, tenant compte de la stabilisation des ions Au⁻ dans les solutions d'ammoniaque¹⁸.

Les catalyseurs obtenus après lavage à l'ammoniaque sont stables et ne subissent pas la réduction primaire de l'or au cours du séchage. La preuve de la réduction est le changement de couleur de l'échantillon lavé à l'eau après une nuit dans l'étuve. Une partie des catalyseurs lavés simplement à l'eau se réduit après le séchage. Cela nous a permis d'envisager que la réduction au cours du séchage des catalyseurs est provoquée par la présence de chlore qui favorise la mobilité des espèces à la surface et la réduction par libération du chlore, ce phénomène est accéléré par la température.

Après le séchage, les catalyseurs sont calcinés et gardés pour les caractérisations et tests catalytiques ultérieurs.

III.5. Calcination

Les catalyseurs préparés ont été calcinés sous différentes atmosphères – He, Ar, et air. Les catalyseurs sont caractérisés par ATG et par DRX (cf. Chapitre IV). Pour les catalyseurs lavés à l'eau le traitement thermique sous une atmosphère ne contenant pas d'oxygène produit des particules plus petites qu'en utilisant de l'air. Dans le cas des catalyseurs lavés à l'ammoniaque l'atmosphère de calcination n'influence pas la taille des particules. Nous avons donc décidé de traiter nos catalyseurs sous air, même si cela provoque une augmentation de la taille des particules, pour les échantillons lavés à l'eau. Tous les catalyseurs sont traités sous air à 300°C pendant 4 heures. L'étude détaillée de l'influence de l'atmosphère de calcination et la vitesse de l'augmentation de la température sera présentée dans le Chapitre IV.

En résumé, nous avons adopté la méthode de préparation suivante :

III.6. Préparation des catalyseurs

La plupart des catalyseurs ont été préparés par addition du support à une solution de HAuCl_4 10^{-4} M, chauffée à 70°C. La suspension est maintenue à cette température pendant une heure pour assurer un échange complet. Elle est ensuite filtrée et divisée en deux parties. La première subit un lavage simple à l'eau chaude plusieurs fois afin d'éliminer les ions Cl^- . La deuxième subit un traitement à l'ammoniaque. Les catalyseurs sont alors séchés dans une étuve à 100°C et calcinés à 300°C dans un four programmé avec une rampe de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25° à 300°C et un palier à 300°C de 4 heures¹⁹. Pour comparaison les catalyseurs ont été préparés de la même façon à partir des solutions avec la concentration d'or 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-5} M. L'influence de la teneur en or (0.5, 1, 2, 5 % massiques) a aussi été étudiée.

III.7. Conclusions

Toutes les études en solution aqueuse du précurseur d'or (HAuCl_4) ont permis de déterminer la concentration optimale d'or pour la préparation de catalyseurs. Cette concentration est 10^{-4} M. Nous avons proposé de contrôler le pH et ainsi les espèces obtenues simplement par la dilution de la solution. Cela permet également d'éviter les problèmes qui

peuvent se produire avec l'introduction d'ions secondaires (Na^+ par exemple), si on utilise un additif pour changer le pH. Nous avons utilisé différentes techniques (UV-VIS, SAA, SM) pour déterminer les espèces obtenues dans la solution et une estimation de ces espèces a été proposée. Nous avons affirmé que le chauffage de la solution au cours de la préparation est très important et permet de déplacer les équilibres entre les espèces vers les espèces chargées et plus hydrolysées. La distribution des espèces hydrolysées dans les solutions avec la concentration d'or 10^{-4}M est la meilleure solution pour obtenir les espèces bien hydrolysées qui peuvent donner naissance à des espèces bidentées stables sur le support. Nous avons aussi déterminé le rôle bénéfique des protons au cours du greffage sur l'alumine. Deux différents modes de greffage sont observés sur les deux supports – alumine et cérine. Nous avons mis en évidence l'importance de la présence des espèces bidentées à la surface du support et l'absence de chlore comme le ligand libre. La présence des espèces bidentées diminue la possibilité de migration des espèces à la surface et favorise la petite taille des particules dès le greffage et une augmentation de la stabilité des catalyseurs. La présence de chlore favorise la croissance des particules au cours de la calcination par formation des ponts $\text{Au} - \text{Cl} - \text{Au}$ et l'agglomération des particules. Nous avons donc mis au point une méthode de lavage à l'ammoniaque afin d'éliminer le chlore directement sur les greffons. Les catalyseurs obtenus sont plus stables au cours du traitement thermique (séchage et calcination). Cependant on observe la perte d'une petite quantité d'or dans le cas de l'alumine comme support au cours du lavage à cause des espèces comme $[\text{AuCl}_4]^-$ qui ne sont pas greffées et les espèces $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ qui ne sont pas stables. L'utilisation de la cérine comme support ne provoque pas la perte d'or, ce qui confirme le mode différent de greffage et l'obtention des espèces bidentées à sa surface.

Références bibliographiques :

- (1) V. I. Belevantsev, C. K. Kolonin, S. K. Ryahovskaya, *Zh. Neorg. Chim.*, **1972**, *17*, 2492.
- (2) Y. A. Nechayev, G. V. Zvonareva, *Geokhimiya*, . **1983**, *6*, 919.
- (3) J.A. Peck, C. Drew Tait, B. I. Swanson, G. E Brown Jr., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1991**, *55*, 671.
- (4) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, Second Edition*, **1966**, 1039.
- (5) L. Siller, M.R.C. Hunt, J.W. Brown, J.-C. Coquel, P. Rudolf, *Surface Science*, **2002**, *513*, 78.
- (6) H.-S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung, M. C. Kung, *Journal of Catalysis*, **2002**, *210*, 375.
- (7) M. Che, L. Bonneviot, in *Successful Design of Catalysts*, T. Inui (Editor), **1988**, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 147.
- (8) Brunelle, J. P., *Pure and Applied Chemistry*, **1978**, *50*, 1211.
- (9) M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm, *Journal of Catalysis*, **2001**, *197*, 113.
- (10) A. E. Nechaev, N.V. Nikolenko, *Geokhimiya*, **1985**, *11*, 1656.
- (11) K. Sohlberg, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, *121*, 7493.
- (12) P. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *Journal of Catalysis*, **2002**, *211*, 1.
- (13) L. Vordonis, A. Akratopolu, P. G. Koutsoukos, A. Lycourghiotis, in *Preparation of Catalysts IV*, Delmon et al. (Editors), **1987**, 309.
- (14) Trovarelli A., in *Catalysis by Ceria and Ceria Related Materials*, **2002**, Catalytic Science Series - Vol.2, Ed. G. Hutchings, 24.
- (15) C. Force, J.P. Belzunegui, J. Sanz, A. Martinez-Arias, J. Soria, *Journal of Catalysis*, **2001**, *197*, 192.
- (16) J. Soria, J.C. Conesa, A. Martýnez-Arias, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1999**, *158*, 67.
- (17) Q. Xu, K. C.C. Kharas, A.K. Datye, *Catalysis Letters*, **2003**, *85*, 229.
- (18) G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, **1999**, *41*, 319.
- (19) S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, *267*, 191.

Chapitre IV

Caractérisation des catalyseurs

Légende :

ATG – Analyse Thermo Gravimétrique

DRX – Diffraction des Rayons X

MET – Microscopie Electronique en Transmission

TPR – Réduction en température programmée

XPS – Spectrométrie des photoélectrons X

DR UV-VIS – Spectrométrie en UV Visible en réflexion

IMP – Imprégnation

DP-CAR – Déposition –précipitation avec carbonate de sodium

DP- UR – Déposition - précipitation avec urée

SG – Sol – gel

Les catalyseurs à l'or supporté principalement sur alumine et cérine feront l'objet de caractérisations. La méthode de préparation décrite dans le chapitre précédent est capable de produire des nanoparticules d'or supportées sur tous les oxydes minéraux ayant un PIE entre 4-7. Pour cela les catalyseurs supportés sur TiO_2 et ZrO_2 seront aussi discutés. L'incapacité de supporter l'or sur SiO_2 et MgO sera montrée. De différents paramètres de préparation résultent différents catalyseurs. Nous allons présenter les résultats pour les catalyseurs supportés sur alumine en fonction de la concentration d'or initiale, du précurseur d'or, de la teneur en or, de l'agent de lavage et de sa concentration, ainsi que le temps de lavage. Une étude sur la reproductibilité de la méthode a été également menée.

IV.1. Analyse élémentaire et surface spécifique (BET)

L'analyse élémentaire des échantillons a été faite par le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison. La quantité d'or désirée par échantillon est de 2% en masse. Les quantités d'or déposé et le chlore restant après lavage sont évaluées par l'analyse élémentaire après traitement thermique des échantillons à 300°C pendant 4 heures (**Tableau 12**). La surface spécifique du support est de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ pour Al_2O_3 et $240 \text{ m}^2/\text{g}$ pour CeO_2 . Les variations de la surface spécifique pour les catalyseurs obtenus à partir des différentes concentrations initiales d'or et lavés avec de l'eau sont présentées dans le **Tableau 12**.

Concentration initiale d'or, M	Support	Analyse élémentaire, % massique		BET, m^2/g
		Au	Cl	
10^{-2}	Al_2O_3	1,62	0,84	180
10^{-3}	Al_2O_3	1,91	0,76	204
10^{-4}	Al_2O_3	2,00	0,33	208
10^{-5}	Al_2O_3	1,32	286 ppm	207
10^{-3}	CeO_2	1,96	0,68	250
10^{-4}	CeO_2	1,97	0,66	263

Tableau 12. Analyse élémentaire et surface spécifique des échantillons obtenus à partir des différentes concentrations initiales d'or

Dans le cas des concentrations 10^{-2} et 10^{-5} M, une perte d'or est observée. Pour la solution la plus concentrée (10^{-2} M), la perte est due au fait que l'espèce $[\text{AuCl}_4]^-$ ne se greffe pas sur la surface d'alumine. Pour la solution la plus diluée (10^{-5} M), la perte est provoquée par la présence dominante de l'espèce $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. L'utilisation des concentrations 10^{-3} et 10^{-4} M semble nécessaire pour l'obtention de la quantité d'or désirée. La quantité de chlore restant à la surface des catalyseurs, après le traitement thermique, diminue avec la dilution de

la solution initiale. Ceci confirme le choix d'une solution 10^{-4} M comme solution de départ, en raison de la faible quantité de chlore restant à la surface. Les deux concentrations sont appropriées pour la préparation des catalyseurs supportés sur cérine. La quantité d'or requise est obtenue, mais le pourcentage massique de chlore ne diminue pas, confirmant la participation du chlore dans le mécanisme de greffage.

La surface spécifique des catalyseurs supportés sur alumine et sur cérine augmente légèrement indiquant que la texture du support n'a pas changé au cours de la préparation et du traitement thermique. La légère augmentation peut signifier que l'or participe à la surface spécifique du catalyseur.

Les résultats pour les catalyseurs qui ont subi un lavage avec NH_3 avant le traitement thermique sont présentés dans le *Tableau 13*.

Concentration initiale d'or, M	Support	Lavage NH_3	Analyse élémentaire, % mass.		BET, m^2/g
			Au	Cl	
10^{-3}	Al_2O_3	4M, 1h	1,38	$\leq 150\text{ppm}$	205
10^{-4}	Al_2O_3	4M, 1h	1,35	$\leq 150\text{ppm}$	232
10^{-4}	Al_2O_3	25M	1,37	$\leq 150\text{ppm}$	203
10^{-4}	Al_2O_3	4M, 5min	1,36	$\leq 150\text{ppm}$	203
10^{-4}	Al_2O_3	4M, 20 min	1,32	$\leq 150\text{ppm}$	210
10^{-4}	Al_2O_3	4M, 1h	1,36	$\leq 150\text{ppm}$	203
10^{-4}	Al_2O_3	4M, 24 h	1,57	$\leq 150\text{ppm}$	193
10^{-4}	CeO_2	4M, 1h	1,93	$\leq 150\text{ppm}$	250
10^{-4}	CeO_2	25M	1,95	$\leq 150\text{ppm}$	243

Tableau 13. Analyse élémentaire et surface spécifique des échantillons lavés à l'ammoniaque

Le but du lavage à l'ammoniaque est d'éliminer le chlore avant le traitement thermique. De ce point de vue, le lavage est réussi car le taux de chlore dans les catalyseurs est en dessous de la limite de détection ($\leq 150\text{ppm}$), mais une perte constante d'or peut être observée. A peu près 30% d'or n'est pas greffé sur le support. Comme nous l'avons considéré au Chapitre III, le lavage à l'ammoniaque modifie le ligand Cl par OH directement sur les complexes greffés. Par ailleurs, le lavage à l'ammoniaque enlève les complexes d'or hydrolysés simplement adsorbés sur le support mais qui ne sont pas greffés, c'est-à-dire le complexe le plus chloré $[\text{AuCl}_4]^-$ et le complexe le plus hydrolysé $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. La distribution des espèces (voir Figure 38, Chapitre III) est la même pour les concentrations initiales d'or

10^{-3} M et 10^{-4} M, donc le traitement basique génère pour ces deux concentrations la même perte d'or ($\sim 1/4$ de l'or introduit).

La concentration de la solution ammoniacale utilisée pour le lavage (4 M ou 25 M) n'influence pas le taux d'or déposé. On obtient pratiquement les mêmes valeurs pour le pourcentage d'or et de chlore pour les deux concentrations d'ammoniaque. Le changement du temps de lavage entre 5 et 60 min n'influence pas non plus la teneur en or. Ces différentes expériences montrent le rôle fondamental du greffage sur la qualité du dépôt d'or. Les espèces bidentées sont les greffons les plus importants à considérer dans ce mode de préparation. Il apparaît clairement que seule la substitution du chlore est importante dans ces lavages et que les paramètres concentration et temps de contact de la solution ammoniacale ont peu d'influence sur la qualité de l'échantillon. Cependant l'augmentation du temps de lavage jusqu'à 24 heures provoque une augmentation de la quantité d'or déposé. Cela résulte de la précipitation ultérieure de $\text{Au}(\text{OH})_3$ contenu dans la solution à la surface de catalyseur. Même si la quantité d'or déposé est plus grande, la possibilité d'avoir la précipitation de $\text{Au}(\text{OH})_3$ doit conduire à la présence de grosses particules. Ces particules n'ont pas les propriétés catalytiques intéressantes pour les réactions d'oxydation comme nous l'avons noté au Chapitre I¹. L'augmentation de la quantité d'or déposé est envisagée comme la coexistence des particules obtenues par les greffons avec des particules obtenues par précipitation d'hydroxyde d'or. Cet échantillon sera donc étudié par MET dans ce chapitre et la taille des particules d'or discutée. De façon systématique, nous avons choisi de faire un lavage limité à une heure.

Dans le cas de la cérine, aucune perte d'or n'est observée. Le traitement à l'ammoniaque permet de conserver toutes les espèces bidentées à la surface et ne les remet pas en solution. Nous avons montré au Chapitre III, que la concentration en or de la solution initiale n'était pas un paramètre-clé de la préparation contrairement au cas de l'alumine. Le mode de greffage sur la cérine se fait par les ligands chlore du sel d'or et on forme facilement des greffons bidentés. Le traitement à l'ammoniaque ne touche pas les liaisons Ce-Cl-Au et ne fait qu'hydrolyser les chlores de type ligands. Les surfaces spécifiques apparaissent légèrement plus grandes que celles du support, le lavage à l'ammoniaque et le traitement thermique ne changent pas la texture du support.

Nous avons fait une étude de la reproductibilité de la méthode de préparation afin de la valider. La préparation des catalyseurs supportés sur alumine et lavés à l'ammoniaque 4 M une heure est répétée 7 fois. Les résultats de l'analyse élémentaire du pourcentage d'or déposé sont présentés sur la **Figure 41**.

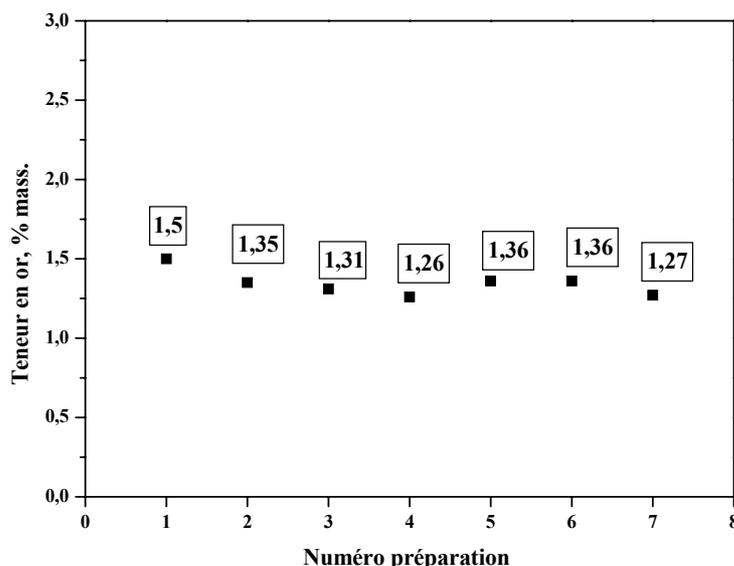


Figure 41. Pourcentage d'or déposé en fonction du numéro de préparation

La préparation des catalyseurs supportés sur alumine est reproductible et on obtient une valeur moyenne d'or déposé de 1.34 % en masse.

Pour déterminer le rôle de l'agent de lavage sur la perte d'or, nous avons lavé les catalyseurs supportés sur alumine avec d'autres composés basiques tels que la soude ou l'urée. La concentration des deux agents est calculée de façon à apporter autant d'hydroxydes. Le lavage avec l'urée est fait à 80°C, température permettant sa décomposition et la formation de groupes hydroxydes. Le temps de lavage est fixé à une heure. Les résultats d'analyse élémentaire et de surface spécifique sont présentés dans le **Tableau 14**.

Concentration initiale d'or, M	Support	Lavage	Analyse élémentaire, % mass.		BET, m ² /g
			Au	Cl	
10 ⁻⁴	Al ₂ O ₃	NH ₃	1,38	≤ 150ppm	232
10 ⁻⁴	Al ₂ O ₃	NaOH	0,53	≤ 150ppm	220
10 ⁻⁴	Al ₂ O ₃	Urée	0,99	≤ 150ppm	205

Tableau 14. Analyse élémentaire et BET en fonction de l'agent de lavage

Les résultats montrent clairement que l'utilisation d'un autre agent de lavage provoque une énorme perte d'or surtout dans le cas de la soude. Ceci implique que les effets sur les

espèces greffées sont différents de celui de l'ammoniaque. Si l'ammoniaque ne fait qu'hydrolyser les chlores des greffons, la soude et l'urée modifient quant à eux, les interactions greffons – support et conduisent à une remise en solution des espèces auriques qui s'éliminent au lavage. Il est possible dans le cas de l'urée qu'en prolongeant le temps de lavage, on puisse obtenir une plus grande quantité d'or déposé, mais celle-ci doit correspondre à la précipitation de $\text{Au}(\text{OH})_3$ qui n'est pas intéressante catalytiquement comme nous l'avons déjà mentionné. La plus grande quantité d'or déposé obtenue avec l'ammoniaque par rapport aux autres, nous donne l'indication d'une stabilisation possible des espèces greffées dans un milieu ammoniacal. Certains auteurs rapportent une substitution des ligands Cl par des espèces de type amine ^{2,3}; espèces difficiles à mettre en évidence.

Une série de catalyseurs supportés sur alumine avec différents teneurs en or a été préparée. Les pourcentages massiques en or requis sont 0,5, 1, 2 et 5 %. Les valeurs obtenues expérimentalement sont présentées dans le *Tableau 15*.

Concentration initiale d'or, M	Support	Lavage	Analyse élémentaire, % mass.		Analyse élémentaire, % mass. Cl
			theor.	exp.	
10^{-4}	Al_2O_3	H_2O	0,5	0,5	0,21
10^{-4}	Al_2O_3	4M NH_3	0,5	0,31	$\leq 150\text{ppm}$
10^{-4}	Al_2O_3	H_2O	1	1	0,31
10^{-4}	Al_2O_3	4M NH_3	1	0,7	$\leq 150\text{ppm}$
10^{-4}	Al_2O_3	H_2O	2	1,93	0,48
10^{-4}	Al_2O_3	4M NH_3	2	1,36	$\leq 150\text{ppm}$
10^{-4}	Al_2O_3	H_2O	5	3,7	0,81
10^{-4}	Al_2O_3	4M NH_3	5	3,1	$\leq 150\text{ppm}$

Tableau 15. Analyse élémentaire des catalyseurs avec différents teneurs en or

Les valeurs théoriques sont atteintes expérimentalement dans le cas des catalyseurs lavés à l'eau ; exception faite du catalyseur le plus chargé en or. La valeur limite de la capacité d'adsorption semble être atteinte. Pour ce catalyseur, la quantité d'acidité de Lewis de l'alumine est limitée à la création d'un catalyseur avec 3,7 % d'or. Toute la quantité d'or supplémentaire que l'on introduit dans la solution ne trouve pas des sites pour le greffage et s'élimine au lavage. Cela est en accord avec les résultats de Brunelle ⁴ qui a trouvé une adsorption de 3 % massique de platine sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ayant une surface spécifique de $200 \text{ m}^2/\text{g}$. La quantité de chlore augmente avec le pourcentage à cause de la différente quantité de précurseur utilisé. Le lavage à NH_3 provoque une perte d'or d'à peu près 30% dans tous les

cas, sauf pour le catalyseur le plus chargé. Cela n'est pas étonnant car la plus grande partie des espèces non greffées ont déjà été perdues avant le lavage (3.7 % d'or au lieu de 5%). Le lavage à l'ammoniaque élimine à nouveau ces espèces ($[\text{AuCl}_4]^-$ et $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$) et génère une perte complémentaire de l'ordre de 16%. Cette valeur limite de la capacité d'adsorption peut nous permettre de calculer le nombre des sites d'adsorption disponibles sur alumine. Elle est évaluée à $5,6 \cdot 10^{17}$ sites d'adsorption par gramme d'alumine.

Au cours de la préparation, nous avons utilisé d'autres précurseurs d'or, tels que NaAuCl_4 et NaAuBr_4 afin de trouver le précurseur le plus performant pour la synthèse des catalyseurs. Les résultats de l'analyse élémentaire sont présentés dans le **Tableau 16**.

Précurseur d'or	Support	Lavage	Analyse élémentaire, % mass.		BET, m^2/g
			Au	Cl	
HAuCl_4	Al_2O_3	H_2O	2	0,33	208
NaAuCl_4	Al_2O_3	H_2O	1,8	0,39	194
NaAuBr_4	Al_2O_3	H_2O	1,38	-	196

Tableau 16. Analyse élémentaire et surface spécifique des catalyseurs en fonction du précurseur utilisé (% Théo. Au = 2% en masse)

Si le précurseur le plus étudié HAuCl_4 ne conduit à aucune perte d'or après un lavage à l'eau, l'utilisation de son sel de sodium provoque une petite perte d'or. Le degré d'hydrolyse et la cinétique d'adsorption des espèces $\text{AuCl}_{4-x}(\text{OH})_x$ ne doit pas changer, ce qui explique la petite différence du pourcentage d'or greffé. Par contre, le sodium ne réagit pas comme les protons dans le cas de l'acide chloraurique et l'obtention de sites de Lewis complémentaires est inhibée, ce qui provoque une perte d'environ 10% de l'or introduit. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le Chapitre III, aucun changement du pH au cours de l'échange n'est observé en utilisant NaAuCl_4 comme précurseur d'or. Ceci confirme bien que la consommation des ions H^+ provient de la solution dans le cas de HAuCl_4 et modifie l'alumine. La perte d'or la plus importante se produit dans le cas de NaAuBr_4 . Elle indique une différence importante dans la cinétique d'adsorption de complexes bromés par rapport aux complexes chlorés. De plus, les complexes $[\text{AuBr}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$ sont moins stables, le phénomène de l'autoréduction est observé au cours de la préparation. L'utilisation de ce précurseur n'apparaît pas simple à maîtriser.

Afin de valider la méthode de préparation comprise et maîtrisée sur cérine et alumine, nous avons préparé les catalyseurs supportés sur d'autres supports tels que TiO₂, ZrO₂, MgO et SiO₂ présentant des fonctionnalités de supports différents avec le même pourcentage d'or requis de 2% en masse. Les résultats de l'analyse élémentaire sont présentés dans le **Tableau 17**.

Concentration initiale d'or, M	Support	Lavage	Analyse élémentaire, % mass.		BET, m ² /g
			Au	Cl	
10 ⁻⁴	TiO ₂	H ₂ O	1,53	482 ppm	49
10 ⁻⁴	ZrO ₂	H ₂ O	1,63	0,2	40
10 ⁻⁴	MgO	H ₂ O	0,53	0,2	282
10 ⁻²	SiO ₂	H ₂ O	120ppm	≤ 150ppm	550
10 ⁻⁴	TiO ₂	4M NH ₃	1,19	≤ 150ppm	44
10 ⁻⁴	TiO ₂	25M NH ₃	1,50	≤ 150ppm	42
10 ⁻⁴	ZrO ₂	4M NH ₃	1,56	471	41
10 ⁻⁴	ZrO ₂	25M NH ₃	1,34	329	36

Tableau 17. Analyse élémentaire et surface spécifique des catalyseurs supportés
(% Théo. Au = 2% en masse)

Les catalyseurs supportés sur titane et zirconie lavés à l'eau montrent une perte d'or au cours de la préparation car le nombre de sites d'adsorption n'est pas suffisant à cause de leur faible surface spécifique. Par contre le taux de chlore est beaucoup plus faible que dans le cas des catalyseurs supportés sur alumine. Ceci peut être expliqué par l'affinité plus forte de l'alumine à attacher le chlore. La méthode est réussie pour les catalyseurs supportés sur titane et zirconie ayant un PIE compris entre 4 et 7. Cela n'est pas le cas des catalyseurs supportés sur MgO et SiO₂. Avec l'addition de MgO au cours de la préparation, le pH de la solution augmente à 9.5 et provoque une formation très rapide des espèces les plus hydroxylées [Au(OH)₄]⁻ qui ne s'échangent pas. La plupart de l'or est perdu et on obtient 0.53% au lieu des 2% souhaités. La silice par contre a un point isoélectrique très bas (IEP 1-2) et même l'utilisation de la solution la plus concentrée ayant un pH ~ 2 n'empêche pas le chargement négatif de la surface. Cela rend l'adsorption anionique non appropriée pour produire les catalyseurs supportés sur silice. Le lavage à l'ammoniaque, exécuté pour les catalyseurs supportés sur TiO₂ et ZrO₂ provoque une perte d'or supplémentaire des complexes d'or non

greffés. Chacun de ces supports nécessite une étude plus approfondie pour rendre compte de la nature de greffage.

En conclusion, on obtient la quantité d'or désirée dans le cas des catalyseurs supportés sur alumine et lavés à l'eau. Toutes les espèces sont adsorbées à la surface même si elles ne sont pas toutes greffées. Le lavage à l'ammoniaque provoque une perte d'à peu près 30% d'or ce qui indique que toutes les espèces non greffées sont éliminées de la surface et elles partent dans les eaux de lavage. Le mode différent de greffage sur la cérine qui favorise la formation des espèces bidentées à la surface mène à un dépôt total de l'or qui n'est pas perdu après le lavage à l'ammoniaque. L'utilisation d'autres agents de lavage n'est pas souhaitable car la stabilisation de l'or par l'ammoniaque est envisageable. La préparation des catalyseurs par l'échange anionique est parfaitement reproductible. La méthode de préparation est appropriée pour supporter l'or sur tous les oxydes minéraux ayant un point isoélectrique entre 4-7, mais ne convient pas pour les oxydes trop basiques (MgO) ou trop acides (SiO₂). La quantité d'or déposé dépend de la surface spécifique et du nombre des sites d'adsorption.

IV.2. Etudes par Analyse Thermo Gravimétrique (ATG)

Après avoir été préparés, les catalyseurs subissent un traitement thermique. Nous avons choisi comme température du traitement thermique la température la plus répandue dans la littérature, c'est-à-dire 300°C. Le but de l'étude par ATG (cf. annexe) est de déterminer les produits formés au cours du traitement thermique, l'effet de l'atmosphère et la vitesse de traitement thermique. L'ATG est couplée avec un spectromètre de masse qui analyse les petites masses en ligne jusqu'à $m/z = 150$.

IV.2.1. Effet de l'atmosphère du traitement thermique

Pour étudier l'effet de l'atmosphère du traitement thermique, nous avons utilisé un flux gazeux consistant en 15 mL.min⁻¹ d'hélium et un mélange de 15 mL.min⁻¹ d'hélium/oxygène (99.95%) (1 :1), une rampe de montée en température de 1°C.min⁻¹ de 20°C à 300°C et un palier en température de 4 heures. Les résultats pour les catalyseurs supportés sur alumine et cérine après séchage sont exprimés sur les **Figures 42** et **43**.

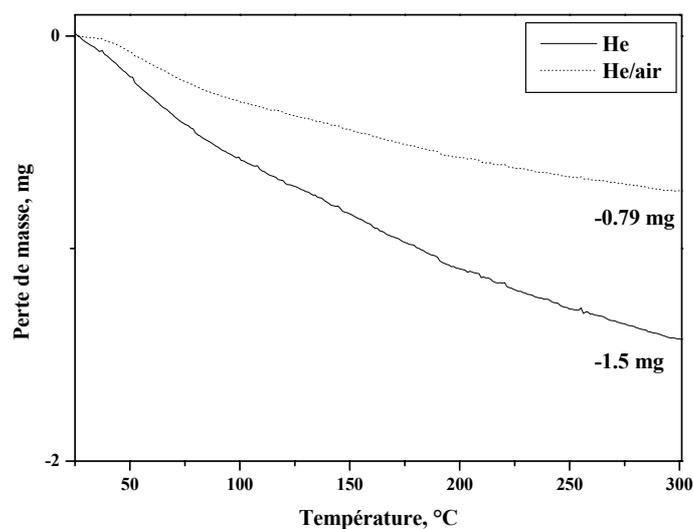


Figure 42. Perte de masse au cours du traitement thermique de Au/Al₂O₃ lavé à l'eau

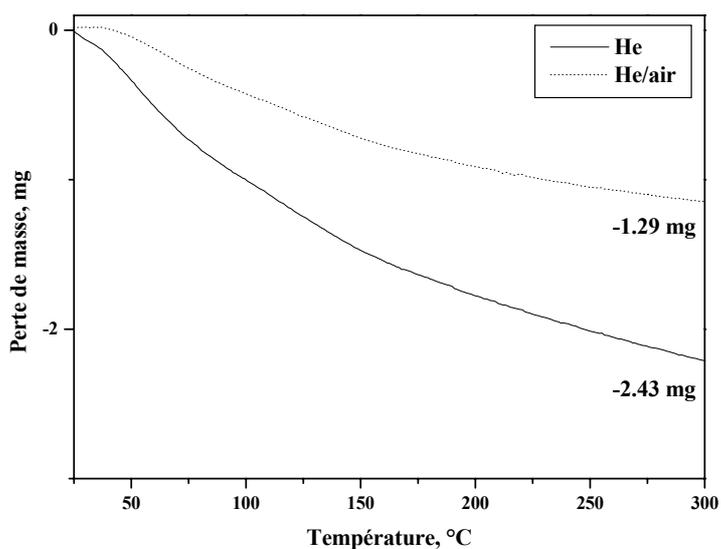


Figure 43. Perte de masse au cours du traitement thermique de Au/CeO₂ lavé à l'eau

Les données montrent que la perte de masse dans les deux cas est due à l'eau. C'est le seul produit détecté. Selon l'atmosphère du traitement thermique la perte de masse des deux échantillons est différente, 6% sous He et 4% sous oxygène.

La même expérience est répétée pour les catalyseurs lavés à l'ammoniaque. La perte d'eau est à nouveau observée. Elle est égale à 6% et ne dépend pas de l'atmosphère du traitement thermique. Cela correspond à une quantité d'eau résiduelle après le séchage qui

n'est pas strictement équivalente selon les échantillons. Les échantillons sont récupérés et caractérisés par DRX afin de déterminer l'influence de l'atmosphère du traitement thermique sur la taille des particules (voir DRX : Effet de l'atmosphère et vitesse du traitement thermique).

Pour aucun des catalyseurs lavés à l'eau, nous n'avons observé de dégagement de chlore jusqu'à 300°C. Pour cette raison, nous avons décidé de faire un traitement thermique à 600°C sous les deux atmosphères afin de voir si cela affecte les produits du traitement. Les résultats de spectromètre de masse ne montrent pas de dégagement de chlore. Cela signifie que soit le chlore reste à la surface après le traitement thermique soit il se dégage lors du séchage des catalyseurs.

IV.2.2. Effet de la vitesse du traitement thermique

Nous avons traité les catalyseurs sous hélium en changeant seulement la vitesse de montée en température. En général, l'augmentation de la vitesse du traitement thermique réduit la possibilité de frittage des particules en diminuant le temps et la mobilité des espèces concernées à la surface⁵. Deux vitesses ont été choisies (5 et 10°C.min⁻¹). La perte de masse due au départ de l'eau est égale à ~ 6% pour tous les échantillons et ne dépend pas de la vitesse du traitement thermique. Les échantillons sont récupérés et caractérisés par DRX afin de déterminer l'influence de la vitesse du traitement thermique sur la taille des particules (voir DRX : Effet de l'atmosphère et de la pente du chauffage).

IV.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons utilisé DRX (cf. annexe) pour déterminer la nature de la phase cristalline et la taille approximative des particules pour les catalyseurs supportés sur alumine et cérine. On observe dans tous les cas les raies de diffraction du support γ -Al₂O₃ ou CeO₂, similaires aux fiches JCPDS # 48-0367 et JCPDS # 34-0394. Les catalyseurs supportés sur cérine ne présentent pas de raies de diffraction caractéristiques de l'or indiquant que la taille des particules est très petite. Cette technique n'est pas adaptée pour des très faibles concentrations ou de très grandes dispersions. Pour certains échantillons Au/Al₂O₃, les raies de diffraction de l'or sont observables et quantifiables et permettent une première estimation de la taille des particules.

IV.3.1. Influence de la méthode de préparation

Nous avons déjà montré que la méthode de préparation est essentielle pour l'obtention des petites particules (cf. Chapitre II). La taille des particules d'or est fonction de la méthode de préparation et pour les catalyseurs obtenus par les méthodes conventionnelles la taille suit cette séquence:

$$\text{IMP} > \text{SG} > \text{DP - UR} > \text{DP - CAR}$$

Le catalyseur préparé par l'échange anionique, 2% Au/Al₂O₃ lavé à l'eau et traité à 300°C sous air donne une taille identique à celle obtenue par la préparation DP – UR (estimée à environ 15 nm par MET). La taille des particules calculée en utilisant l'équation de Debye – Scherer pour la raie la plus intense de l'Or (111) est de 12 nm pour ce catalyseur.

IV.3.2. Effet du précurseur d'or

Nous avons préparé une série de catalyseurs par échange anionique en utilisant différents précurseurs d'or. Les diffractogrammes de ces catalyseurs en comparaison avec ceux de l'alumine sont présentés dans la **Figure 44**.

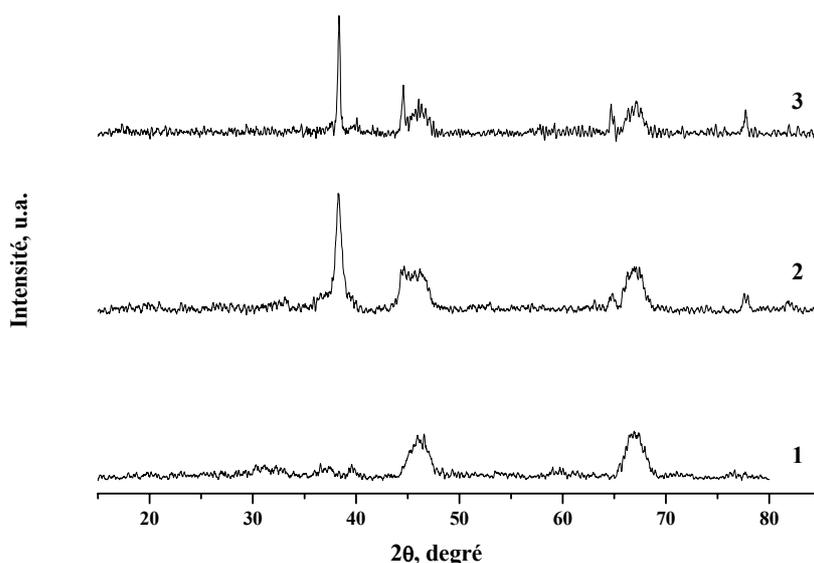


Figure 44. DRX de la série des catalyseurs Au /Al₂O₃ en fonction du précurseur utilisé; (1) Al₂O₃, (2) HAuCl₄, (3) NaAuCl₄

L'utilisation de NaAuCl₄ comme précurseur conduit à la formation de particules bien cristallisées. Le catalyseur présente toutes les raies de l'or situées à 2θ (source Cu) 38.4, 44.6, 64.8, 77.7 et 82 (fiche JCPDS # 4-0784). Des raies un peu plus larges, indiquant la

diminution de la taille des particules, sont observées dans le catalyseur obtenu à partir de HAuCl_4 . Cela montre le rôle des ions Na^+ sur la croissance des particules d'or au cours du traitement thermique.

IV.3.3. Effet de l'atmosphère et de la pente de chauffage du traitement thermique

Les catalyseurs supportés sur Al_2O_3 récupérés après étude par ATG sont caractérisés par DRX. Nous avons calculé la taille des particules d'or en utilisant l'équation de Debye – Scherer pour la raie la plus intense Au (111). Les résultats de la taille des particules en fonction de l'atmosphère et de la pente du traitement thermique pour le catalyseur $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lavé à l'eau sont rapportés dans le **Tableau 18**.

<i>Au/Al₂O₃ 300°C/4H</i>	Taille des particules, nm
Air, 1°C.min ⁻¹	12
Air, 5°C.min ⁻¹	16
Air, 10°C.min ⁻¹	22
Ar, 5°C.min ⁻¹	13
Ar, 10°C.min ⁻¹	11
Ar, 15°C.min ⁻¹	15.6
He, 1°C/min	16
He, 5°C.min ⁻¹	21
He, 10°C/min ⁻¹	20

Tableau 18. Taille des particules en fonction de l'atmosphère et de la pente du traitement thermique

On voit que l'utilisation d'atmosphère neutre (He ou Ar) favorise l'obtention des particules plus petites par rapport à l'air, même si les différences en taille des particules ne sont pas très importantes. Cependant l'hélium contenait un peu d'oxygène comme impureté, ce qui peut expliquer une plus grande taille des particules par rapport à la taille observée aux catalyseurs traités sous Ar.

IV.3.4. Influence de la concentration de la solution initiale d'or

Les diffractogrammes des catalyseurs obtenus à partir de différentes concentrations de la solution d'or de départ sont présentés sur la **Figure 45**.

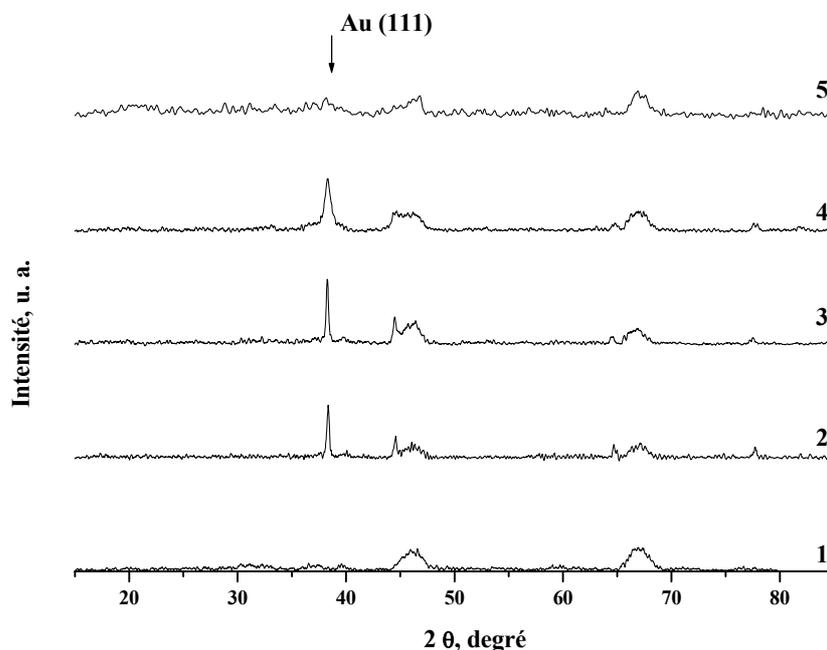


Figure 45. DRX de la série des catalyseurs Au /Al₂O₃ en fonction de la concentration d'or de la solution de départ; (1) Al₂O₃, (2) 10⁻²M, (3) 10⁻³M, (4) 10⁻⁴M, (5) 10⁻⁵M

Les diffractogrammes des catalyseurs préparés à partir des différentes concentrations d'or sur alumine montrent des raies attribuées à l'or étroites pour les échantillons obtenus à partir des concentrations les plus concentrées (10⁻² M et 10⁻³ M). Pour ces deux concentrations les espèces non capables de se greffer sur le support estimées à environ 30% (Figure 38, Chapitre III) peuvent migrer librement à la surface en formant des agglomérats par les ligands Cl. Un élargissement de raie d'au (111) est observé avec la dilution, qui confirme la diminution de la taille des particules d'or avec la diminution de la concentration d'or de départ. Pour le catalyseur obtenu à partir de la solution la plus diluée, la raie d'au (111) disparaît car la taille de particules obtenue est petite, ce qui ne permet pas la détection par DRX. Nous avons montré dans le Chapitre III que la dilution de la solution d'or de départ provoquait l'avancement de l'hydrolyse des espèces dans la solution et le remplacement des ligands de chlore par des groupes OH. La quantité différente de chlore dans le catalyseur influence la taille des particules obtenues. Plus la solution est concentrée plus la quantité de chlore est importante et des grandes cristallites d'or sont détectées.

IV.3.5. Effet de l'agent de lavage

Les diffractogrammes du catalyseur Au/Al₂O₃ en fonction de l'agent de lavage sont présentés sur la **Figure 46**.

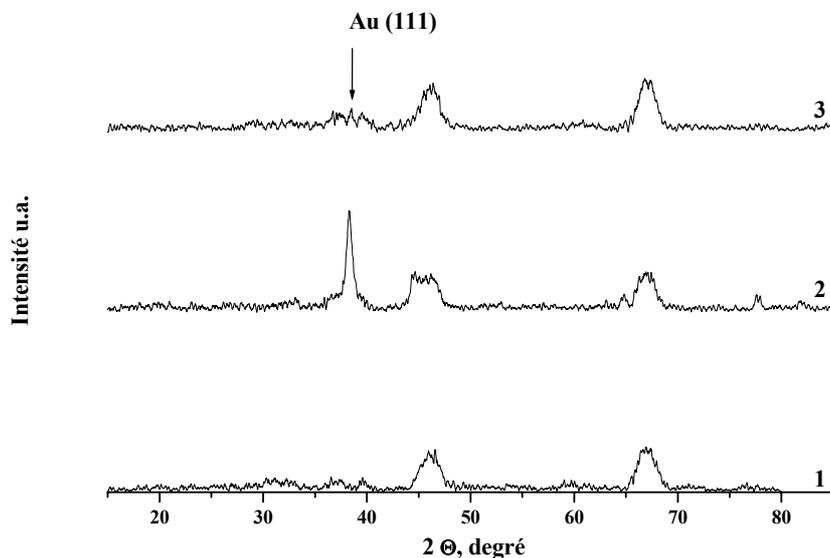


Figure 46. DRX de catalyseurs Au /Al₂O₃ en fonction de l'agent de lavage; (1) Al₂O₃, (2) H₂O, (3) NH₃

Le lavage à l'ammoniaque provoque la disparition des raies attribuées à l'or par rapport au catalyseur lavé simplement à l'eau. L'élimination totale du chlore (< 150 ppm, résultat de l'analyse élémentaire) inhibe la croissance des particules et résulte en des catalyseurs ayant une taille de particules inférieure à 5 nm. L'impossibilité de déterminer la taille des particules d'or par DRX dans ces cas, nous a conduits à utiliser la microscopie électronique en transmission pour déterminer le diamètre moyen des particules ainsi que la distribution en taille et la dispersion.

Nous avons déjà expliqué l'importance de l'élimination du chlore avant le traitement thermique des catalyseurs (cf. Chapitre III : Lavage en NH₃). Nous avons vérifié ici que la présence de chlore est un facteur qui provoque la croissance des particules d'or au cours du traitement thermique et que le lavage à NH₃ est absolument nécessaire.

IV.4. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les catalyseurs supportés sur alumine sont caractérisés par MET afin de définir la morphologie du solide et la taille des cristallites d'or. Les particules d'or se distinguent par un

contraste avec la surface de support, elles apparaissent plus sombres. A partir des clichés, la distribution de taille est déterminée et une estimation de la dispersion modélisée est proposée. Comme nous avons déjà précisé (cf. Chapitre II) pour les échantillons supportés sur cérine, le contraste entre les particules d'or et la cérine n'est pas suffisant pour les caractériser par microscopie. Nous savons seulement qu'elles sont de taille inférieure à 5nm.

IV.4.1. Distribution de taille

Pour obtenir une distribution de la taille de nos particules, nous avons compté les diamètres sur un nombre plus ou moins élevé (entre 350 et 750) 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 dans une fourchette de taille par rapport à la somme totale des particules. Le diamètre moyen est calculé selon :

$$d = \sum n_i d_i / \sum n_i$$

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

$$d_l = \sum n_i d_i^2 / \sum n_i d_i$$

$$d_s = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$$

$$d_v = \sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3$$

où n_i désigne le nombre de particules de diamètre d_i .

IV.4.1.1. Influence de la concentration de la solution initiale d'or

Selon les différences observées dans la largeur de raies des spectres de DRX, les catalyseurs préparés à partir de différentes concentrations initiales d'or ont des particules métalliques de tailles différentes. Afin de vérifier ces affirmations, nous avons utilisé la technique de microscopie électronique à transmission (MET) qui permet de visualiser les particules métalliques déposées sur le support et ainsi d'estimer l'homogénéité des échantillons et de déduire une taille moyenne des particules métalliques. Les clichés de catalyseurs obtenus à partir des différentes concentrations de départ sont présentés sur la **Figure 47**.

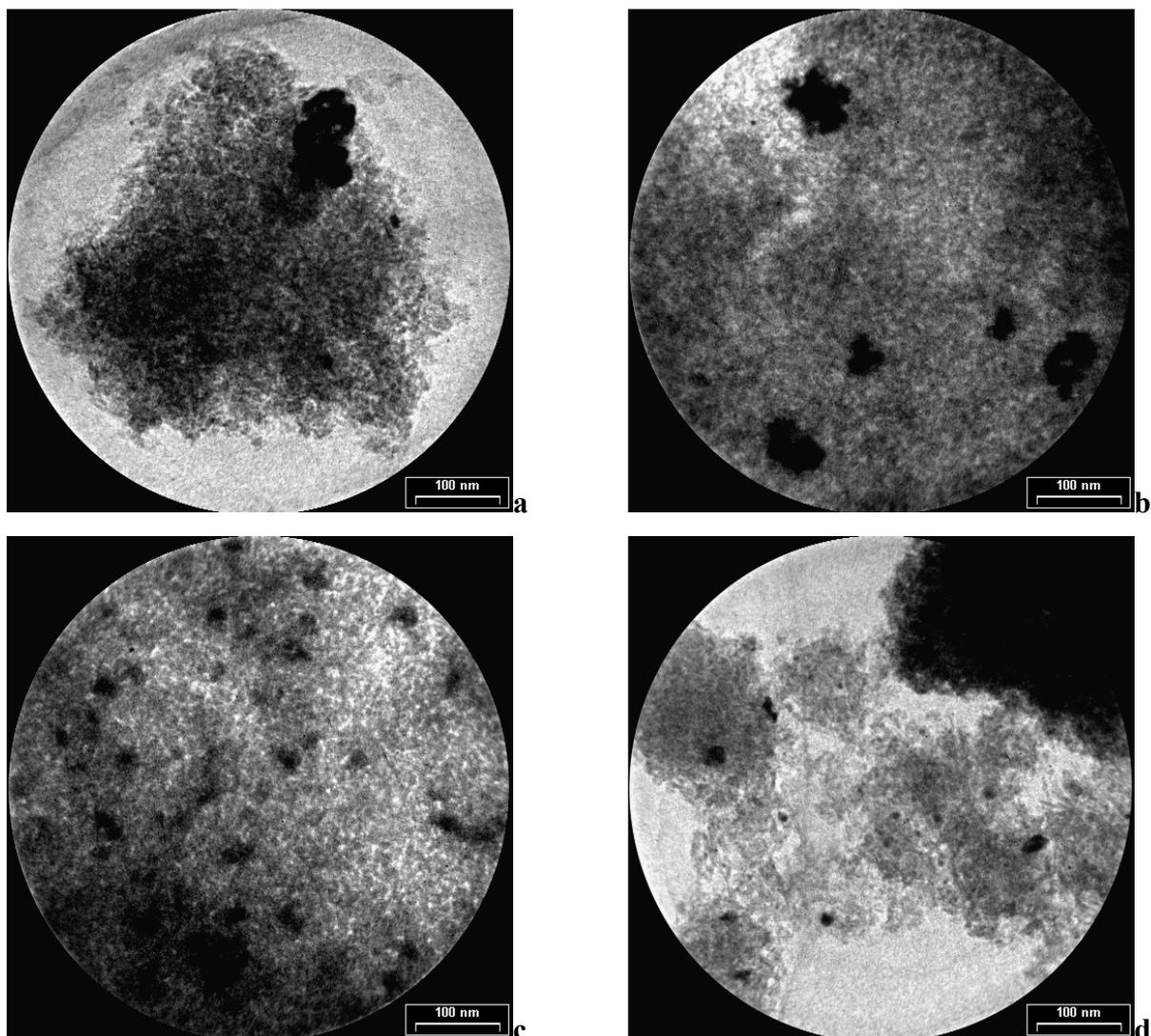


Figure 47 Clichés MET de Au/Al₂O₃ obtenus à partir des différentes concentrations de départ a) 10⁻² M , b) 10⁻³ M , c) 10⁻⁴ M , d) 10⁻⁵ M

Le catalyseur obtenu à partir de la solution la plus concentrée (10⁻² M) montre une faible dispersion et la formation de gros agglomérats. Cette agglomération est due à la formation des ponts Au-Cl-Au dans toutes les directions. Ces ponts diminuent les distances entre les atomes d'or et provoquent le frittage au cours du traitement thermique. La formation de ces liaisons pontantes est prédite par les calculs quantiques de Schulz et coll. ⁶ La présence de gros agglomérats rend l'estimation de la taille moyenne des particules impossible. Dans le cas du catalyseur préparé à partir d'une solution d'or avec la concentration 10⁻³ M, le frittage est toujours présent mais la dispersion s'améliore. La dilution graduelle de la solution d'or conduit à des catalyseurs ayant une meilleure dispersion et des tailles de particules plus petites. Cela s'explique par la diminution du taux de chlore qui limite la formation des ponts Au-Cl-Au et il en résulte des particules beaucoup plus petites.

En considérant que la plupart des complexes d'or sont bidentés, nous avons essayé de proposer un modèle de croissance des particules d'or pour les catalyseurs lavés à l'eau. Si quatre sites d'adsorption sur alumine se trouvent en proximité et sont occupés par des complexes d'or bidentés une croissance des particules d'or par la formation des ponts Au-Cl-Au est possible. Le chlore joue le rôle d'accepteur d'électrons et une des espèces d'or bidentée étant déficiente en électron coupe les liaisons Au-O-Al et conduit à un état d'oxydation plus basse (*Figure 48*).

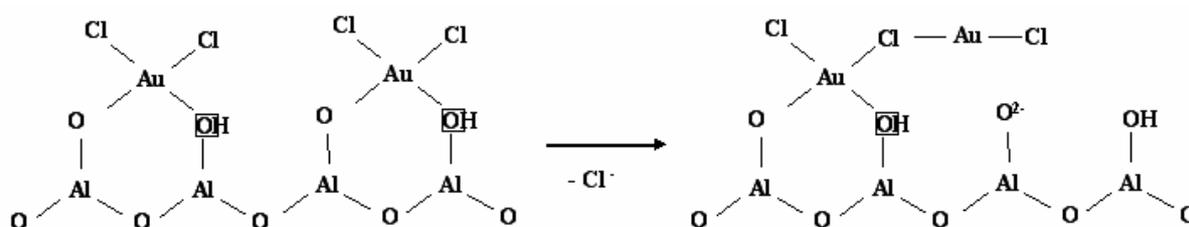


Figure 48. Modèle de croissance des particules d'or par la formation des pont Au-Cl-Au.

La distance entre les atomes d'or diminue et une croissance au cours du traitement thermique est envisagée. Dans ce cas la présence de chlore facilite la mobilité des espèces greffées à la surface. De plus, l'état d'oxydation obtenu Au(I) n'est pas stable et se décompose facilement avec la déposition de l'or métallique⁷. Ce phénomène peut expliquer l'autoréduction observée au cours du séchage (cf. Chapitre III). La mobilité des espèces monodentées et des espèces non attachées au support est encore plus facile, ce qui va provoquer la formation de très gros agglomérats d'or, comme dans le cas des catalyseurs obtenus à partir des solutions d'or les plus concentrées.

La distribution de taille des particules d'or pour les échantillons obtenus à partir des concentrations de départ 10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5} M est calculée (*Figure 49, 50, 51*).

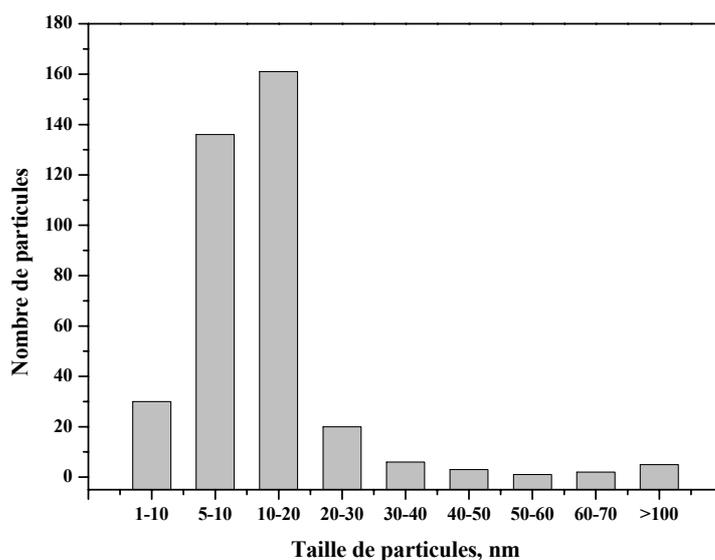


Figure 49. Distribution de taille des particules de l'échantillon Au/Al₂O₃ obtenu à partir de la solution 10⁻³ M

Le nombre des particules mesurées pour l'échantillon obtenu à partir de la concentration 10⁻³ M est de 364. L'échantillon présente une large distribution de tailles. Des gros agglomérats sont observés ayant une taille supérieure à 100 nm. Ils sont présents dans l'histogramme de distribution de taille, mais ces agglomérats ne sont pas pris en compte pour les calculs de diamètre moyen. La plupart des particules mesurées appartiennent à la fraction de taille comprise entre 10 et 20 nm. Le diamètre moyen calculé est égal à 11,7 nm. Les diamètres moyens linéaires d_l , en surface d_s ou en volume d_v calculés pour cet échantillon sont présentés dans le **Tableau 19**.

Diamètre moyen linéaire	Diamètre moyen en surface	Diamètre moyen en volume
17 nm	26.2 nm	38.4 nm

Tableau 19. Diamètres moyens de l'échantillon Au/Al₂O₃ obtenus à partir de 10⁻³ M solution d'or de départ

Pour le catalyseur obtenu à partir de la concentration d'or 10⁻⁴ M, une distribution plus étroite est observée (**Figure 50**).

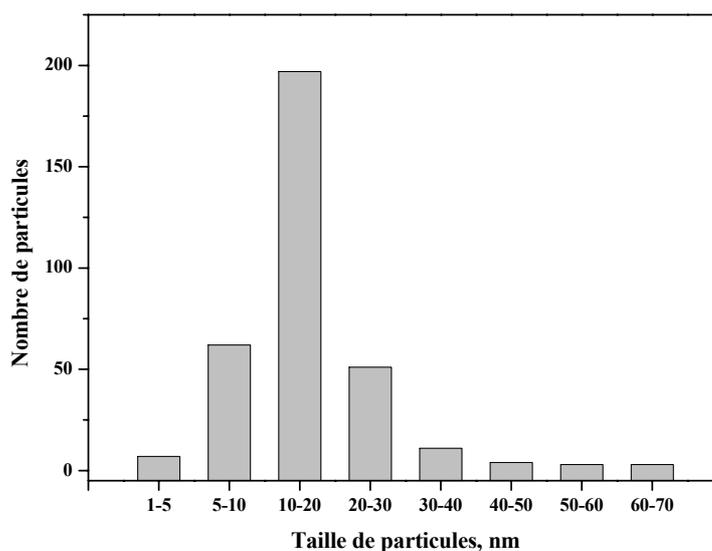


Figure 50. Distribution de taille des particules de l'échantillon Au/Al₂O₃ obtenue à partir de 10⁻⁴ M solution d'or de départ

Le nombre des particules mesurées est de 338. 60% des particules mesurées représentent la fraction ayant le diamètre compris entre 10 et 20 nm. Toutes les particules observées sont mesurées, même les agglomérats des particules supérieurs à 50 nm. Les agglomérats sont considérés pour le calcul comme des particules sphériques uniques. Le diamètre moyen calculé est égal à 16 nm. Les diamètres moyens linéaires d_l , en surface d_s ou en volume d_v calculés pour cet échantillon sont présentés dans le **Tableau 20**.

Diamètre moyen linéaire	Diamètre moyen en surface	Diamètre moyen en volume
21 nm	30 nm	41 nm

Tableau 20. Diamètres moyens de l'échantillon Au/Al₂O₃ obtenu à partir de 10⁻⁴ M solution d'or de départ

Les résultats obtenus par DRX ont montré pour cet échantillon une taille des particules inférieure à celle de l'échantillon à partir de la concentration 10⁻³ M. Cependant le diamètre moyen obtenu par MET est bien supérieur. Cette contradiction peut être expliquée par le fait que les agglomérats d'or supérieurs à 100 nm ne sont pas pris en compte pour les calculs de diamètre moyen.

Avec la dilution de la solution d'or de départ (10^{-5} M) la distribution de taille devient encore plus étroite et la majeure partie des particules a un diamètre compris entre 5 et 10 nm (*Figure 51*).

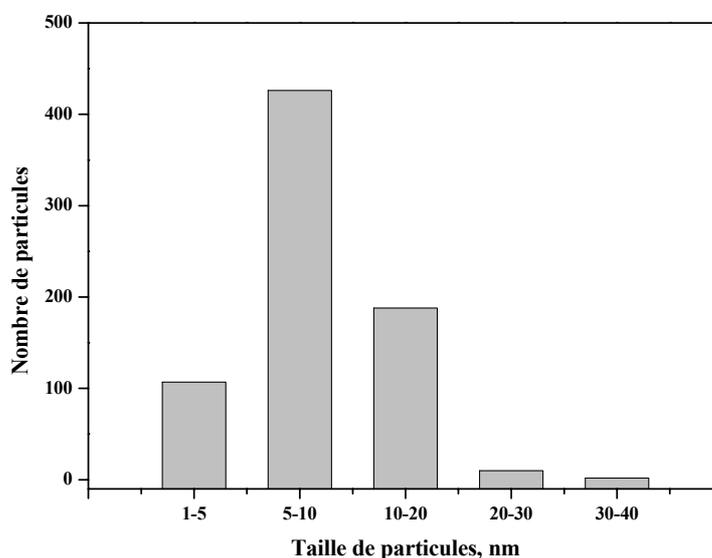


Figure 51. Distribution de taille des particules de l'échantillon Au/Al₂O₃ obtenu à partir de 10^{-5} M solution d'or de départ

Le nombre des particules mesurées est 733. Le diamètre moyen calculé est égal à 8,6 nm. Les diamètres moyens linéaires d_l , en surface d_s ou en volume d_v calculés pour cet échantillon sont présentés dans le *Tableau 21*.

Diamètre moyen linéaire	Diamètre moyen en surface	Diamètre moyen en volume
10.5 nm	13.5 nm	18 nm

Tableau 21. Diamètres moyens de l'échantillon Au/Al₂O₃ obtenu à partir de 10^{-5} M solution d'or de départ

La distribution des espèces bidentées est la même pour les échantillons obtenus à partir des concentrations d'or 10^{-3} et 10^{-4} M (Figure 38, Chapitre III) ce qui donne à peu près la même taille moyenne des particules. La croissance des particules au cours du traitement thermique se fait de façon similaire et est expliquée par le modèle proposé ci-dessus. La fraction supérieure des espèces monodentées et des espèces non greffées pour l'échantillon 10^{-3} M par rapport aux échantillons obtenus à partir des concentrations d'or 10^{-4} et 10^{-5} M

résulte en la formation de très gros agglomérats d'or. La dilution de la solution d'or initial provoque une diminution de taille des particules assez importante, qui est très bien observée par les deux techniques de caractérisation DRX et MET. Cela provient du remplacement du chlore dans la sphère de coordination des complexes de l'or par les groupes OH, qui diminue la possibilité de frittage par la formation des ponts Au - Cl - Au au cours du traitement thermique. Même si la diminution de taille est très importante, une taille de particules d'or encore plus petite est nécessaire pour avoir une bonne activité catalytique. Pour cela le lavage à l'ammoniaque est réalisé.

IV.4.1.2. Effet de la concentration de l'agent de lavage et du temps de lavage

Le lavage à l'ammoniaque élimine complètement le chlore (cf. Analyse élémentaire) et la possibilité de frittage au cours du traitement thermique est réduite. Une taille des particules beaucoup plus petite, qu'avec un simple lavage à l'eau est observée (*Figure 52*).

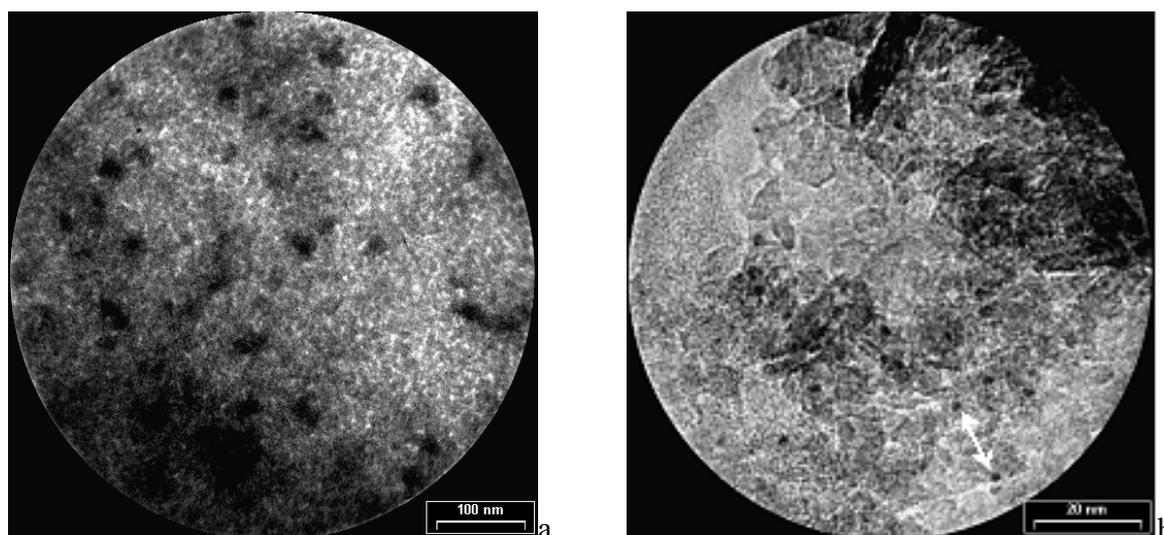


Figure 52. Clichés MET de l'Au/ Al₂O₃ : (a) lavé à l'eau, (b) lavé à l'ammoniaque (%Au Théo.=2%en masse)

Le lavage à l'ammoniaque provoque une diminution du diamètre moyen des particules de l'or de 16 nm pour l'échantillon lavé à l'eau, à 2,4 nm pour l'échantillon lavé à l'ammoniaque avec une concentration 4 M. La distribution de taille est très étroite et elle dépend de la concentration de l'agent de lavage. L'utilisation de l'ammoniaque avec une concentration de 25 M diminue la taille des particules jusqu'à 1,9 nm de diamètre moyen. Des particules inférieures à 1 nm sont observées pour cet échantillon. Les distributions de taille sont présentées sur la *Figure 53*. Le nombre des particules mesurées est de 483 pour

l'échantillon 4M et 567 pour l'échantillon 25M. A peu près 90% des particules, pour les deux échantillons, représentent la fraction de diamètre comprise entre 1 et 3 nm. Pour l'échantillon 4M des particules supérieures à 5 nm sont observées.

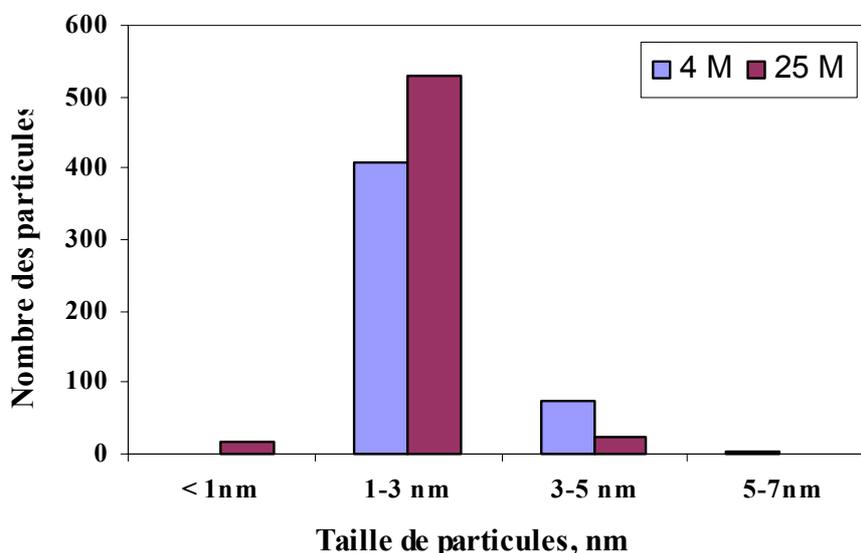


Figure 53. Distribution de taille des particules de l'échantillon Au/Al₂O₃ en fonction de la concentration de l'agent de lavage

Les diamètres moyens linéaires d_l , en surface d_s ou en volume d_v calculés pour ces échantillons sont présentés dans le **Tableau 22**.

Echantillon	Diamètre moyen linéaire	Diamètre moyen en surface	Diamètre moyen en volume
4M	2,6 nm	2,8 nm	3 nm
25M	2 nm	2,2 nm	2,4 nm

Tableau 22. Diamètres moyens de l'échantillon Au/Al₂O₃ en fonction de la concentration de l'agent de lavage

Nous avons caractérisé aussi les échantillons lavés avec différents temps à l'ammoniaque avec la concentration 4M par MET (**Figure 54**). Les diamètres moyens obtenus sont 2,6 nm pour l'échantillon lavé 5 min (particules mesurées 216), 2,4 nm pour l'échantillon lavé 20 min (particules mesurées 586), 2,4 nm pour l'échantillon lavé 60 min

(particules mesurées 483) et 3,1 nm pour l'échantillon lavé 24 heures (particules mesurées 460). Les résultats montrent la présence d'un temps optimal de lavage du catalyseur qui se situe entre 20 et 60 min. Pratiquement les mêmes tailles de particules et les mêmes distributions sont observées pour les deux échantillons. Les résultats obtenus par l'analyse élémentaire et la conclusion que le temps optimal du lavage se situe entre 20 et 60 min sont confirmés par la taille avantageuse identique obtenue pour ces deux échantillons par rapport aux autres.

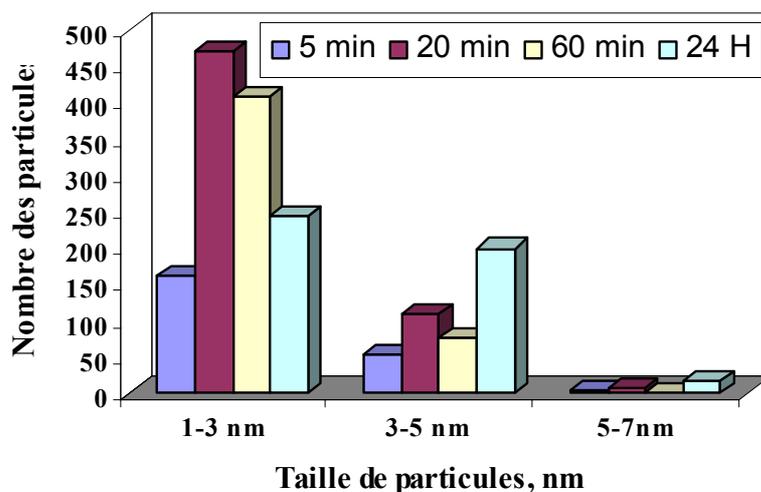


Figure 54. Distribution de taille des particules de l'échantillon Au/Al₂O₃ en fonction du temps de lavage (concentration de l'agent de lavage 4M)

Pour l'échantillon lavé 24 heures une augmentation du diamètre moyen est observée. Nous avons envisagé au début de ce chapitre puisque la quantité d'or déposé est plus grande pour cet échantillon, la déposition ultérieure de Au(OH)₃ présent dans la solution à la surface du catalyseur. L'observation des petites particules, qui coexistent avec une fraction importante des grosses particules, confirme l'hypothèse de la précipitation de Au(OH)₃.

Les diamètres moyens linéaires d_l , en surface d_s ou en volume d_v calculés pour ces échantillons sont présentés dans le **Tableau 23**.

Temps du lavage	Diamètre moyen linéaire	Diamètre moyen en surface	Diamètre moyen en volume
5 min	2,8 nm	3,1 nm	3,6 nm
20 min	2,6 nm	2,9 nm	3,2 nm
60 min	2,6 nm	2,8 nm	3 nm
24 h	3,4 nm	3,7 nm	4 nm

Tableau 23. Diamètres moyens de l'échantillon Au/Al₂O₃ en fonction du temps de lavage

Le lavage à l'ammoniaque remplace les ligands Cl⁻ par des groupes OH sur les complexes greffés. Les complexes simplement adsorbés à la surface [AuCl₄]⁻ partent avec le lavage et le chlore est complètement éliminé, comme l'a montré l'analyse élémentaire, et ne provoque pas la croissance des particules d'or suivant le modèle de la **Figure 48**. Nous pouvons envisager la formation des liaisons Au-O-Au pontantes, mais l'oxygène ne joue pas le rôle d'accepteur d'électron et ne peut pas rompre la liaison Al-O-Au. Aucune autoréduction n'est observée au cours du séchage, ce qui indique que la migration des complexes d'or et la formation d'un état d'oxydation plus bas est peu probable. De plus une stabilisation des complexes d'or par des ligands de type NH_x peut se produire (**Figure 55**).

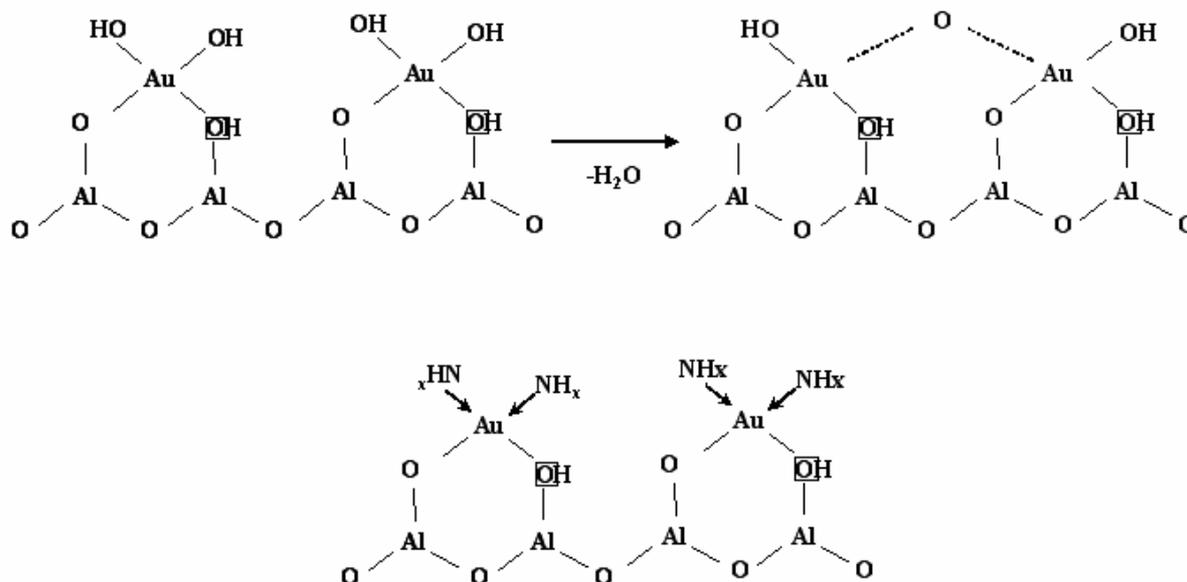


Figure 55. Modèle de croissance des particules d'or pour les catalyseurs lavés à l'ammoniaque

Théoriquement, l'augmentation de la teneur en or provoque une croissance de la taille des particules d'or ainsi qu'une augmentation du taux de chlore à la surface. Nous avons fait une étude des catalyseurs contenant la plus grande quantité d'or possible, préparation de 5% donnant 3.7 % en masse Au/Al₂O₃ lavé à l'eau et 3.1% en masse Au/Al₂O₃ lavé à l'ammoniaque (*Figure 56*).

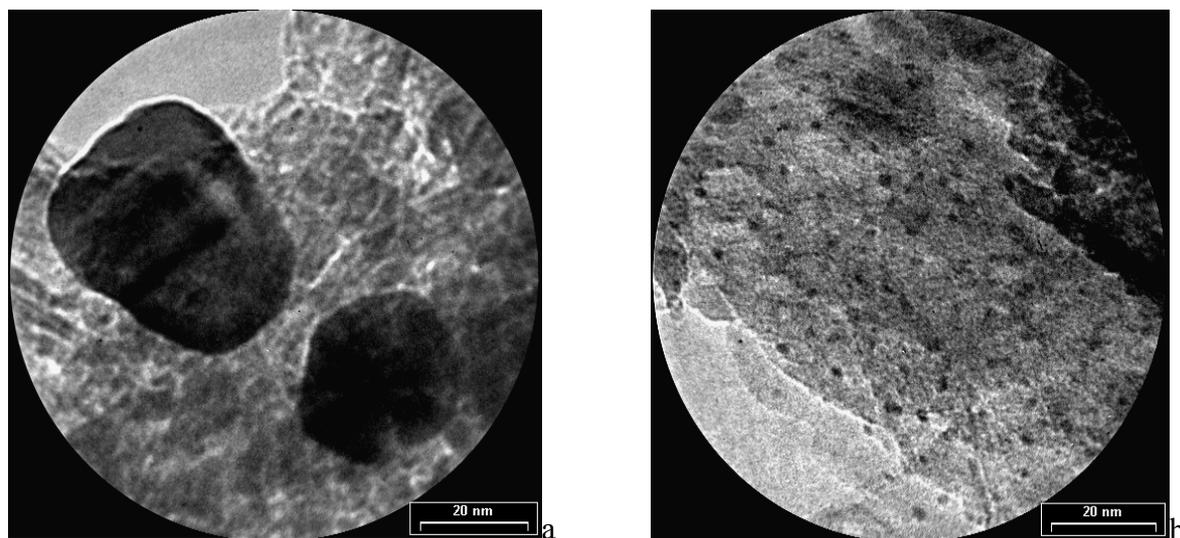


Figure 56. Clichés MET de l'Au/ Al₂O₃ : (a) lavé à l'eau, (b) lavé à l'ammoniaque 4M.

La saturation des sites d'adsorption d'alumine pour ces catalyseurs fait penser à l'obtention plutôt des espèces monodentées à la surface. Ceci va favoriser l'obtention des grosses cristallites d'or dans le cas de catalyseurs lavés à l'eau. Des particules supérieures à 100 nm sont observées pour cet échantillon. Ceci était prévisible car ce type de lavage n'élimine pas le chlore et les espèces monodentées obtenues migrent plus facilement à la surface en formant des grosses particules au cours du traitement thermique. Le fort degré de dispersion dans le cas de catalyseurs lavés à l'ammoniaque est surprenant. Ceci indique que l'agglomération des particules ne se fait pas par des ponts Au-O-Au soit à cause de limitations géométriques soit par stabilisation complémentaire par des liaisons hydrogène (*Figure 57*). Une stabilisation des particules d'or par l'ammoniaque peut être aussi envisagée (voir *Figure 55*). La mobilité des particules d'or est limitée par ce traitement et les nanoparticules bien greffées sont obtenues après le traitement thermique.

Nous avons fait quelques clichés haute résolution sur cet échantillon afin d'étudier la morphologie des particules d'or (**Figure 59**).

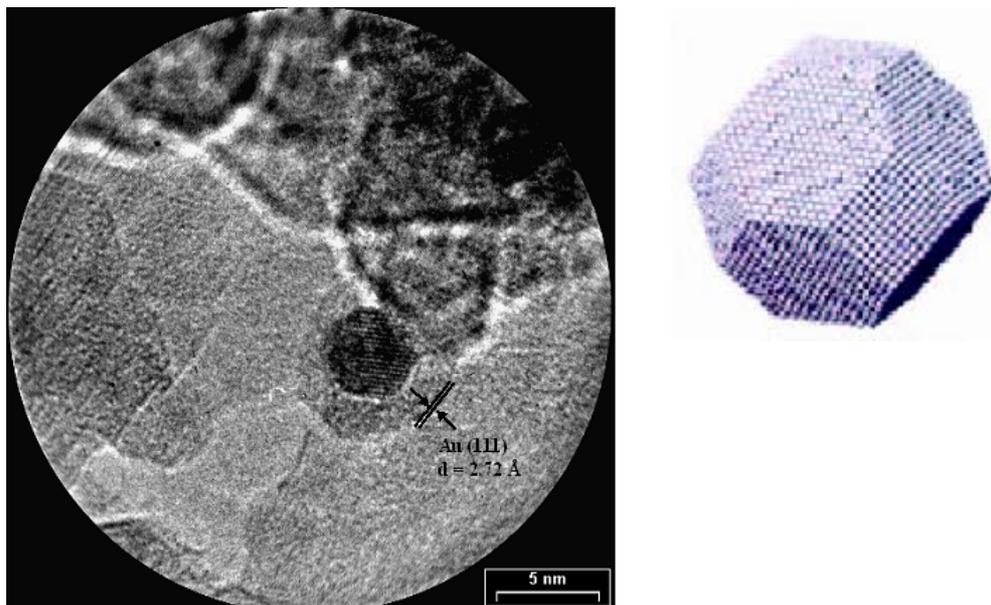


Figure 59. Cliché MET haute résolution de l'échantillon 3.1% Au/Al₂O₃ lavé 4M NH₃ en comparaison avec le modèle de cuboctaèdre

Nous observons une forme non sphérique qui est en accord avec la littérature qui rapporte une morphologie hémisphérique pour les particules inférieures à 3 nm⁸. La distance inter - réticulaire est calculée de 2.72 Å. Cela nous a permis d'utiliser le modèle proposé par Polisset⁹ pour calculer la dispersion des particules cuboctaédriques.

IV.4.2. Calculs de la dispersion de l'or

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

$$D = N_s / N_t$$

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 :

$$N_t = 16 n^3 - 32 n^2 + 24 n - 6$$

$$N_s = 30 n^2 - 60 n + 32$$

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.

$$N_s' = 27 n^2 - 51 n + 25$$

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

$$N_s'' = 29 n^2 - 56 n + 28$$

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 :

$$D' = N_s' / N_t \text{ ou } D'' = N_s'' / N_t$$

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 :

$$d_{\text{rel}} = 1.105 \sqrt[3]{N_t}$$

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.

La modélisation de la dispersion corrigée (moyenne entre les N_s' et N_s'') est présentée sur la **Figure 60**.

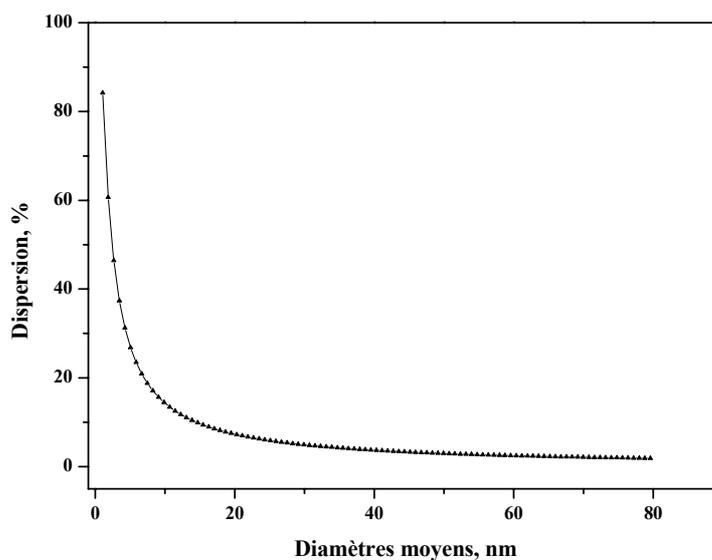


Figure 60. Variation de la dispersion théorique avec la taille des particules dans un modèle cuboctaédrique avec les deux corrections pour les surfaces de contact.

En connaissant la valeur de diamètre moyen mesurée par MET nous pouvons trouver la dispersion sur la courbe théorique. Les résultats obtenus pour tous les catalyseurs supportés sur alumine caractérisés par MET sont synthétisés dans le *Tableau 25*.

Concentration d'or du départ	Lavage	Diamètre moyen par MET, nm	Dispersion, %
10^{-3} M	H ₂ O	11,7	11
10^{-4} M	H ₂ O	16	9
10^{-5} M	H ₂ O	8,6	16
10^{-4} M	25 M, NH ₃	1,9	70
10^{-4} M	4 M NH ₃ , 5 min	2,6	52
10^{-4} M	4 M NH ₃ , 20 min	2,4	54
10^{-4} M	4 M NH ₃ , 60 min	2,4	54
10^{-4} M	4 M NH ₃ , 24 h	3,1	41
10^{-4} M*	4 M NH ₃ , 60 min	1,9	70

* 3.1 % masse Au/Al₂O₃

Tableau 25. Dispersion calculée pour la série de catalyseurs Au/Al₂O₃

Il faut noter que dans le cas des catalyseurs lavés à l'eau les particules obtenues sont supérieures à 5 nm et l'utilisation d'une modélisation pour les particules sphériques est peut être plus appropriée. Le lavage des mêmes échantillons avant traitement thermique avec l'ammoniaque provoque une diminution de taille très importante de 16 nm à 2.4 nm, ce qui améliore la dispersion de 9 à 54 %. D'une utilisation de l'agent de lavage plus concentré 25M au lieu de 4M résulte une diminution de la taille des particules d'or et une meilleure dispersion (70%). Le même résultat pour la dispersion d'or est obtenu pour le catalyseur contenant 3.1 % en masse d'or. Ce calcul est limité par la résolution MET car la limite est de 1nm. Il est possible que certaines particules soient inférieures à 1nm, mais ni les caractérisations DRX, ni le MET ne permettent de les observer.

IV.5. Réduction en température programmée (TPR)

L'obtention des nanoparticules parfois inférieures à 1 nm, qui peuvent avoir des propriétés électroniques différentes et qui peuvent influencer la performance catalytique a

suscité une étude de l'état d'oxydation de l'or en utilisant la réduction en température programmée. La TPR (cf. annexe) est utilisée pour étudier principalement la réductibilité de l'or et son influence sur la réductibilité de la cérine. L'étude de la réduction sous hydrogène pour les catalyseurs supportés sur alumine est faite avant le traitement thermique.

IV.5.1. Etat d'oxydation de l'or

IV.5.1.1. Cérine

Le profil TPR de la cérine pure présente deux pics de consommation d'hydrogène à 430 et 850°C (voir Chapitre II). Le pic à basse température est attribué à la réduction de l'oxygène de la surface. Le pic à haute température correspond à la réduction de l'oxygène de volume. La présence d'or dans les catalyseurs provoque un déplacement du premier pic vers des températures plus basses¹⁰. La taille de ce pic de réduction dépend de la méthode de préparation du catalyseur et de la quantité d'oxygène de surface et donc de la surface spécifique. Les profils TPR pour les catalyseurs à base d'or supportés sur cérine, lavés à l'eau, traités et préparés à partir de différentes concentrations initiales d'or dans la solution sont présentés **Figure 61**. Le premier pic de réduction de la cérine se déplace sensiblement vers les températures plus basses quand l'or est présent dans l'échantillon. L'or affaiblit la liaison Ce-O et facilite la réduction de l'oxygène de surface de la cérine. Les différences dans la position et la forme de ce pic dépendent de la méthode de préparation ; plus la taille des particules est petite, plus le déplacement du pic vers les températures basses est important^{10, 11}. Nous avons montré dans le Chapitre III que l'obtention des espèces bidentées sur la cérine est possible même pour les espèces d'or ayant seulement un groupe OH. Les espèces $[\text{AuCl}_4]^-$ et $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ sont aussi bien ancrées sur le support. Ceci indique que l'utilisation de différentes concentrations d'or dans la solution de départ ne doit pas influencer la réduction de la cérine de surface. Les deux profils TPR pour les échantillons obtenus à partir de concentration de la solution d'or 10^{-3} et 10^{-4} M présentent une réduction à la même température. Cela veut bien dire que la taille des particules d'or obtenues ne diffère pas et les résultats obtenus sont en accord avec le mécanisme de greffage de l'or sur la cérine proposé et l'indépendance de ce modèle au degré d'hydrolyse des espèces de l'or dans la solution.

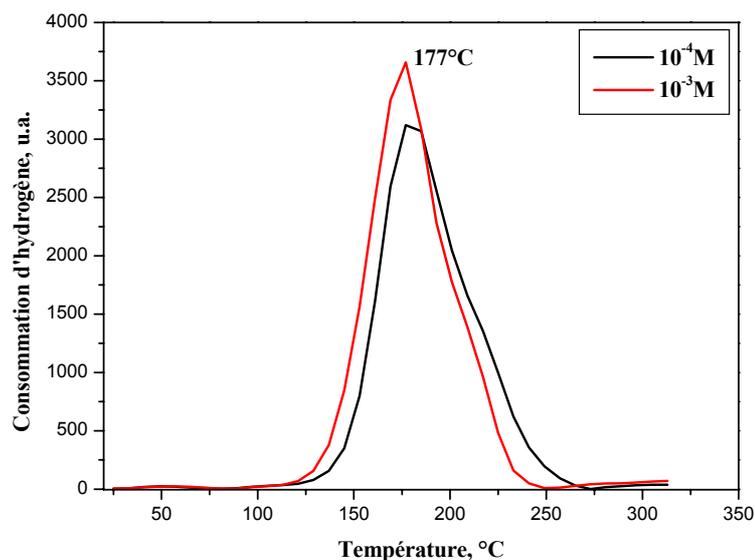


Figure 61. Profils TPR des catalyseurs supportés sur cérine en fonction de la concentration d'or de la solution de départ.

La comparaison entre les profils TPR des échantillons avant et après le traitement thermique montre la contribution des espèces d'or oxydées dans la consommation d'hydrogène (**Figure 62**). Si la réduction de la cérine de surface est toujours la même dans les deux cas une évaluation de la quantité d'or réduit pour l'échantillon séché peut être calculée. La consommation théorique d'hydrogène pour l'échantillon séché, si tout l'or est sous forme de Au^{3+} , est supérieure à celle obtenue expérimentalement. Cela veut dire qu'une partie de l'or d'environ 40% est déjà réduit après le séchage à cause d'une autoréduction (cf. Chapitre III).

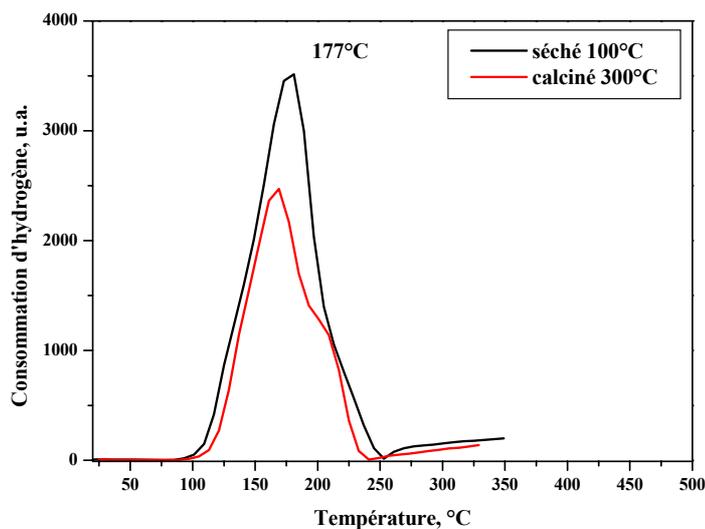


Figure 62. Profils TPR des catalyseurs supportés sur cérine avant et après traitement thermique.

Le lavage à l'ammoniaque de cet échantillon avant le traitement thermique provoque un déplacement vers les températures encore plus basses (**Figure 63**).

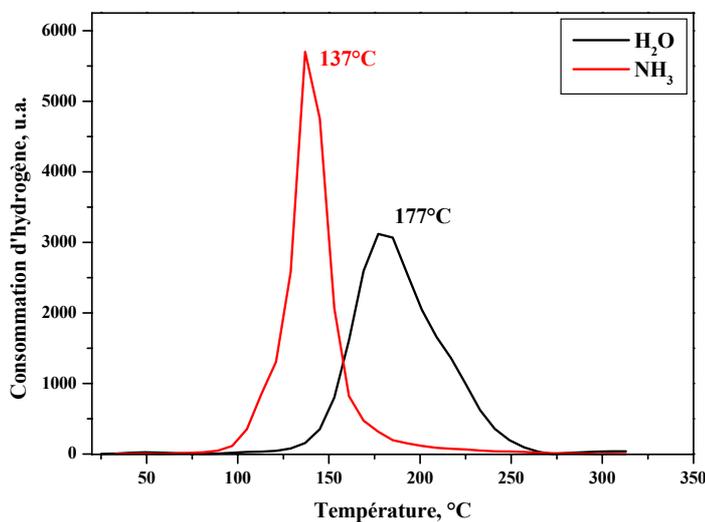


Figure 63. Profils TPR des catalyseurs supportés sur cérine traité à 300°C en fonction de l'agent de lavage.

Cela montre bien la diminution de la taille des particules car plus la taille des particules est petite plus le déplacement du pic se fait vers les températures basses.

IV.5.1.2. Alumine

Les catalyseurs supportés sur alumine ne montrent aucune consommation d'hydrogène après le traitement thermique. Nous avons cependant étudié le comportement des échantillons après l'étape du séchage à 100°C et comparé l'effet de l'agent de lavage (**Figure 64**). La quantité théorique d'hydrogène nécessaire pour la réduction de l'échantillon lavé à l'eau, si l'or est sous forme Au^{3+} est 0.53 ml. La quantité effectivement consommée pour cet échantillon est 0.31 ml. Du point de vue des observations, sur la stabilité de cet échantillon au cours du séchage (cf. Chapitre III), nous pouvons conclure que 32% de l'or déposé est déjà réduit. La présence de chlore dans cet échantillon favorise la mobilité et incite le processus d'autoréduction.

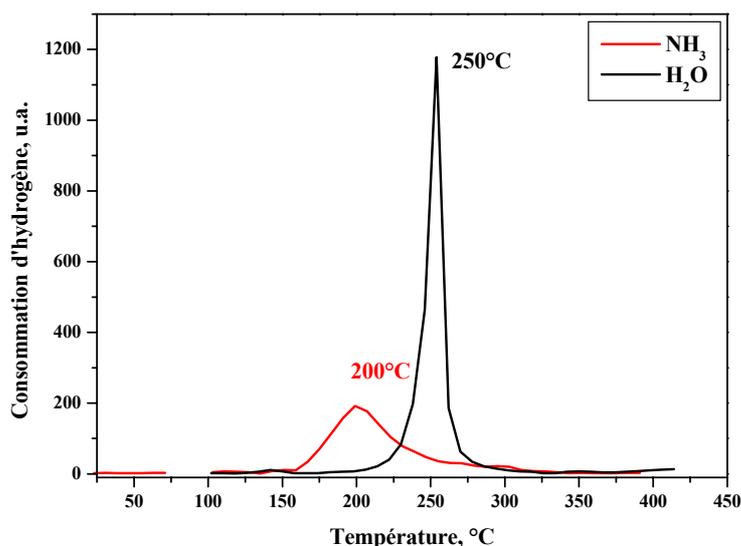


Figure 64. Profils TPR des catalyseurs supportés sur alumine en fonction de l'agent de lavage.

Comme pour la cérine, le lavage à l'ammoniaque de cet échantillon avant le traitement thermique provoque un déplacement vers les températures plus basses de 250 à 200°C. Les calculs de la consommation d'hydrogène montrent une réduction de seulement 50% de l'or. Comme l'échantillon est stable vis-à-vis du séchage (cf. Chapitre III), ou aucun changement de couleur n'est observé, le pourcentage de l'or autoréduit est nul, une présence d'états

d'oxydation multiples de l'or est envisageable. Pour cela, nous avons décidé d'utiliser d'autres techniques de surface pour approfondir les études sur les états d'oxydation de l'or.

IV.6. Spectrométrie des photoélectrons X (XPS) et DR UV VIS

Nous avons étudié par XPS (cf. annexe) le catalyseur supporté sur cériine et obtenu à partir de la concentration 10^{-3} M, lavé à l'eau ainsi que les catalyseurs supportés sur alumine, obtenus à partir d'une solution d'or 10^{-4} M et lavés à l'eau ou à l'ammoniaque avant le traitement thermique. Les échantillons sont traités et séchés à nouveau pour avoir un poids constant et pour enlever l'eau physisorbée. Les spectres obtenus pour Au/CeO₂ traité à 300°C /4h sont présentés **Figure 65**.

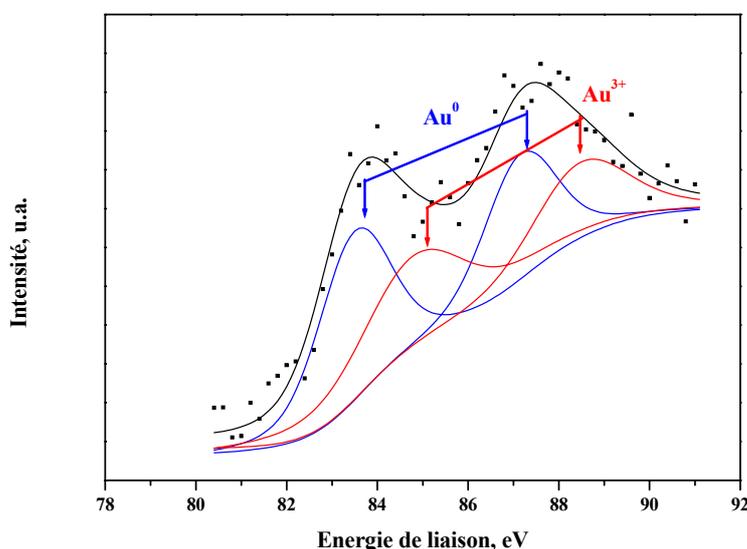


Figure 65. Spectres XPS de Au/CeO₂

La déconvolution du spectre pour cet échantillon (**Tableau 26**) suggère la présence de multiples états d'oxydation.

Echantillon	Energie de liaison, eV		Rapport atomique	Rapport atomique Cl/Au
	Au 4f _{7/2}	Au4f _{5/2}		
Au/CeO ₂	83.6	87.3	52%	1.8
	85.1	88.6	48%	

Tableau 26. Résultats de déconvolution de spectres XPS de l'Au/CeO₂

Les énergies de liaison de 83.6 eV et 87.3 eV correspondent à l'or métallique alors que les énergies 85.1 eV pour Au 4f_{7/2} et 88.6 eV pour Au4f_{5/2} suggèrent la présence d'or chargé positivement dans un environnement chloré¹². La présence d'or positivement chargé n'est pas exclue par le mécanisme de greffage proposé. Le greffage de complexes d'or se fait par au moins un ligand Cl et la liaison Au – Cl restante stabilise l'or à l'état oxydé¹³ (cf. Chapitre III).

Les spectres XPS des catalyseurs supportés sur alumine (**Figures 66, 67**) sont très différents.

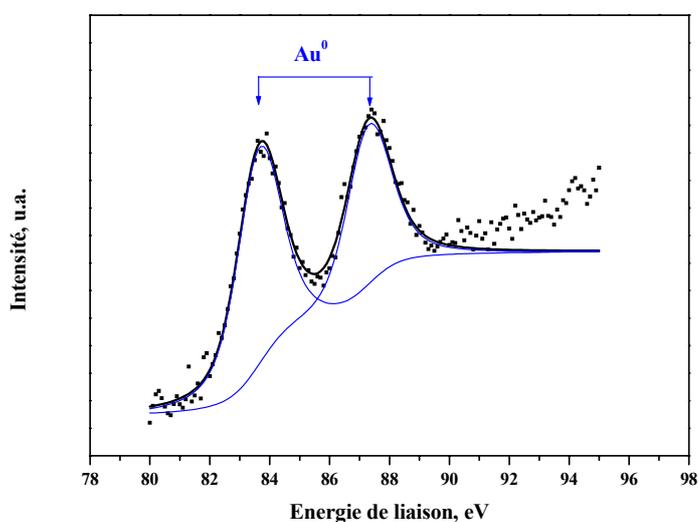


Figure 66. Spectres XPS de Au/Al₂O₃ lavé à l'eau

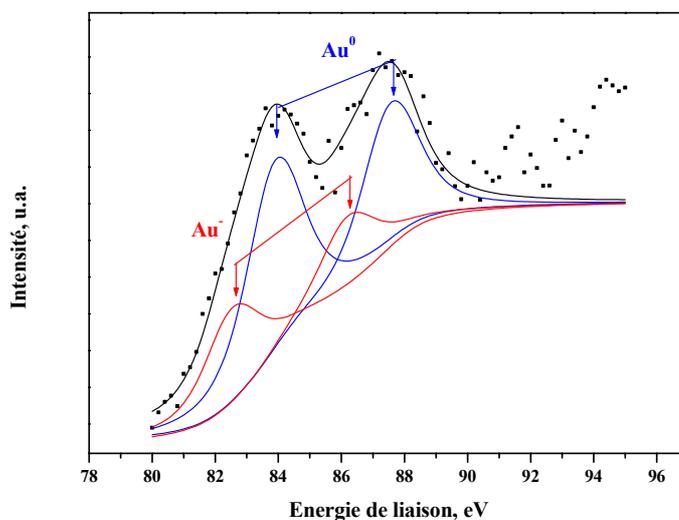


Figure 67. Spectres XPS de l'Au/Al₂O₃ lavé à l'ammoniaque.

Le spectre XPS de l'échantillon lavé à l'eau montre seulement deux transitions Au4f_{5/2} et Au4f_{7/2} qui indiquent la présence de l'or métallique. Cela est en accord avec les profils TPR et confirme la réduction totale de l'or au cours du traitement thermique. Les résultats de la déconvolution pour les deux échantillons supportés sur alumine sont présentés dans le **Tableau 27**.

Echantillon	Energie de liaison, eV		Rapport atomique	Rapport atomique Cl/Au
	Au 4f _{7/2}	Au4f _{5/2}		
Au/Al ₂ O ₃ lavé à l'eau	83.6	87.4	100%	1.5
Au/Al ₂ O ₃ lavé à l'NH ₃	83.9	87.6	67%	0
	82.6	86.3	33%	

Tableau 27. Résultats de déconvolution de spectres XPS de l'Au/Al₂O₃

Sur les spectres XPS de catalyseurs lavés à l'ammoniaque, une contribution vers les énergies de liaison plus basses est observée. Radnik et coll.¹⁴ ont également rapporté une diminution de l'énergie de liaison de 0.4 eV par rapport aux énergies de l'or massif pour des catalyseurs supportés sur titane. Cela a été attribué au transfert d'électrons du support vers les particules d'or et aux effets structuraux dus à la présence des particules d'or inférieures à 2 nm. Dans ces particules, les atomes en coordination basse aux arêtes et coins dominant et un changement de l'état initial est attendu.

Dans notre cas, un transfert d'électrons du support vers les particules d'or est quasiment impossible, donc la diminution de l'énergie de liaison peut être plutôt attribuée à des arrangements structuraux spéciaux. Cependant la diminution de l'énergie de liaison est assez importante (1.3 eV) et une présence de particules négativement chargées peut être envisagée. Cela n'est pas exclu du point de vue de la stabilisation possible de Au⁻ dans les solutions ammoniacales¹. Une adsorption de CO sur les petits clusters d'or chargés négativement est observée par FTIR dans une étude menée par Bocuzzi et coll.¹⁵

Nous avons décidé de faire des études complémentaires sur l'état d'oxydation de l'or dans les échantillons supportés sur alumine par spectrométrie UV-VIS en réflexion (DR UV-VIS). Les analyses ont été faites à l'UNAM au Mexique.

La comparaison entre les spectres DR UV-VIS du catalyseur Au/Al₂O₃ lavé à l'eau avant et après le traitement thermique est présentée **Figure 68**. Le catalyseur qui n'est pas traité thermiquement présente trois bandes à 212 nm, à 290 nm et à 550 nm. D'après la littérature^{16, 17}, la bande à 212 nm est attribuée à l'or oxydé (Au³⁺ ou Au⁺), les bandes qui se situent entre 250 et 400 nm sont attribuées à la présence des clusters d'or qui peuvent être positivement chargés ou neutres (Au_n^{m+} ou Au_n⁰). La bande à 550 nm est attribuée à la résonance plasmon des nanoparticules d'or à la surface (Au⁰).

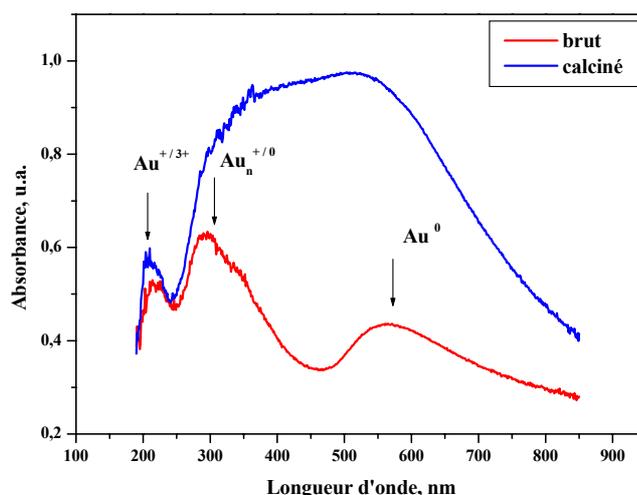


Figure 68. Spectres DR UV-VIS de l'Au/Al₂O₃ lavé à l'eau avant (brut) et après le traitement thermique.

La présence d'or métallique dans l'échantillon avant le traitement thermique n'est pas surprenante. Le profil TPR de cet échantillon a révélé une autoréduction de l'or au cours du séchage. Le traitement thermique provoque une disparition de la bande à 290 nm et une augmentation de l'intensité de la bande à 550 nm à cause de la croissance des particules, la bande pour l'or oxydé est toujours présente. Il y a seulement de l'or métallique dans cet échantillon après le traitement thermique. Les résultats obtenus sont en accord avec l'XPS.

Le catalyseur Au/Al₂O₃ lavé à l'ammoniaque avant le traitement thermique présente les bandes attribuées à l'or oxydé et aux clusters d'or chargés ou neutres (**Figure 69**). La bande de l'or métallique n'est pas observée, ce qui est en accord avec la grande stabilité de cet échantillon par rapport à l'autoréduction. Après le traitement thermique, la bande attribuée à l'or métallique (550 nm) apparaît. Le fait que la bande à 212 nm persiste après le traitement thermique à 600°C indiquerait qu'il s'agit plutôt d'une bande correspondant à Au³⁺ et non à un état oxydé de l'or comme postulé¹⁷.

Ce résultat est en accord avec le profil TPR de cet échantillon qui indique la présence d'or non métallique après le traitement thermique. Les clusters sont présents même après la réduction sous hydrogène jusqu'à 400°C.

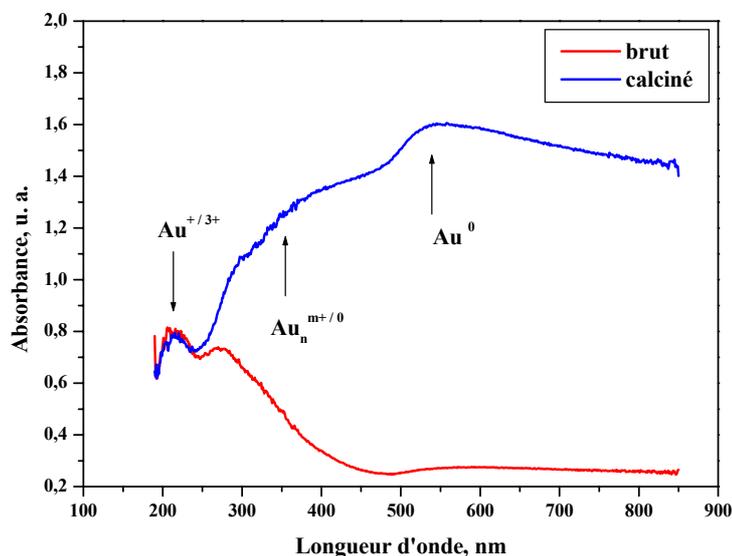


Figure 69. Spectres DR UV-VIS de l'Au/Al₂O₃ lavé à NH₃ avant (brut) et après le traitement thermique

La présence d'or négativement chargé n'a pas été mise en évidence, mais elle ne peut pas être exclue. Cependant la littérature ne donne pas d'indication sur l'existence de bandes attribuées à l'or négativement chargé.

En conclusion, le lavage à l'ammoniaque stabilise une partie de l'or à divers états d'oxydation. Les résultats de TPR, XPS et DR UV-VIS nous permettent de suggérer que les nanoparticules d'or inférieures à 2 nm possèdent des propriétés électroniques différentes probablement à cause de la domination des atomes aux arêtes et coins en basse coordination.

IV.7. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons montré que la quantité d'or déposé est atteinte dans le cas des catalyseurs supportés sur alumine et lavés à l'eau. Toutes les espèces sont adsorbées à la surface même si elles ne sont pas toutes greffées. Le lavage à l'ammoniaque de ces catalyseurs provoque une perte d'à peu près 30% d'or, ce qui indique que toutes les espèces non greffées sont éliminées de la surface en partant avec les eaux de lavage. Le différent mode de greffage sur la cérine qui favorise la formation d'espèces bidentées à la surface,

résulte en une déposition de l'or désiré même après lavage à l'ammoniaque. L'utilisation d'autres agents de lavage n'est pas appropriée car la stabilisation de l'or par l'ammoniaque est aussi une propriété nécessaire. La préparation des catalyseurs préparés par échange anionique est parfaitement reproductible. La méthode de préparation est convenable pour supporter de l'or sur tous les oxydes minéraux ayant un point isoélectrique entre 4-7 et non convenable pour les oxydes trop basiques (MgO) ou trop acides (SiO₂). La quantité d'or déposé dépend de la surface spécifique et du nombre des sites d'adsorption.

L'utilisation des techniques DRX et TEM nous a permis d'évaluer la taille des particules d'or. La dilution de la solution initiale de l'or provoque la diminution de la taille des particules à cause de la diminution du taux de chlore grâce à l'hydrolyse avancée. Le lavage à l'ammoniaque utilisé pour éliminer le chlore encourage la formation des nanoparticules d'or avec un diamètre moyen inférieur à 2 nm et un haut degré de dispersion ~ 70%.

Nous avons fait une étude de l'état d'oxydation de l'or en utilisant différentes techniques TPR, XPS et DR UV-VIS. Les catalyseurs lavés à l'eau montrent la présence seulement de l'or métallique et un phénomène d'autoréduction est observé. Le lavage à l'ammoniaque stabilise une partie de l'or en état d'oxydation différent. Les résultats de techniques utilisées nous permettent de suggérer que les nanoparticules d'or inférieures à 2 nm possèdent des propriétés électroniques différentes probablement à cause de la domination des atomes aux arêtes et coins en basse coordination.

Références bibliographiques :

- (1) G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, **1999**, *41*, 319.
- (2) L. Siller, M.R.C. Hunt, J.W. Brown, J.-C. Coquel, P. Rudolf, *Surface Science*, **2002**, *513*, 78.
- (3) Duval C., *Traité de Microanalyse Minérale qualitative et quantitative*, **1956**, 372.
- (4) Brunelle J. P., *Pure and Applied Chemistry*, **1978**, *50*, 1211.
- (5) L. Smart, E. Moore *Introduction à la chimie de solide*, Massons Paris, **1997**.
- (6) A. Schulz, M. Hargittai, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 3657.
- (7) P. Braunstein, R. J. H. Clark, *Journal of Chemical Society Dalton Transactions*, **1973**, *2*, 1845.
- (8) Haruta M., *CATTECH*, **2002**, *6*, 102-115.
- (9) Polisset M., *Thèse, Université Paris VI* **1990**.
- (10) D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catalysis Today*, **2002**, *72*, 51.
- (11) Andreeva D., *Gold Bulletin*, **2002**, *35*, 82.
- (12) A. M. Visco, F. Neri, G. Neri, A. Donato, C. Milone, S. Galvagno, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1999**, *1*, 2869.
- (13) C. Force, J.P. Belzunegui, J. Sanz, A. Martinez-Arias, J. Soria, *Journal of Catalysis*, **2001**, *197*, 192.
- (14) J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**, *5*, 172.
- (15) F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *Journal of Catalysis*, **1999**, *188*, 176.
- (16) A.N. Pestryakov, V.V. Lunin, A.N. Kharlanov, N. Bogdanchikova, I. V. Tuzovskaya, *European Physical Journal D*, **2003**, *24*, 307.
- (17) A.N. Pestryakov, V.V. Lunin, A.N. Kharlanov, D.I. Kochubey, N. Bogdanchikova, A.Yu. Stakheev, *Journal of Molecular Structure*, **2002**, *642*, 129.

Chapitre V

Réactivité catalytique

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats des tests catalytiques, c'est-à-dire, l'oxydation totale du monoxyde de carbone et des hydrocarbures légers (C_1-C_3), ainsi que la réduction catalytique sélective du monoxyde d'azote par le propène. Tous les catalyseurs ont été testés dans l'oxydation du CO. Le plus performant parmi ceux supportés sur alumine a été choisi pour les tests complémentaires dans l'oxydation totale des hydrocarbures en présence ou pas de CO. Nous avons mis au point une procédure de vieillissement de catalyseur consistant en un traitement thermique dans la gamme de températures comprises entre 600 et 800°C. Nous avons fait quelques essais pour la réduction catalytique sélective de NO par le propène dans un mélange pauvre. Une étude cinétique est menée et un mécanisme possible de l'oxydation de CO est proposé.

V.1. Oxydation du monoxyde de carbone

V.1.1. Conditions et appareillage

La réaction d'oxydation du CO est testée à pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe en quartz. La masse de catalyseur utilisée est de 50 mg diluée dans 150 mg de cordiérite. Le mélange gazeux contient 1,5% CO et 5% O₂ dilués dans l'hélium avec un débit total de 50 cm³.min⁻¹ avec une V.V.H. ~ 23 000 h⁻¹. Les quantités de CO entrant et de CO₂ formés sont analysées par des analyseurs infrarouges Rosemount (cf. annexe). Le test catalytique est répété plusieurs fois dans la gamme de températures comprises entre la température ambiante et 300°C, afin de mesurer la reproductibilité de l'expérience. Après le deuxième passage du catalyseur dans la réaction, l'activité est toujours la même, et dans tous les cas, nous avons choisi le deuxième passage pour évaluer la réactivité. La performance du catalyseur est représentée par sa température de demi conversion, c'est-à-dire la température à laquelle on obtient 50% de conversion de CO en CO₂ dite T₅₀.

V.1.2. Influence de la méthode de préparation

Comme nous avons précisé dans le Chapitre II, le choix de la méthode de préparation est très important ; pour les catalyseurs supportés sur alumine, il est même crucial. La méthode DP – CAR n'est pas reproductible pour ce support, et les catalyseurs préparés par IMP, DP - UR et SG présentent de grosses particules d'or. La conversion de CO en CO₂ en fonction de la température pour les catalyseurs supportés sur alumine obtenus par différentes méthodes de préparation est comparée avec l'activité du support seul (**Figure 70**). L'alumine elle-même n'est pas active dans l'oxydation totale du CO, une conversion de 35 % en CO₂ est obtenue à 300°C.

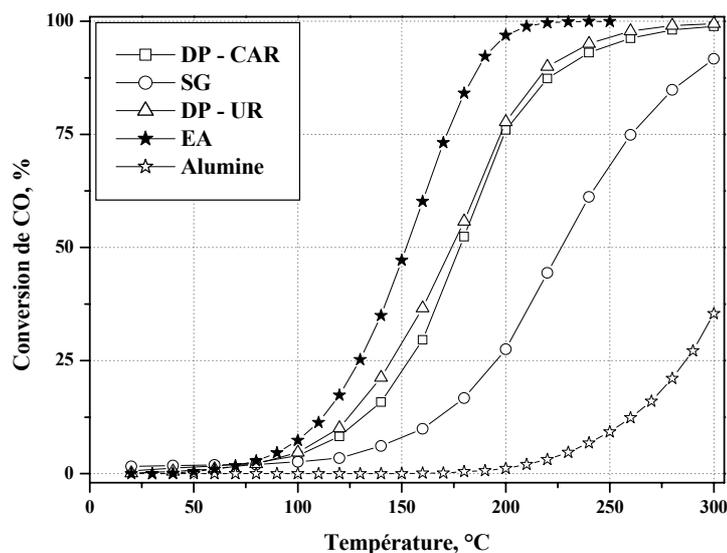


Figure 70. Conversion du CO sur les catalyseurs supportés sur alumine en fonction de la méthode de préparation.

Tous les catalyseurs ont à peu près le même pourcentage d'or déposé c'est-à-dire 2% sauf celui obtenu par DP – CAR qui ne contient que 0,53% en masse. Les catalyseurs obtenus par déposition - précipitation ont pratiquement la même T_{50} (**Tableau 28**). On voit que la perte d'activité résultant de la plus faible teneur en or dans l'échantillon DP-CAR est compensée par l'activité supérieure de particules d'or plus petites. Le catalyseur préparé par SG est beaucoup moins actif en raison d'une taille des particules élevée et de la possibilité d'enfouissement dans le support des sites actifs au cours de la préparation. Le catalyseur synthétisé par la nouvelle méthode d'échange anionique (EA) n'ayant subi aucun traitement avant la calcination (lavé à l'eau simplement) est prometteur. Il présente une T_{50} inférieure à celle du catalyseur DP – UR. Pour les catalyseurs ayant la même teneur en or, la diminution de la taille des particules abaisse la T_{50} . La taille des particules évaluée par DRX et MET dans le Chapitre II et le Chapitre III pour les catalyseurs supportés sur alumine montre la séquence:

$$EA \leq DP-UR \leq DP-CAR \ll SG < IMP$$

Cette tendance est retrouvée pour l'activité catalytique de ces échantillons.

Catalyseur	Méthode de préparation	T ₅₀ , °C
0.52% Au/Al ₂ O ₃	DP - CAR	177
2.03% Au/Al ₂ O ₃	DP - UR	173
1.87% Au/Al ₂ O ₃	SG	227
2% Au/Al ₂ O ₃	EA	152

Tableau 28. T₅₀ des catalyseurs supportés sur alumine en fonction de la méthode de préparation

De la nouvelle méthode de préparation (EA) résulte un catalyseur ayant une taille de particules plus petite et il est plus actif que les catalyseurs préparés par les méthodes conventionnelles. Ce catalyseur ne présente pas d'activité à température ambiante et une diminution supplémentaire de la taille des particules est nécessaire pour obtenir une activité sub-ambiante comme c'est le cas pour les catalyseurs supportés sur TiO₂.

Les résultats pour les catalyseurs supportés sur cérine en fonction de la méthode de préparation sont présentés sur la **Figure 71**.

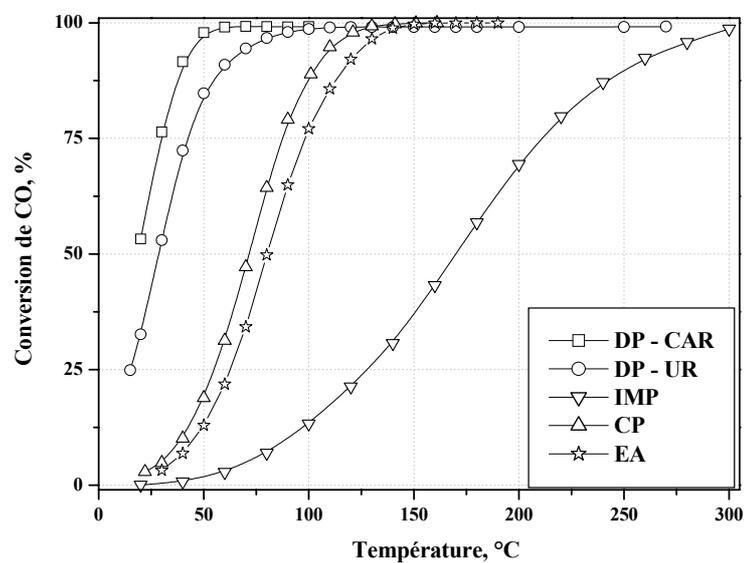


Figure 71. Conversion du CO sur les catalyseurs supportés sur cérine en fonction de la méthode de préparation.

Dans le cas de cérine utilisée comme support, la nouvelle méthode de préparation avec un simple lavage à l'eau ne présente pas d'avantage par rapport aux autres méthodes de préparation. On obtient la séquence suivante:



V.1.3. Influence de la concentration de la solution initiale d'or

La méthode de préparation que nous avons développée conduit à la maîtrise de la taille de particules par la dilution de la solution initiale de l'or. L'activité des catalyseurs supportés sur alumine, lavés à l'eau préparés à partir de différentes concentrations d'or dans la solution initiale est présentée sur la **Figure 72**.

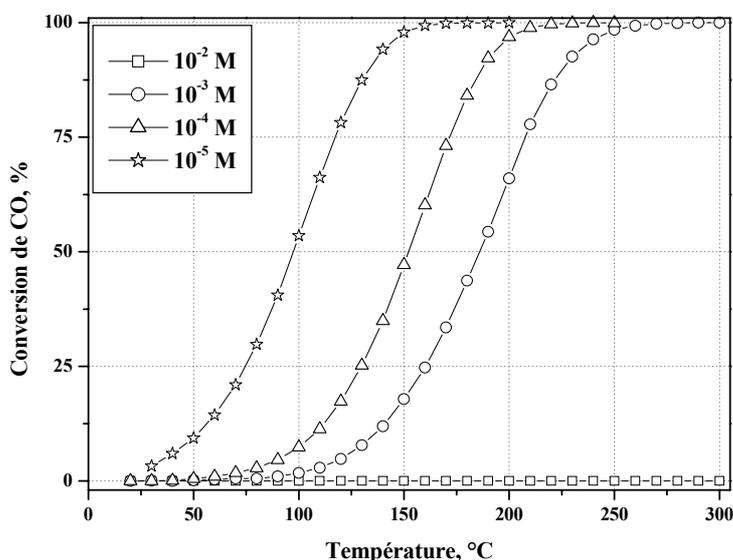


Figure 72. Conversion du CO avec les catalyseurs supportés sur alumine en fonction de la concentration d'or de la solution.

La réactivité catalytique pour les catalyseurs EA supportés sur alumine dépend fortement de la concentration initiale d'or dans la solution. Le catalyseur obtenu à partir de la solution la plus concentrée est complètement inactif dans cette gamme de températures en raison des grosses particules obtenues et observées par MET et de la quantité importante de chlore restant. Il est bien connu que le chlore est un poison pour les réactions d'oxydation¹. La dilution de la solution de départ provoque un déplacement des courbes d'activité vers les températures plus basses. Nous avons montré que le haut degré d'hydrolyse dans la solution la

plus diluée provoquait une diminution de la quantité de chlore attaché au support, ce qui diminuait la possibilité de frittage des particules en réduisant la mobilité des espèces au cours du traitement thermique. De la dilution de la solution initiale d'or résulte une diminution de la taille des particules d'or, mise en évidence par DRX et MET (cf. Chapitre IV) et une diminution de la T_{50} (**Tableau 29**) d'à peu près 90°C .

Concentration de la solution initiale d'or	T_{50} , $^{\circ}\text{C}$	Taille de particules, nm (MET)	Taux de chlore
10^{-2}M	> 300	-	0,84 %
10^{-3}M	186	11,7	0.76 %
10^{-4}M	152	16	0.33 %
10^{-5}M	98	8,6	286 ppm

Tableau 29. T_{50} des catalyseurs supportés sur alumine en fonction de la dilution de la solution initiale d'or

L'activité des catalyseurs supportés sur cérine ne paraît pas dépendre de la concentration initiale d'or dans la solution (**Figure 73**). Aucun changement d'activité n'est observé ($T_{50} = 90\%$). Par ailleurs, aucun changement de la taille de particules en fonction de la dilution n'est observé, ce qui est, à nouveau, une preuve du mécanisme de greffage différent sur les deux supports (cf. Chapitre III : Mécanisme du greffage).

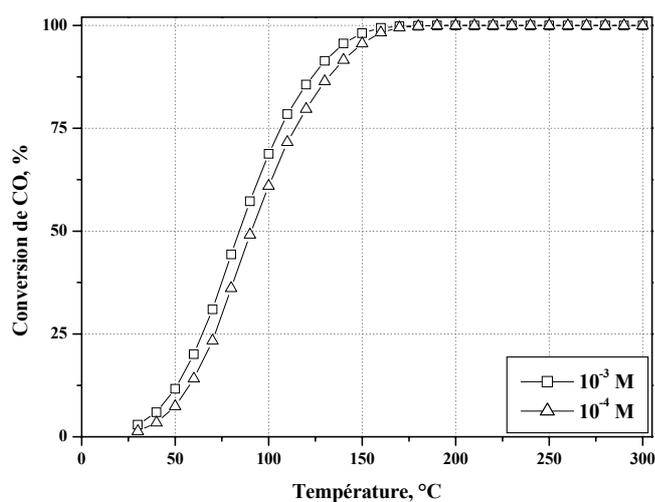


Figure 73. Conversion de CO pour des catalyseurs supportés sur cérine en fonction de la concentration d'or de départ.

Les catalyseurs supportés sur cérine sont plus actifs que ceux supportés sur alumine, ce qui suppose un mécanisme différent de la réaction d'oxydation de CO. Le classement de la cérine comme un support « actif » ayant une propriété de stocker l'oxygène ² fait penser au mécanisme du type Mars van Krevelen où l'oxygène de réseau cristallin intervient.

La concentration d'or de départ 10^{-4} M est choisie pour tous les tests ultérieurs afin d'éviter la perte d'or et de faciliter la préparation.

V.1.4. Effet du chlore résiduel, lavage avant et après calcination

Nous avons déjà montré que l'élimination du chlore est absolument nécessaire pour avoir une taille des particules d'or très petite. Le lavage à l'ammoniaque empêche la croissance des particules au cours du traitement thermique et donne des nanoparticules d'or fortement ancrées sur le support. Le lavage à l'ammoniaque du catalyseur lavé à l'eau après le traitement thermique élimine le chlore déposé sur le support. Ce chlore est libéré au cours du séchage comme nous l'avons supposé dans le chapitre précédent par le modèle de croissance des particules. La réactivité des catalyseurs préparés par échange anionique et lavés à l'ammoniaque est comparée à celle du même catalyseur lavé à l'eau. Le lavage à l'ammoniaque avant la calcination diminue sensiblement la T_{50} pour les catalyseurs supportés sur alumine (**Figure 74**). L'activité dépend de la concentration de l'agent de lavage.

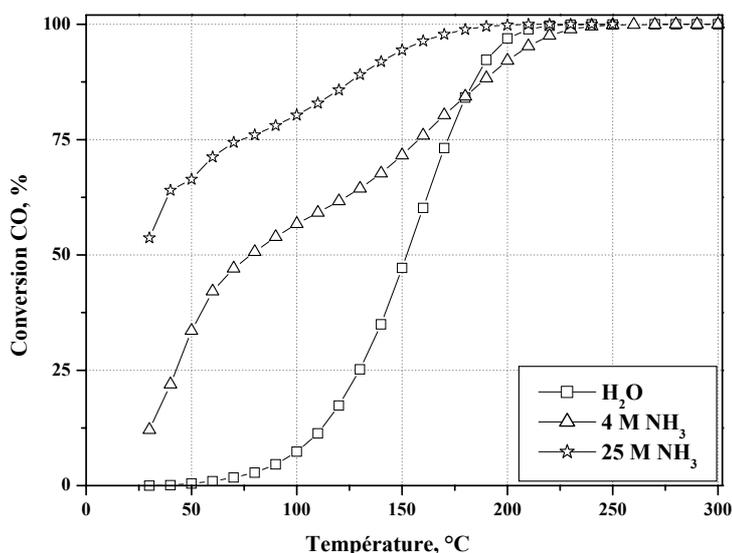


Figure 74. Conversion du CO de catalyseurs supportés sur alumine lavés avant la calcination à l'ammoniaque.

Le traitement ammoniacal permet une diminution de la T_{50} de 152 à 78 °C pour le catalyseur lavé avec NH_3 4M et une activité à température sub-ambiante pour le catalyseur lavé avec NH_3 25 M.

La différence dans la taille des particules d'or pour les deux échantillons lavés à NH_3 n'est pas très importante (2,4 nm pour l'échantillon 4M et 1,9 nm pour l'échantillon 25M). Il apparaît que la différence dans la taille des particules ne peut pas, à elle seule, rendre compte, de la différence de réactivité. Une différence dans la répartition et la stabilisation des sites actifs ainsi que de la morphologie des particules doit être envisagée.

Le même effet de lavage est observé pour les catalyseurs supportés sur cérine (*Figure 75*).

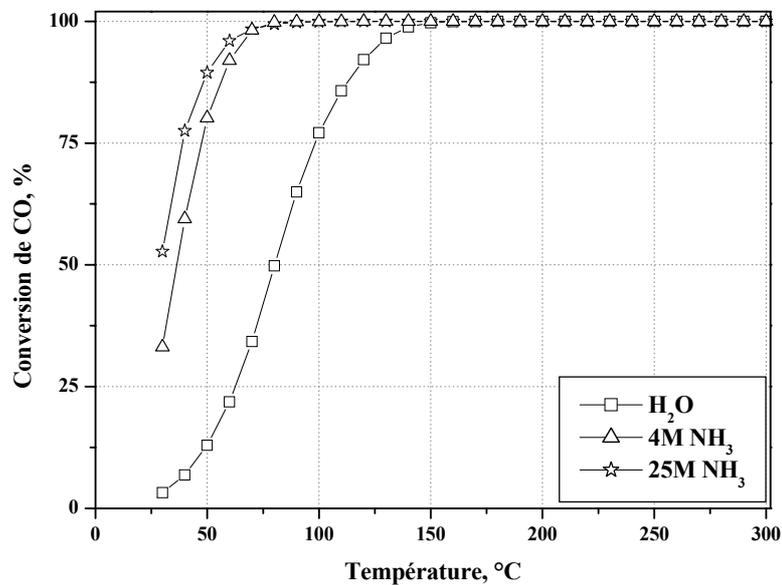


Figure 75. Conversion du CO de catalyseurs supportés sur cérine lavés avant la calcination à l'ammoniaque.

La T_{50} diminue de 80 à 35°C pour le catalyseur sur cérine lavé à NH_3 4M et en dessous de la température ambiante pour le catalyseur lavé à NH_3 25 M. La différence n'est pas aussi marquée que pour les catalyseurs supportés sur alumine. Cela n'est pas surprenant si l'on considère le mode de greffage sur la cérine pour lequel une bonne dispersion du métal est obtenue même sans lavage.

L'utilisation d'un lavage avant le traitement thermique empêche le frittage des particules en éliminant le chlore qui facilite la mobilité des espèces à la surface par formation

des ponts Au-Cl-Au. Pour éliminer le chlore résiduel qui peut rester à la surface du catalyseur lavé à l'eau un lavage supplémentaire après le traitement thermique est réalisé. Les résultats pour les catalyseurs supportés sur alumine sont présentés **Figure 76**.

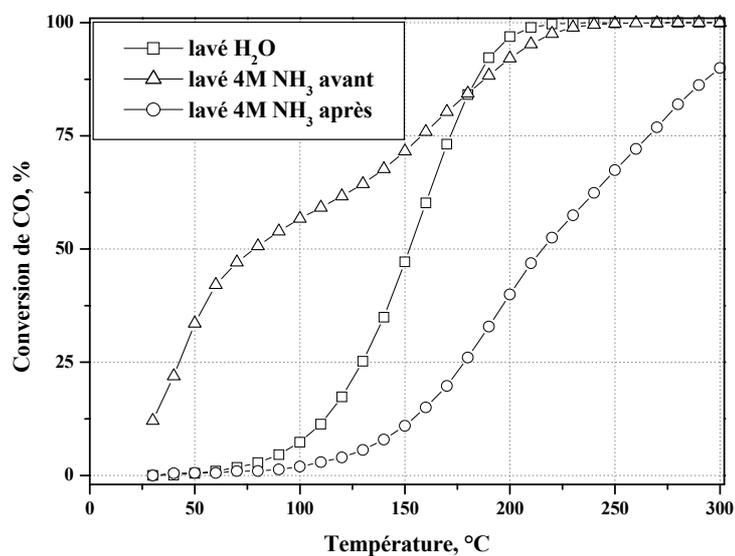


Figure 76. Conversion du CO de catalyseurs supportés sur alumine lavés avant ou après le traitement thermique à l'ammoniaque 4M pendant une heure.

L'échantillon lavé à l'eau, calciné à 300°C puis lavé à l'ammoniaque et traité perd son activité et la T_{50} augmente de 152°C à 215°C. Le pourcentage d'or étant identique et la taille ne variant plus, ce phénomène de désactivation pourrait être attribué au changement de la texture de l'alumine dans un milieu fortement basique et le recouvrement probable des sites actifs par le support.

Le comportement des catalyseurs supportés sur cérine est différent (**Figure 77**).

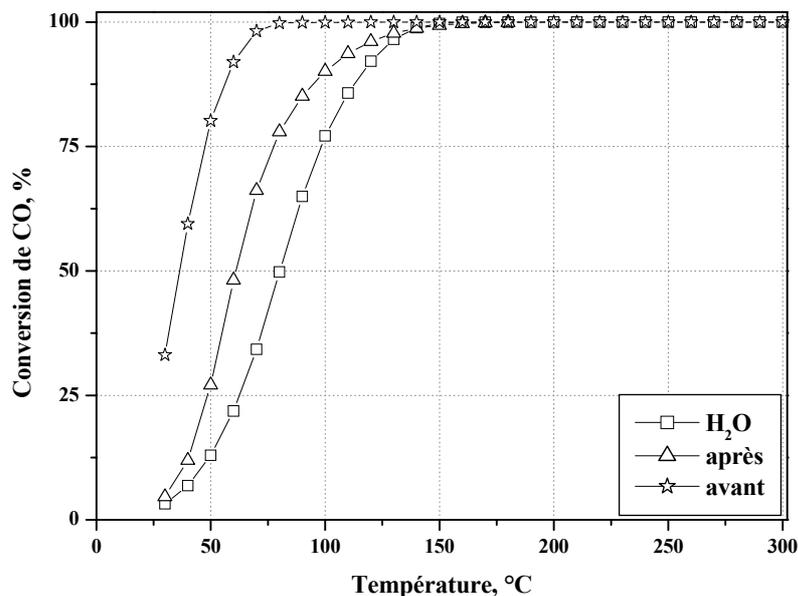


Figure 77. Conversion du CO de catalyseurs supportés sur cérine lavés avant ou après le traitement thermique à l'ammoniaque 4M pendant une heure.

Il y a une petite activation du catalyseur lavé après le traitement thermique, la T_{50} diminue de 80 à 60°C. L'élimination du chlore active le catalyseur, néanmoins ce catalyseur n'est pas aussi actif que le catalyseur lavé avant calcination. Le lavage à l'ammoniaque avant calcination conduit à une amélioration de la dispersion du métal sur le support. Dans ce cas, le lavage après calcination, censé éliminer le chlore restant sur le support est effectif puisqu'il y a une légère amélioration de l'activité, suggérant un empoisonnement des sites actifs par le chlore mobile lors de la réaction.¹

Nous avons testé les catalyseurs supportés sur alumine lavés avec NH_3 4M à des temps différents de lavage. Nous avons trouvé un temps de lavage optimal ne dépassant pas une heure (cf. Chapitre IV). L'influence du temps de lavage sur l'activité catalytique est présentée sur la **Figure 78**.

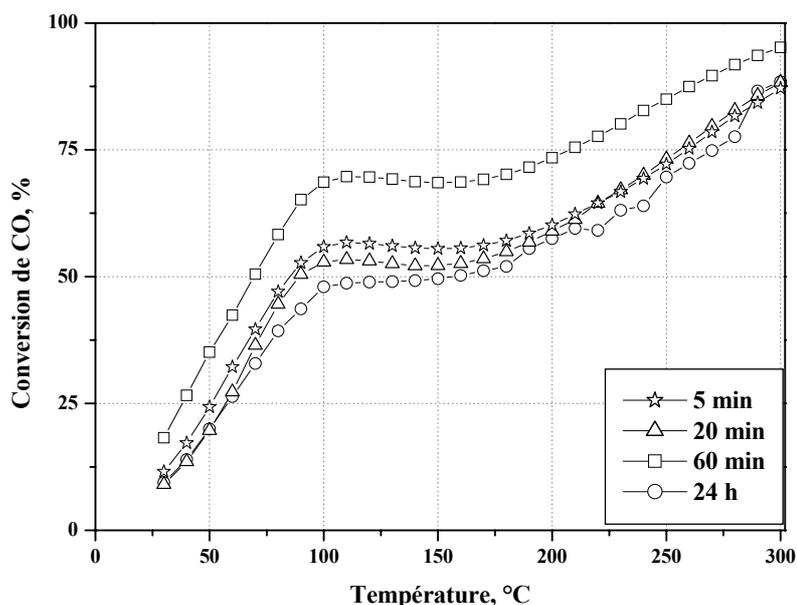


Figure 78. Conversion de CO sur les catalyseurs supportés sur alumine en fonction du temps de lavage à l'ammoniaque 4M.

Le catalyseur lavé une heure est le plus actif. La plus haute T_{50} pour les catalyseurs lavés 5 et 20 min montre que le temps de lavage est insuffisant pour enlever le chlore restant à la surface. Le catalyseur lavé 24 h est moins actif en raison de la taille des particules d'or supérieure observée par MET.

Le lavage à l'ammoniaque provoque une diminution significative de la T_{50} pour tous les catalyseurs, plus marquée pour les catalyseurs supportés sur alumine. Pour ces catalyseurs, on observe une différence dans l'allure de courbe de conversion. En effet, on voit un palier d'activité entre 100 et 150°C puis une reprise de conversion au-delà de 150°C. Ce palier peut être attribué à la désactivation temporaire des sites actifs par formation des espèces carbonatées. Cette formation a été observée par IR (non montrée). Quand la température, augmente, la concentration des ces espèces diminue, signifiant leur décomposition et une accessibilité des sites aux réactifs restaurée.

V.1.5. Effet du support

Les catalyseurs préparés par échange anionique et supportés sur titane et zircon ont également été testés pour la réaction d'oxydation de CO. Afin de pouvoir comparer, nous avons exprimé l'activité par la vitesse (r) de la réaction en $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}\cdot\text{Au}^{-1}$ à 100°C pour les

catalyseurs lavés à l'eau, à 75°C pour les catalyseurs lavés à NH₃ 4M et à 50°C pour les catalyseurs lavés à NH₃ 25M. Ces résultats sont présentés dans le **Tableau 30**.

Catalyseur	Lavage	r, mol CO.min ⁻¹ .g.Au ⁻¹
2% Au /Al ₂ O ₃	H ₂ O	2,58.10 ⁶
1.97% Au /CeO ₂	H ₂ O	1,5.10 ⁷
1.53% Au /TiO ₂	H ₂ O	9,96.10 ⁶
1.63% Au /ZrO ₂	H ₂ O	4,65.10 ⁶
1.35% Au / Al ₂ O ₃	4M NH ₃	6,43.10 ⁶
1.93% Au /CeO ₂	4M NH ₃	1,87.10 ⁷
1.19% Au /TiO ₂	4M NH ₃	1,08.10 ⁷
1.56% Au /ZrO ₂	4M NH ₃	3,75.10 ⁶
1.37 % Au / Al ₂ O ₃	25M NH ₃	8,96.10 ⁶
1.95 % Au /CeO ₂	25M NH ₃	1,72.10 ⁷
1.50% Au /TiO ₂	25M NH ₃	7,13.10 ⁶
1.34% Au /ZrO ₂	25M NH ₃	9,83.10 ⁶

Tableau 30. Vitesse de la réaction pour les catalyseurs préparés par échange anionique en fonction du support et de l'agent de lavage.

Quelque soit le lavage, la cérine est plus active, peut être en raison de sa capacité à stocker de l'oxygène comme cela a été proposé par Schubert et coll.² De même, on voit que les supports réductibles conduisent majoritairement à des catalyseurs plus actifs. Cela suggère une participation de leur oxygène dans le mécanisme de réaction de CO. Cependant les catalyseurs supportés sur alumine montrent une activité du même ordre de grandeur, voire supérieure à celles de certains supports réductibles, comme c'est le cas du lavage 4M NH₃ ou le support alumine donne un catalyseur plus actif que sur ZrO₂ ou du lavage 25M NH₃ ou l'activité du catalyseur sur alumine se révèle supérieure à celui supporté sur TiO₂. Ceci présente un avantage certain en vue d'une application industrielle automobile, non seulement du point de vue du coût mais aussi de la stabilité thermique.

Nous avons décidé de suivre sa stabilité lors du temps de stockage.

V.1.6. Stabilité des catalyseurs lors du stockage

Le stockage d'un catalyseur à l'or dans un pilulier sous condition ambiante (lumière, air) provoque des modifications d'activité³. Nous avons décidé d'étudier la stabilité en fonction du temps de stockage afin de trouver les procédures de réactivation. Les catalyseurs supportés sur alumine perdent un peu de leur activité après un an de stockage (**Figure 79**).

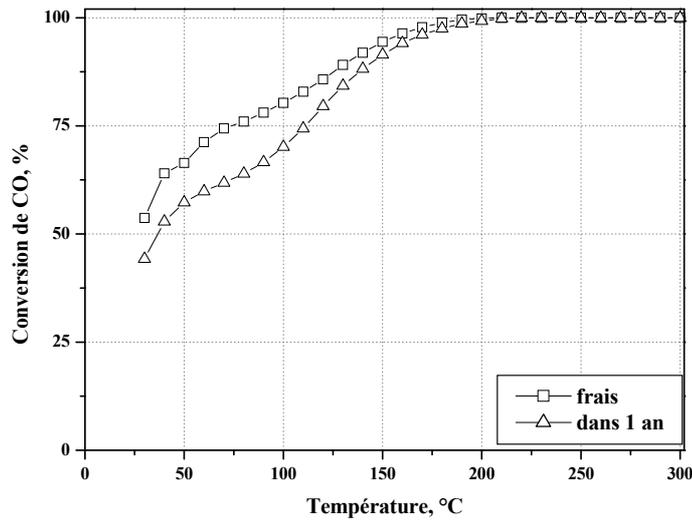


Figure 79. Conversion de CO sur les catalyseurs supportés sur alumine en fonction du temps de stockage.

Une perte d'activité non significative est observée à basse température. La procédure de réactivation des catalyseurs a pour but de libérer la surface de l'eau physisorbée ou des carbonates qui peuvent être formés lors du stockage sous air. Le catalyseur est traité à 300°C pendant 4 heures sous 5% H₂ et 5% H₂O dans hélium. Aucune réactivation n'est observée. Cela veut dire que la perte de l'activité, faible néanmoins à basse température, est irréversible.

Une désactivation plus sévère est obtenue pour les catalyseurs supportés sur cérine (**Figure 80**). Par contre le catalyseur retrouve presque la même activité après le traitement de réactivation sous H₂.

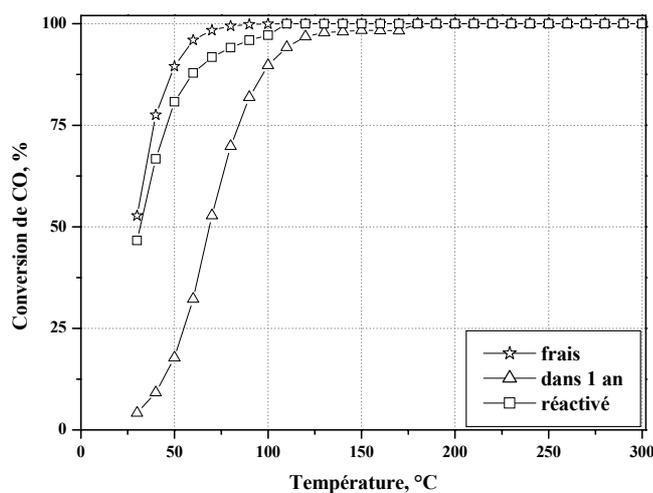


Figure 80. Conversion de CO sur les catalyseurs supportés sur cériine en fonction du temps de stockage et réactivation.

La désactivation des catalyseurs supportés sur cériine est due à la formation des carbonates de surface, un phénomène bien connu pour les supports basiques⁴.

V.1.7. Effet du précurseur d'or

Les catalyseurs préparés par EA à partir de NaAuCl_4 et NaAuBr_4 comme précurseurs d'or ont été également testés dans l'oxydation de CO. Les résultats pour les catalyseurs lavés à l'eau sont présentés sur la **Figure 81**.

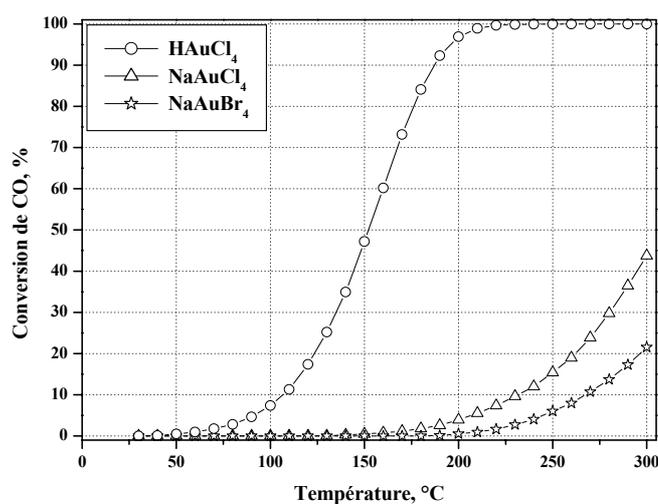


Figure 81. Conversion de CO sur les catalyseurs supportés sur alumine et lavés à l'eau en fonction du précurseur d'or.

Le changement du précurseur d'or donne des catalyseurs peu actifs en oxydation. Comme nous l'avons déjà discuté, l'utilisation de NaAuCl_4 n'influence pas beaucoup la teneur en or obtenue, donc une plus grande taille des particules peut être responsable de cette faible activité. Plusieurs auteurs ont rapporté le rôle de Na^+ sur la croissance des particules d'or⁵. Le catalyseur obtenu à partir de NaAuBr_4 montre une perte d'or plus importante au cours de la préparation que nous avons attribuée à un mécanisme différent d'adsorption des complexes $[\text{AuBr}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$. Comme la cinétique d'adsorption de ces complexes est très lente, la formation des espèces mono ou bidentées à la surface est peu probable. La déposition de l'or se fait probablement par une simple adsorption qui conduit à la formation de grosses cristallites d'or, donnant une activité faible en oxydation de CO. Le lavage à l'ammoniaque de ces échantillons change énormément le comportement des catalyseurs (**Figure 82**).

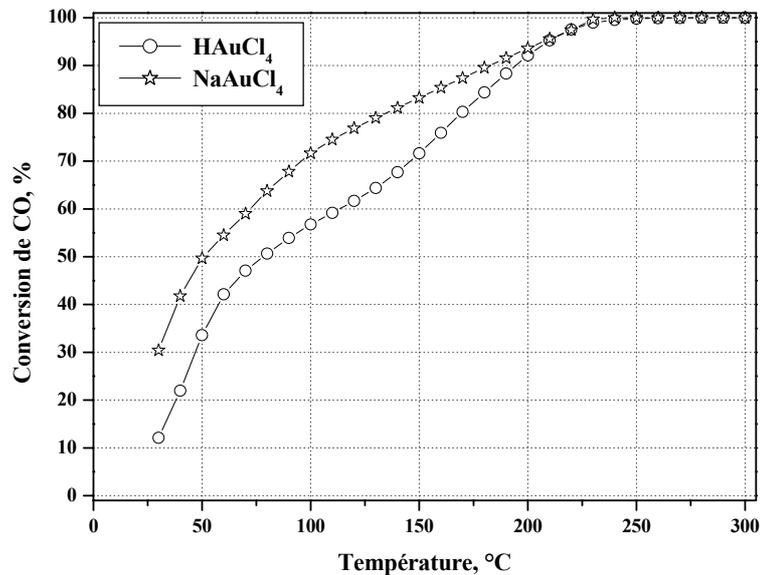


Figure 82. Conversion de CO sur les catalyseurs supportés sur alumine et lavés à l'ammoniaque 4M en fonction du précurseur d'or.

Le lavage à l'ammoniaque de l'échantillon obtenu à partir de NaAuCl_4 diminue sa T_{50} d'environ 30°C par rapport au catalyseur obtenu à partir de HAuCl_4 . Si on suppose que la taille des particules est identique, une activation par les ions Na^+ peut être suggérée.

V.1.8. Influence de la teneur en or

L'influence de la teneur en or pour les catalyseurs supportés sur alumine et lavés avec NH_3 4M sur l'activité catalytique est présentée sur la **Figure 83**.

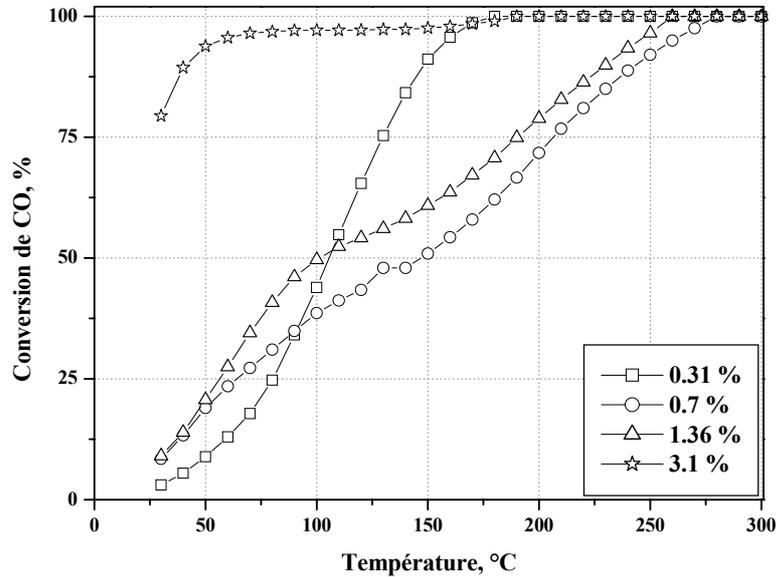


Figure 83. Conversion de CO sur les catalyseurs supportés sur alumine en fonction de la teneur en or en pourcentage massique.

En général, la probabilité de frittage augmente avec la teneur en métal. Cela n'est pas le cas pour nos catalyseurs comme nous l'avons vu par MET. Le catalyseur contenant 3.1% d'or a des particules de taille inférieure au catalyseur ayant une teneur en or de 1.36 % - 1.9 au lieu de 2.4 nm. Le changement de la taille des particules d'or et l'augmentation du nombre des sites actifs à la surface doivent être pris en compte pour expliquer les différences dans la T_{50} . Ce catalyseur est le meilleur catalyseur synthétisé avec une conversion en CO de 80 % à 25°C et une T_{50} sub-ambiante. Nous avons produit un catalyseur supporté sur alumine ayant une activité supérieure aux catalyseurs supportés sur alumine rapportés dans la littérature⁶⁻¹⁰.

V.1.9. Comportement des catalyseurs sous flux à température ambiante

Pour pouvoir proposer un mécanisme, une étude de comportement des catalyseurs en isotherme à température ambiante sous flux a été faite. Au début de chaque test catalytique, avant de monter en température, les catalyseurs sont testés à température ambiante pendant une heure. Les catalyseurs supportés sur céline sont stables et aucun changement de l'activité

n'est observé (**Figure 84**). Aucune modification des sites actifs due à la réduction ne peut être suggérée.

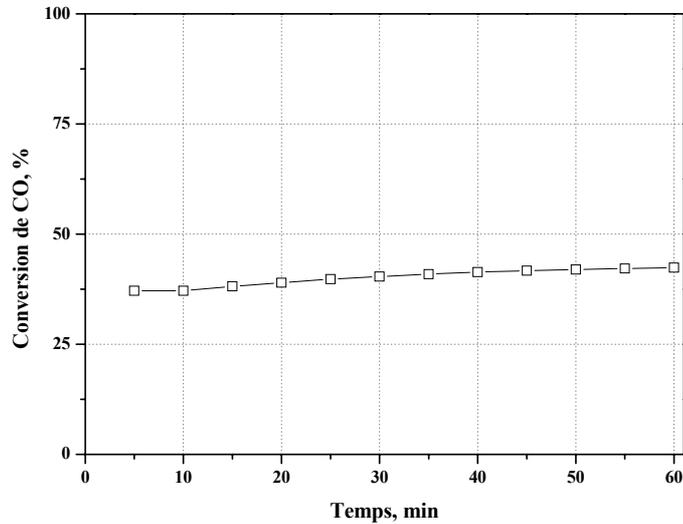


Figure 84. Conversion de CO sur les catalyseurs supportés sur cériine à température ambiante (lavé NH_3 25M) en fonction du temps.

Par contre, les catalyseurs supportés sur alumine s'activent sous flux (**Figure 85**) et nous avons décidé d'effectuer une réduction en température programmée sous CO en absence d'oxygène (**Figure 86**).

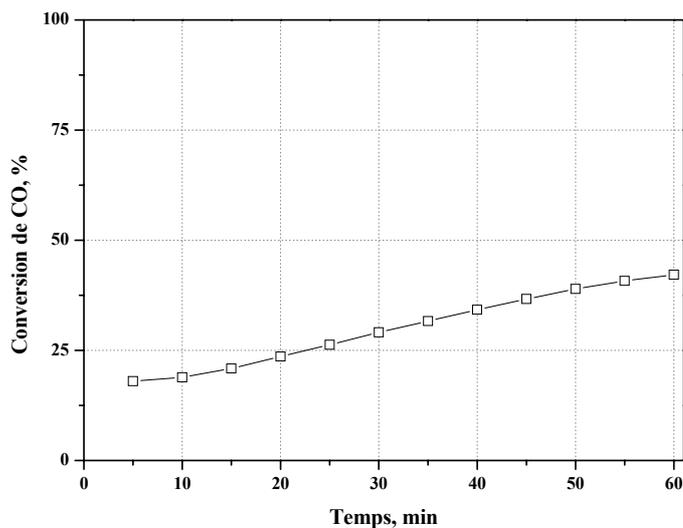


Figure 85. Conversion de CO sur les catalyseurs supportés sur alumine à température ambiante (lavé NH_3 25M) en fonction du temps.

On observe une consommation de CO dans la gamme de températures comprises entre 25°C et 130°C avec maximum de consommation à 34°C.

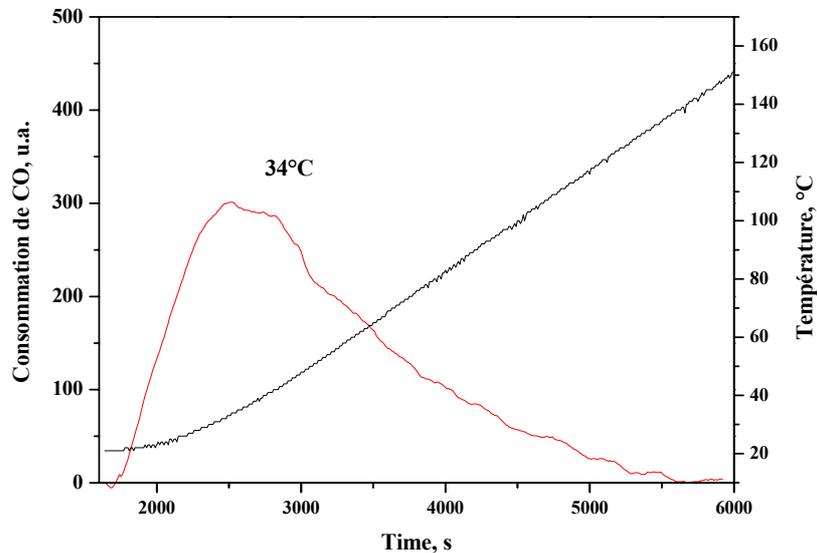


Figure 86. TPR sous CO sur le catalyseur supporté sur alumine (lavé 25M NH₃)

En considérant les résultats obtenus par DR UV-VIS qui montrent la présence de clusters d'or positivement chargés dans le catalyseur, une réduction de ces sites semble probable. L'activation du catalyseur au cours de la réaction peut être due à la réduction de sites oxydés en or métallique. Une différence dans le mécanisme d'oxydation sur les catalyseurs supportés sur cériine et sur alumine peut être supposée. Les catalyseurs supportés sur cériine gardent l'or oxydé trouvé par XPS (cf. Chapitre IV) alors que les catalyseurs supportés sur alumine perdent l'or oxydé au cours de la réaction. Différents sites actifs doivent être considérés. L'existence de sites en coordination basse aux coins et aux arêtes (clusters neutres) ou les sites d'or négativement chargés (cf. Chapitre IV) ne doit pas être influencée par la réduction possible sous flux.

Nous avons décidé de faire une approche simple de la cinétique sur le catalyseur le plus actif supporté sur alumine afin d'avoir une idée du mécanisme d'oxydation du CO.

V.1.10. Cinétique et mécanismes proposés

Le but de l'étude cinétique est d'établir une équation de vitesse en fonction de différents paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation (E_a) ou les ordres partiels par rapport aux pressions des réactifs (P_{CO} et P_{O_2}) de type :

$$r = A. \exp [-E_a/RT]. P_{CO}^\alpha. P_{O_2}^\beta$$

E_a – énergie d'activation apparente

α et β - ordres partiels apparents en CO et O₂

Dans ce but, nous avons étudié séparément l'effet de la variation d'un paramètre expérimental (température, pression d'un réactif) sur la vitesse de réaction (r).

Cette étude a été menée à températures comprises entre 40 et 120°C suivant les conditions définies dans le protocole suivant :

Protocole :

- masse de catalyseur 0.036 g dilués dans la cordiérite pour avoir une masse de 0.2000g
- Débit total des gaz 100 cm³/min, VSH ~ 53 000 h⁻¹
- P_{co} initiale variant entre 5.7 et 13.1 Torr à P_{o₂} constante variant entre 22.8 et 33.6 Torr
- P_{o₂} initiale variant entre 22.8 et 33.6 Torr à P_{co} constante variant entre 5.7 et 13.1 Torr

L'étude cinétique est conduite à conversions de CO basses (<20%) pour s'affranchir des phénomènes de diffusion.

L'évolution de la vitesse r ($r = \text{mol CO conv. h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) en fonction de la pression partielle de CO à pression d'oxygène constante (83.6 Torr) (**Tableau 31**) ou en fonction de la pression partielle d'oxygène à pression de CO constante (11.4 Torr) (**Tableau 32**) nous permet de calculer l'ordre partiel par rapport aux réactifs à chaque température donnée (**Figure 87, 88**).

r (mol CO conv.h⁻¹.g_{cat}⁻¹)					
P_{co} (Torr)	40°C	60°C	80°C	100°C	120°C
5,7	1,16.10 ⁻⁴	2,35.10 ⁻³	3,4.10 ⁻³	4,05.10 ⁻³	4,5.10 ⁻³
7,6	3.10 ⁻⁴	1,82.10 ⁻³	2,8.10 ⁻³	3,42.10 ⁻³	3,92.10 ⁻³
9,5	4,73.10 ⁻⁴	1,55.10 ⁻³	2,4.10 ⁻³	2,95.10 ⁻³	3,42.10 ⁻³
11,4	6,05.10 ⁻⁴	1,45.10 ⁻³	2,25.10 ⁻³	2,72.10 ⁻³	3,15.10 ⁻³
13,1	7,28.10 ⁻⁴	1,17.10 ⁻³	1,77.10 ⁻³	2,22.10 ⁻³	2,65.10 ⁻³

Tableau 31. Evolution de la vitesse en fonction de la pression partielle de CO à pression d'oxygène constante (83.6 Torr)

$r \text{ (mol CO conv.h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1})$					
P_{O_2} (Torr)	40°C	60°C	80°C	100°C	120°C
22,8	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$
38	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$3,11 \cdot 10^{-4}$	$3,51 \cdot 10^{-4}$	$3,78 \cdot 10^{-4}$
53,2	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$2,49 \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-4}$	$3,95 \cdot 10^{-4}$
68,4	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$3,68 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
83,6	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$3,01 \cdot 10^{-4}$	$3,51 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$

Tableau 32. Evolution de la vitesse en fonction de la pression partielle de O₂ à pression constante de CO (11.4).

La pente des courbes Ln P_{co} versus Ln r obtenues donne l'ordre partiel de la réaction par rapport à CO (**Tableau 33**) à chaque température donnée.

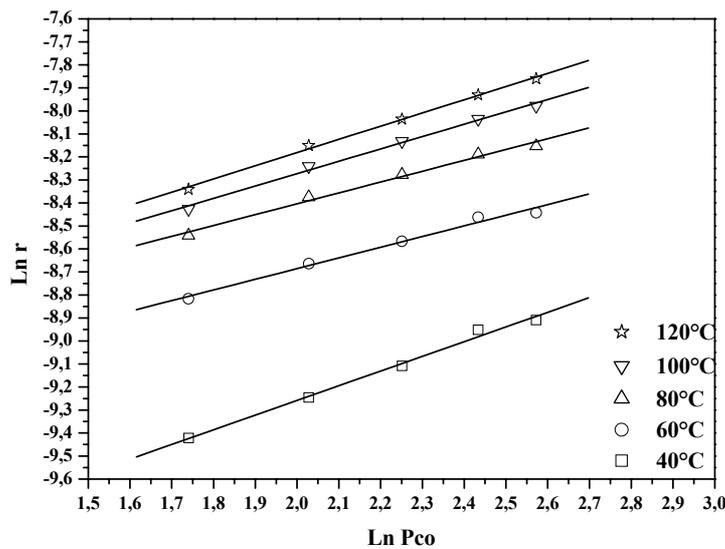


Figure 87. Ordre partiel par rapport à CO, pression partielle de l'oxygène constante (83.6 Torr)

T°C	Ordre/CO
40	0,6
60	0,5
80	0,5
100	0,5
120	0,6

Tableau 33. Ordre partiel par rapport à CO à chaque température.

Un ordre positif proche de 0,5 pour CO, et un ordre d'environ zéro par rapport à l'oxygène sont trouvés (*Tableau 34*).

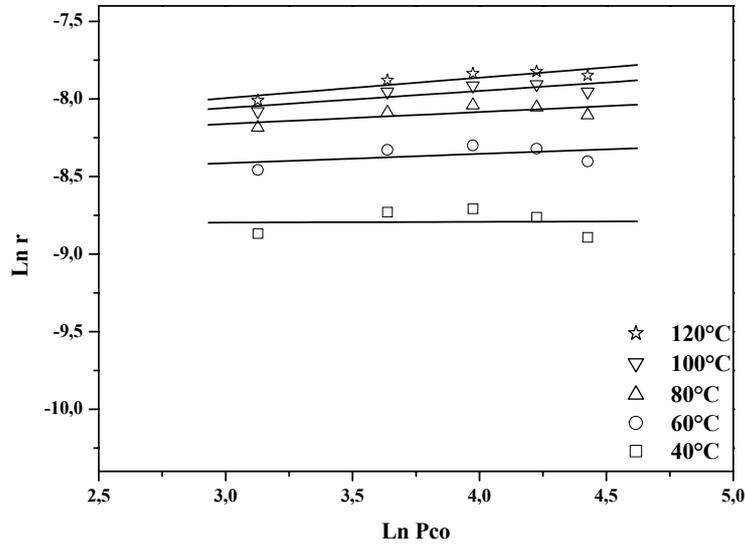


Figure 88. Ordre partiel par rapport à O₂, pression partielle de CO constante (11.4 Torr)

T°C	Ordre/O ₂
40	0
60	0
80	0,1
100	0,1
120	0,1

Tableau 34. Ordre partiel par rapport à O₂ à chaque température donnée.

Un ordre zéro, suggère que la vitesse est indépendante de la pression partielle d'oxygène et une couverture de la surface par l'oxygène. L'ordre par rapport à l'oxygène ne varie pas avec la température et est indépendant de la pression de CO, les variations restent dans les limites expérimentales. Cet ordre est vraisemblablement un ordre cinétique vrai traduisant le fait que la vitesse de réaction est proportionnelle au nombre de collisions des molécules gazeuses de CO sur la surface. De même, l'ordre par rapport à CO ne varie pas avec la pression partielle de O₂ et est indépendant de la température. Cet ordre positif suggère que CO n'est pas fortement adsorbé sur les sites métalliques. De nos résultats, nous pouvons déduire une adsorption forte et l'activation de l'oxygène sur les sites actifs et une réaction avec du CO sur ces mêmes sites.

L'énergie d'activation pour ce catalyseur est calculée en fonction de la vitesse de réaction de la température (*Figure 89*).

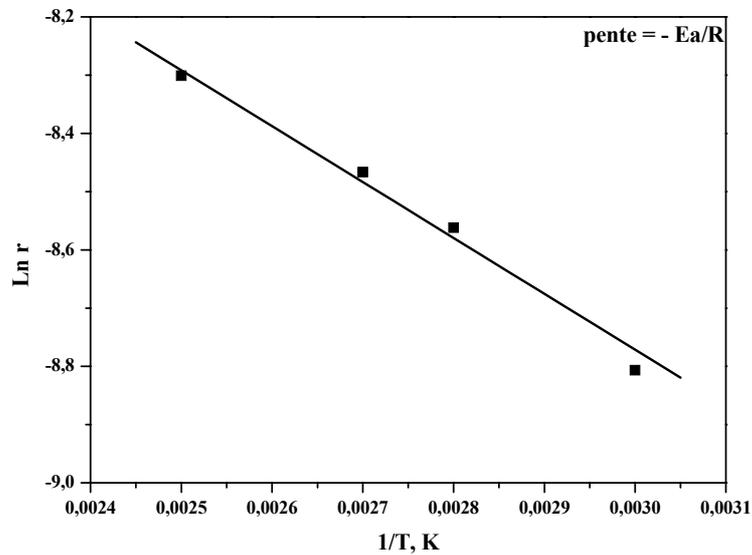


Figure 89. Détermination de l'énergie d'activation (Arrhenius plot), $P_{CO}=5,7$ Torr, $P_{O_2}=83,6$ Torr

L'énergie d'activation pour le catalyseur 1.36% Au/Al₂O₃ lavé à l'ammoniaque 25M déterminée est de 3,6 kcal/mol. Une énergie d'activation légèrement plus haute a été rapportée par Xu et coll.⁹ pour le catalyseur 1% Al₂O₃ traité avec ammoniaque.

V.1.11. Effet du vieillissement du catalyseur.

Nous avons mis au point deux procédures de vieillissement de catalyseur afin d'étudier la résistance au frittage. Seul le catalyseur le plus actif pour l'oxydation de CO (1.36% Au/Al₂O₃ lavé NH₃ 25M) a été traité. Les procédures suivantes sont employées :

Procédure I : vieillissement à sec

Le catalyseur est traité sous air sec à 600, 700 ou 800°C pendant 12 heures

Procédure II : vieillissement sous eau

Le catalyseur est traité sous air humide (5% H₂O) à 600°C pendant 12 heures

Les tests catalytiques des catalyseurs vieillis sont présentés *Figure 90*.

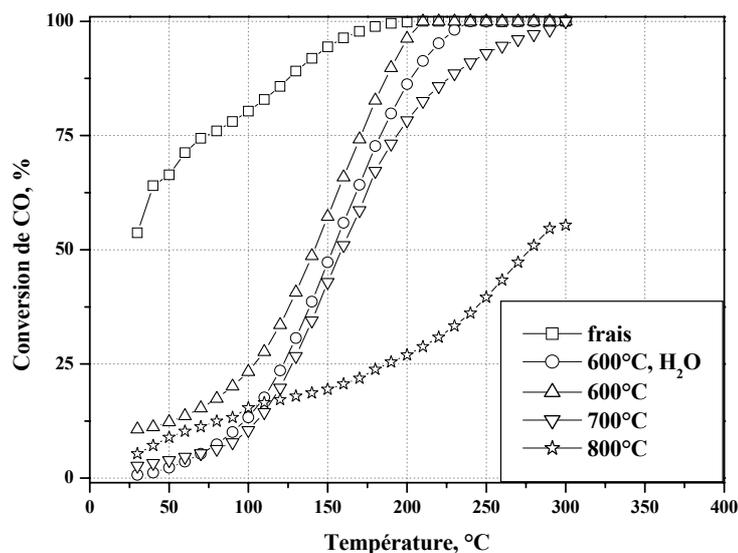


Figure 90. Conversion de CO sur les catalyseurs ayant un vieillissement

Les catalyseurs vieillis à 600°C sous air sec ou humide perdent complètement leur activité à température ambiante et une augmentation de la T_{50} de 25° à 140 et à 153°C respectivement est observée. La T_{100} n'est pas influencée de la même façon, les catalyseurs traités à 600°C sous air sec ou humide perdent 10° et 30°C respectivement par rapport à la T_{100} du catalyseur frais. Le catalyseur traité à 700°C subit de nouveau une petite désactivation avec une T_{50} de 160° et une T_{100} plus élevée de 290°C. Le catalyseur traité à 800°C est bien moins actif probablement à cause du frittage des particules d'or et de la phase transition de la γ alumine en θ à cette température. Les catalyseurs traités à 600°C sont caractérisés par MET afin de déterminer les changements de la taille des particules après le traitement thermique. Les distributions de taille pour les catalyseurs frais et vieillis sont présentées **Figure 91**.

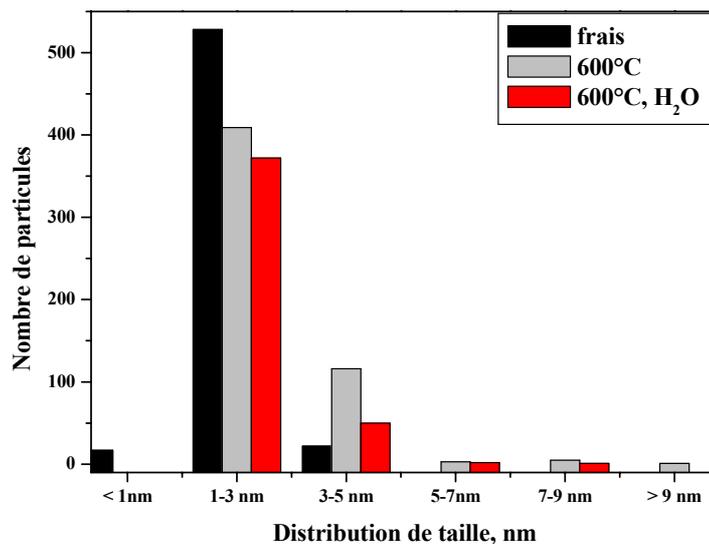


Figure 91. Distribution de taille des particules avant et après le vieillissement.

Le traitement du catalyseur à 600°C à sec provoque une légère augmentation de la taille des particules d'or de 1.9 nm (nombre de particules mesurées 567) en diamètre moyen, à 2.6 nm (particules mesurées 534). Les particules inférieures à 1 nm ne sont plus observables et des particules supérieures à 9 nm sont présentes. Un vieillissement humide provoque une légère augmentation de la taille moyenne de 1,9 nm à 2,3 nm (particules mesurées 425). On note que l'eau n'aggrave pas le frittage, mais que la perte d'activité est due à la disparition des particules inférieures à 1 nm. Un réarrangement des atomes d'or en basse coordination aux coins et aux arêtes et la diminution de leur densité est possible.

V.2. Réduction des oxydes d'azote

V.2.1. Réduction Catalytique Sélective par le propène C₃H₆

L'un des problèmes actuels est la diminution des émissions d'oxydes d'azote produits par les moteurs Diesel afin d'être en accord avec la diminution d'émissions des polluants atmosphériques postulée par les normes émises par la Communauté Européenne. Les moteurs Diesel travaillent dans un excès d'oxygène et le gaz d'échappement est fortement oxydant et contient peu d'agents réducteurs. En laboratoire ou dans le moteur le rôle d'agent réducteur est joué par les hydrocarbures non brûlés. De plus le moteur diesel travaille à température plus basse que le moteur à essence et un catalyseur apte à réduire les oxydes d'azote dans une gamme de températures comprises entre 300 – 500 °C est nécessaire. Nous avons choisi la

réduction catalytique sélective des NOx par le propène pour tester la capacité des catalyseurs à base d'or à participer à ce genre de réactions.

V.2.1.1. *Choix du mélange*

Le mélange réactionnel est choisi pour être représentatif des gaz d'échappements d'un moteur Diesel et est présenté dans le **Tableau 35**.

Gaz	Concentration
NO	930ppm
C ₃ H ₆	660ppm
CO ₂	5%
O ₂	10%
H ₂ O	~5%
He	gaz diluant

Tableau 35. Mélange gazeux répondant au mélange pauvre.

V.2.1.2. *Conditions et appareillage*

La réaction est menée à pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe avec 200 mg de catalyseur et un débit total de 300 cm³.min⁻¹ et une VSH calculé de 60 000 h⁻¹. Le débit des gaz est contrôlé par des débitmètres Tylan et la température par un régulateur Eurotherm. L'analyse des oxydes d'azote est faite avec un analyseur Binos 4.2 Rosemount. La disparition des hydrocarbures et la formation des produits de réaction tels que N₂O est suivie par Micro – GC (HPM 200). Le test catalytique est répété plusieurs fois dans la gamme de températures comprises entre l'ambiante et 450°C, afin de mesurer la reproductibilité de l'expérience.

V.2.2. *Catalyseurs monométalliques*

V.2.2.1. *Catalyseurs supportés sur alumine*

La conversion de NO en fonction de la température pour les catalyseurs supportés sur alumine et lavés avec NH₃ est présentée **Figure 92**.

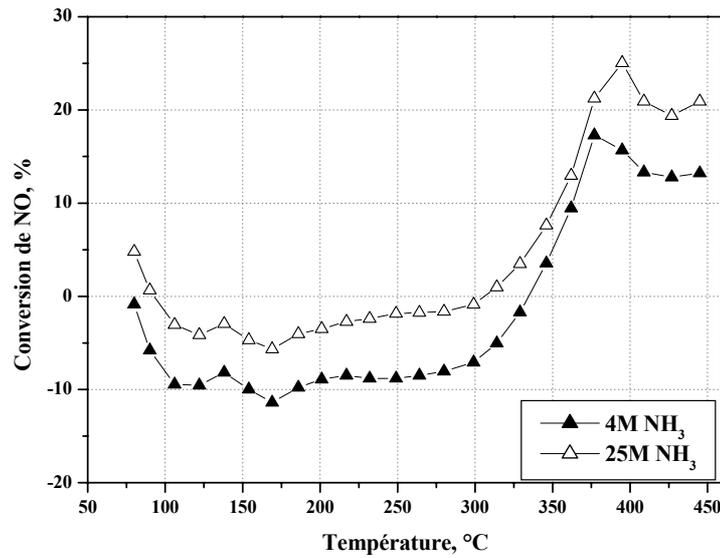


Figure 92. Conversion de NO sur les catalyseurs supportés sur alumine en fonction de l'agent de lavage.

Un phénomène d'absorption – désorption d'oxyde d'azote (NO) est observé à basses températures. La quantité de NO absorbé calculée pour le catalyseur lavé à NH₃ 25 M est de 2mg/g_{catalyseur} et est égale à la quantité désorbée lors de l'augmentation de température. La conversion la plus haute est de 20-25 % et est obtenue vers 370-380°C quand environ 80 % de l'hydrocarbure (C₃H₆) est oxydé, ce qui signifie qu'une activation de l'hydrocarbure est nécessaire pour que la réaction de réduction ait lieu. Une sélectivité en azote de 100% est obtenue, aucune formation de protoxyde d'azote (N₂O) n'est observée. Le test catalytique est répété quatre fois afin de mesurer la reproductibilité (**Figure 93**). Aucune désactivation du catalyseur, lavé NH₃ 25M, à cause du frittage des particules au cours de la réaction à 450°C n'est observée.

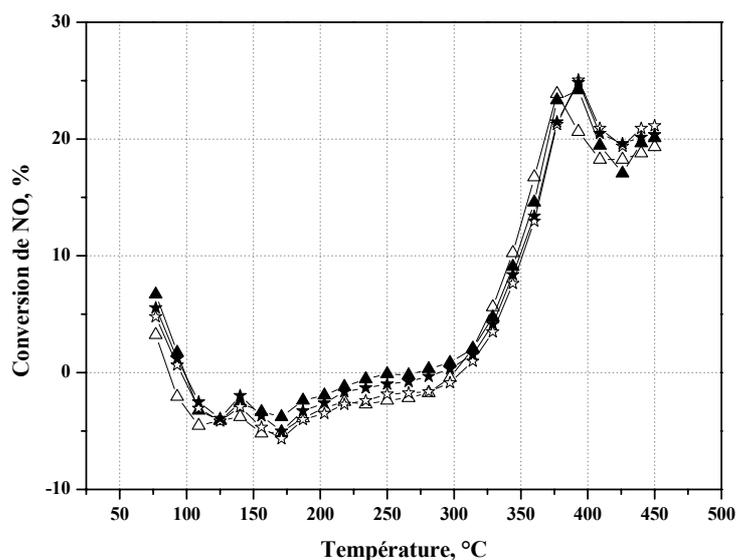


Figure 93. Conversion de NO sur les catalyseurs supportés sur alumine (25M NH₃) en fonction du nombre de passage.

Le catalyseur préparé à partir de NaAuCl₄ et lavé à NH₃ 4M est testé afin d'étudier la possibilité de promotion de Na⁺ sur l'activité catalytique. Une activation d'à peu près 10% en conversion de NO est observée accompagnée d'un déplacement de maximum de conversion vers les plus basses températures (**Figure 94**) avec une sélectivité en N₂ de 100%. Ce résultat rappelle celui obtenu dans le cas du Pt où l'effet promoteur de Na⁺ a déjà été mis en évidence par Burch et coll.¹⁴

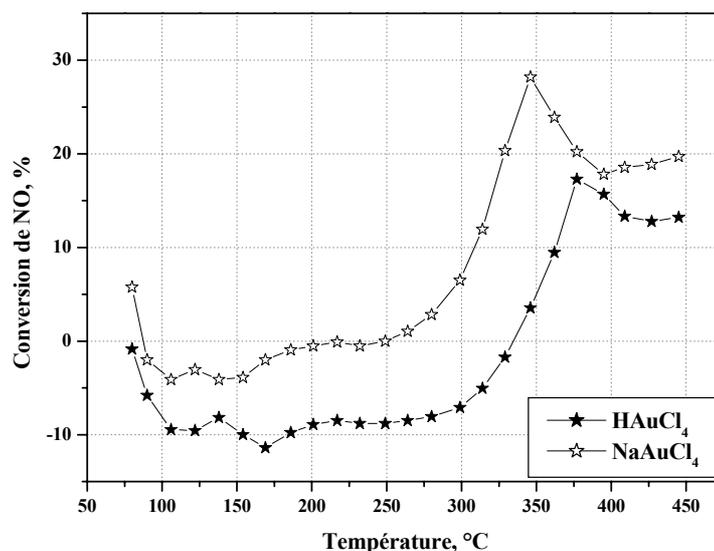


Figure 94. Conversion de NO sur les catalyseurs supportés sur alumine (4M NH₃), effet de Na⁺ promotion.

Avec les catalyseurs lavés à l'ammoniaque (4 ou 25M) possédant une petite taille des particules d'or (~ 2 nm) on obtient une oxydation rapide de l'hydrocarbure et l'absorption-désorption de NO à basses températures.

Plusieurs auteurs dans la littérature ont rapporté¹⁵⁻¹⁷ que les catalyseurs à base d'or sont plus actifs pour la réduction des oxydes d'azote quand la taille des particules est élevée. Nous avons testé également un catalyseur supporté sur alumine lavé à l'eau avec une taille de particules d'or supérieure à 15 nm (cf. Chapitre IV MET) **Figure 95**. Ce catalyseur présente une conversion de NO plus élevée à haute température. Le phénomène d'absorption – désorption n'est pas observé, ce qui montre que seules les petites particules d'or participent à ce phénomène à basse température. Pour les catalyseurs ayant une taille des particules supérieure, une oxydation de NO en NO₂ a lieu à basse température. Le catalyseur le plus actif parmi les catalyseurs lavés à l'eau est celui préparé à partir d'une concentration de solution d'or initiale de 10⁻³M. Le catalyseur montre 40% de conversion de NO à 550°C avec une sélectivité en N₂ de 100%, ce qui est deux fois plus grand que celle obtenue avec le catalyseur préparé à partir d'une solution d'or 10⁻⁴M.

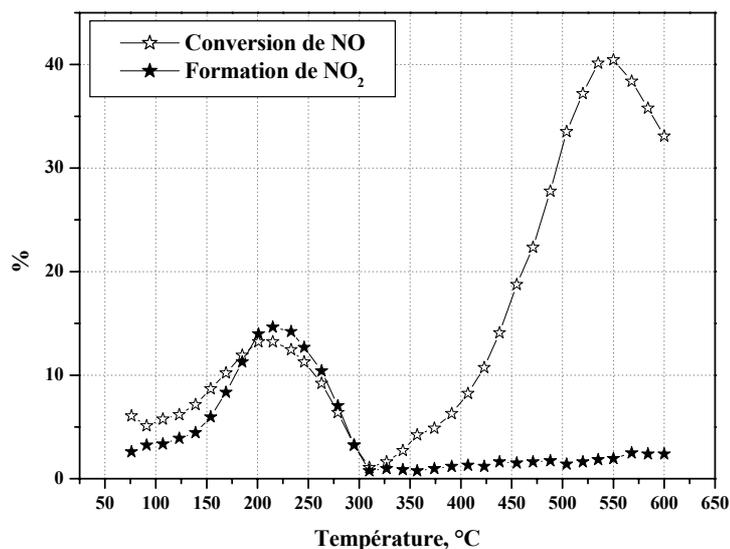


Figure 95. Conversion de NO et formation de NO₂ sur le catalyseur Au/Al₂O₃ (Au [10⁻³M], lavé H₂O)

Le maximum de conversion de NO se produit à 550°C, ce qui correspond à une conversion en propène de 80%. Ce catalyseur est actif à une température plus élevée que celle des catalyseurs lavés à l'ammoniaque à cause de l'activation retardée des hydrocarbures sur les plus grandes particules d'or (**Figure 96**).

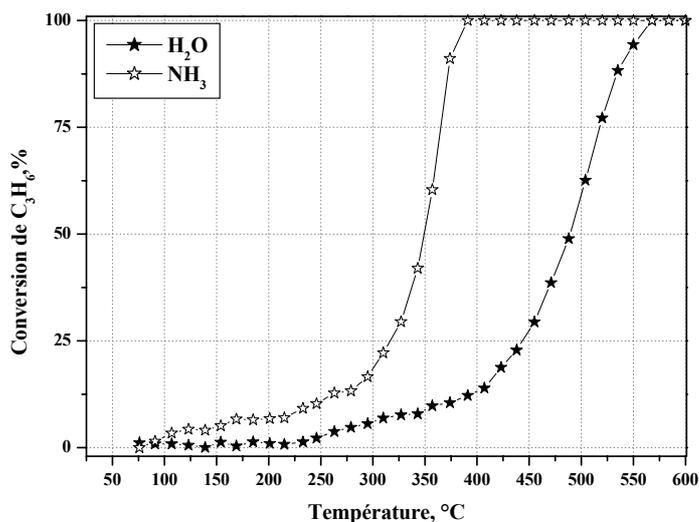


Figure 96. Conversion du propène sur catalyseurs supportés sur alumine en fonction de l'agent de lavage.

V.2.2.2. Catalyseurs supportés sur d'autres supports

Les catalyseurs supportés sur d'autres supports sont moins actifs en SCR de NO que ceux supportés sur alumine. Le maximum de conversion de NO est également obtenu quand 80% d'hydrocarbure est converti. Les différents catalyseurs testés et leurs caractéristiques sont présentés dans le *Tableau 36*.

Support	Lavage	Conversion de NO maximale, %	Température, °C	Caractéristiques
CeO ₂	4MNH ₃	18	290	Absorption à basses températures
CeO ₂	H ₂ O	Pas d'activité	-	-
ZrO ₂	4MNH ₃	25	250	17% NO convertis en NO ₂
ZrO ₂	H ₂ O	10	450	Conversion en NO ₂
TiO ₂	4MNH ₃	15	230	10% NO convertis en NO ₂
TiO ₂	H ₂ O	20	460	-

Tableau 36. Conversion maximale de NO sur les catalyseurs supportés sur des supports différents

La conversion en N₂ n'excède pas 20 % et se produit toujours à température plus basse que pour les catalyseurs supportés sur alumine. Les catalyseurs présentent une capacité d'oxydation dominante et une oxydation du propène à température beaucoup plus basse (*Figure 97*).

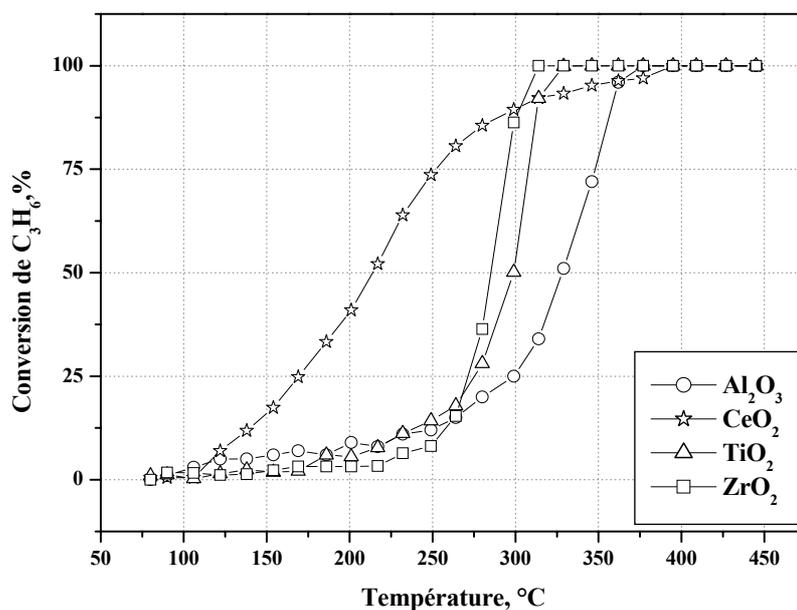


Figure 97. Effet du support sur les catalyseurs préparés à partir d'une solution 10^{-4} M et lavés à NH_3 4M sur la conversion de propène

V.2.3. Catalyseurs bimétalliques

Nous avons décidé d'étudier l'effet de l'ajout d'un second métal sur l'activité des catalyseurs pour la réduction de NO.

Les catalyseurs bimétalliques sont préparés. Comme second métal Pt, Ir, Co, et Ag ont été choisis avec un rapport atomique Au : second métal de 9 :1 et une teneur en métal globale de 2% en masse. Les précurseurs du second métal utilisés sont H_2PtCl_6 (Strem), H_2IrCl_6 (Alfa Aesar), $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les solutions aqueuses des précurseurs des deux métaux sont mélangées en gardant la concentration d'or 10^{-4} M et la même procédure de préparation est utilisée, exception faite de l'imprégnation de l'argent. Dans ce cas l'alumine est imprégnée avant ou après l'ajout de l'or avec le nitrate d'argent afin d'éviter la formation de AgCl qui apparaît quand les deux précurseurs sont mélangés au même moment.

L'activité catalytique pour ces catalyseurs est présentée sur la **Figure 98**.

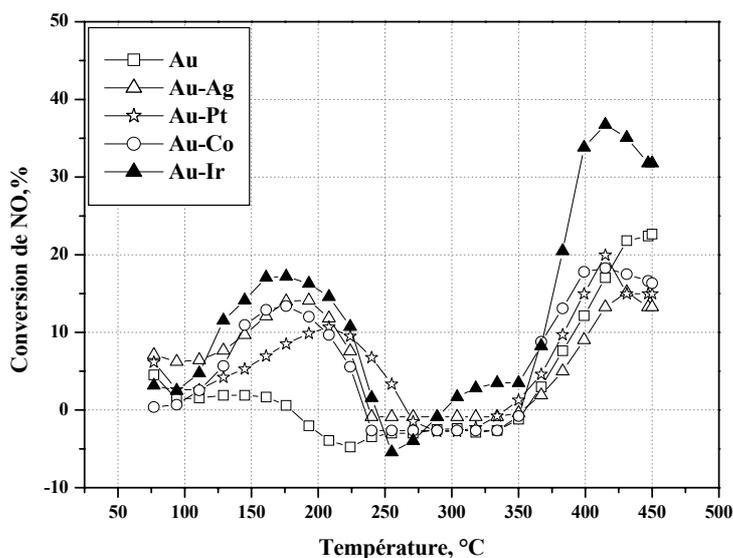


Figure 98. Conversion de NO sur les catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine.

Les catalyseurs contenant de l'argent, du platine ou du cobalt montrent une oxydation de NO en NO₂ à basses températures et une conversion en N₂ à haute température d'environ 20%, ce qui n'améliore pas celle des catalyseurs monométalliques. Une faible formation, quasiment négligeable, de N₂O est observée pour les catalyseurs dopés avec le platine ou l'argent. Le catalyseur Au – Ir provoque une formation de NO₂ à basse température suivie par une absorption de NO puis une conversion atteignant 38 %, dont 20% en N₂ et 18% en NO₂. Aucune formation de N₂O n'est observée. Les catalyseurs bimétalliques, comme le monométallique à base d'or sont peu actifs pour la réduction de NO en N₂ par le propène.

La seule application industrielle possible des catalyseurs à base d'or serait les réactions d'oxydation en raison de leur fort pouvoir oxydant. Pour compléter les études, nous avons décidé d'étudier l'oxydation totale des hydrocarbures légers sur les catalyseurs supportés sur alumine.

V.3 Oxydation des hydrocarbures

Les essences sont des mélanges complexes d'hydrocarbures, produisant de l'énergie au cours de leur oxydation, la formation des produits imbrûlés est observée, surtout des hydrocarbures légers accompagnant le monoxyde de carbone. Actuellement, à peu près 90% de l'émission de ces polluants sont produits dans les premières minutes de mise en route

du véhicule. Pour résoudre ce problème, il faut introduire un catalyseur dans le pot d'échappement capable d'oxyder les hydrocarbures non brûlés à une température inférieure à 300°C. Après les bons résultats pour la réaction d'oxydation de CO obtenus sur les catalyseurs supportés sur alumine, nous avons testé le catalyseur le plus actif (25M NH₃) pour la réaction d'oxydation totale des hydrocarbures légers (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈).

V.3.1. Conditions et appareillages

La réaction d'oxydation d'hydrocarbures est faite sous pression atmosphérique dans un réacteur en quartz à lit fixe. La masse de catalyseur (1.36% Au/Al₂O₃ lavé 25M NH₃) est de 200 mg. Le mélange gazeux contient 1500 ppm d'hydrocarbure et 5% d'O₂ dilués dans l'hélium avec un débit total de 75 cm³.min⁻¹ et une V.S.H. de 15 000 h⁻¹. La quantité d'hydrocarbure est analysée par un chromatographe Riedel à ionisation de flamme. Le CO et le CO₂ formés sont analysés par des analyseurs infra rouges Rosemount (cf. annexe). Avant chaque test, le catalyseur est traité à 300°C pendant 4 heures sous air. Le test catalytique se fait entre la température ambiante et 600°C et l'activité est exprimée par la température à 10, 50 et 100% de conversion d'hydrocarbure en CO₂ dite T₁₀, T₅₀ et T₁₀₀.

V.3.2. Hydrocarbures utilisés

Les hydrocarbures utilisés sont présentés **Tableau 37**.

Hydrocarbure	Concentration, ppm
CH ₄	1500
C ₂ H ₂	1500
C ₂ H ₄	1500
C ₂ H ₆	1500
C ₃ H ₆	1500
C ₃ H ₈	1500

Tableau 37. Les hydrocarbures utilisés.

V.3.3. Combustion des hydrocarbures saturés

V.3.3.1. Influence du nombre de carbones

Les résultats pour l'oxydation des alcanes C₁ – C₃ sont présentés sur la **Figure 99**.

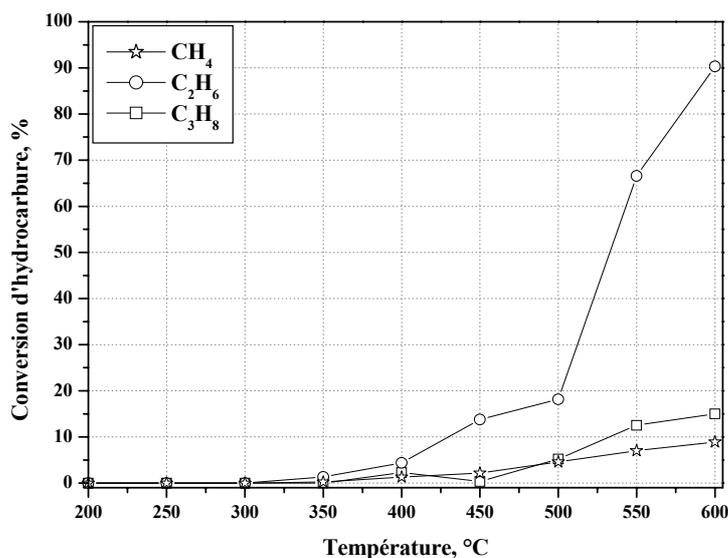


Figure 99. Conversion des alcanes sur le catalyseur 1.36% Au/Al₂O₃ lavé 25M NH₃.

L'activité du catalyseur suit l'ordre suivant :



Ce catalyseur est moins actif que les catalyseurs à base de métaux nobles tels que Pt et Pd¹¹, mais sur ces métaux l'activité augmente avec le nombre de carbones dans la chaîne. Cette différence est expliquée par le fait que le facteur décisif pour l'oxydation est la rupture de la liaison C – H et que l'énergie de cette liaison diminue du méthane au propane (**Tableau 38**).

Hydrocarbure	Energie de liaison C-C, kJ.mol ⁻¹	Energie de liaison C-H kJ.mol ⁻¹
CH ₄	-	438
C ₂ H ₆	330	410
C ₃ H ₈	334	401
C ₂ H ₂	836	522
C ₂ H ₄	611	430
C ₃ H ₆	351	410

Tableau 38. Energie des liaisons C – C et C – H

La séquence d'activité pour le catalyseur à base d'or est inhabituelle, par conséquent un autre facteur que l'énergie de dissociation de la liaison C – H doit être pris en compte. La présence de petits clusters d'or (cf. Chapitre IV) suggère des propriétés électroniques spéciales, ce qui peut provoquer des variations de l'énergie d'adsorption des hydrocarbures. Un empoisonnement par résidu d'hydrocarbures à la surface peut être la raison de l'activité inférieure du propane par rapport à l'éthane.

V.3.4. Combustion des hydrocarbures insaturés

V.3.4.1. Influence du nombre de carbone

L'activité du catalyseur pour l'oxydation de C_2H_4 et C_3H_6 est présentée sur la **Figure 100**.

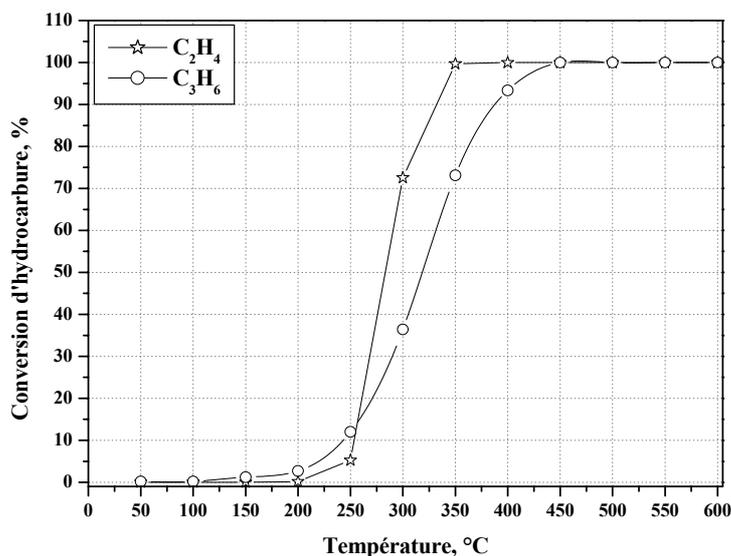


Figure 100. Conversion des alcènes sur le catalyseur à base d'or supporté sur alumine.

Le nombre de carbones pour les hydrocarbures insaturés n'a pas d'influence significative sur l'activité du catalyseur. Le fait que les hydrocarbures possédant une liaison π ne s'adsorbent pas sur les particules d'or¹² suggère que la réaction est contrôlée par la rupture de la liaison C – H, qui ne diffère pratiquement pas pour les deux hydrocarbures.

V.3.4.2. Influence du degré d'insaturation

Les températures de 10, 50 et 100% de conversion pour les hydrocarbures C_2 sont rapportées dans le **Tableau 39** alors que les courbes de conversion des hydrocarbures en fonction de la température sont présentées sur la **Figure 101**.

	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6
$T_{10}, ^\circ C$	242	243	255
$T_{50}, ^\circ C$	280	283	318
$T_{100}, ^\circ C$	360	360	> 600

Tableau 39. Conversion des hydrocarbures C_2 .

L'oxydation des hydrocarbures insaturés est plus facile que celle des saturés. Cependant aucune influence de degré d'insaturation n'est observée pour C_2H_2 et C_2H_4 . Jia et coll.¹² ont montré que pour la réaction d'hydrogénation, l'acétylène s'adsorbe préférentiellement sur Au/Al_2O_3 alors que l'éthylène ne s'adsorbe que faiblement ce qui explique que d'hydrogénation de l'acétylène conduit à l'éthylène mais pas à l'éthane. Pour les réactions d'oxydation, cette hypothèse peut être conservée et dans ce cas Grisel et coll.¹³ ont proposé comme étape limitante de l'oxydation des hydrocarbures sur Au/Al_2O_3 , l'activation de l'oxygène de façon dissociative. On ne peut cependant pas exclure dans notre cas qu'il y ait adsorption de l'acétylène et de l'éthylène et dans ce cas, ce serait l'adsorption π qui serait l'étape limitante de l'oxydation des C_2 insaturés.

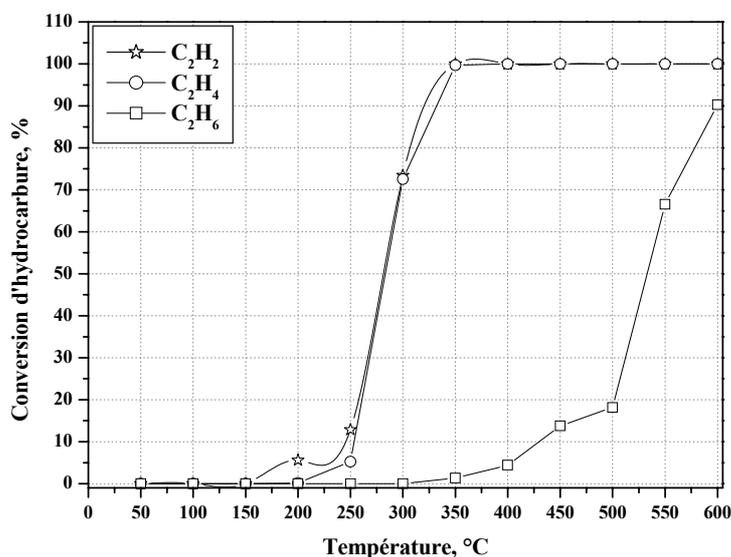


Figure 101. Conversion des hydrocarbures C_2 sur le catalyseur à base d'or supporté sur alumine.

La même dépendance est observée pour les hydrocarbures C_3 (non montré) c'est-à-dire l'oxydation des hydrocarbures insaturés est plus rapide que celle des saturés.

V.3.5. Effet de vieillissement du catalyseur

Les mêmes procédures de vieillissement utilisées lors de l'étude d'oxydation CO sont appliquées, c'est-à-dire traitement à 600 °C pendant 12 heures à sec ou en présence d'eau. Les activités des catalyseurs pour l'oxydation de C_2H_4 et de C_2H_6 en fonction du traitement thermique sont présentées sur les *Figure 102* et *103* respectivement.

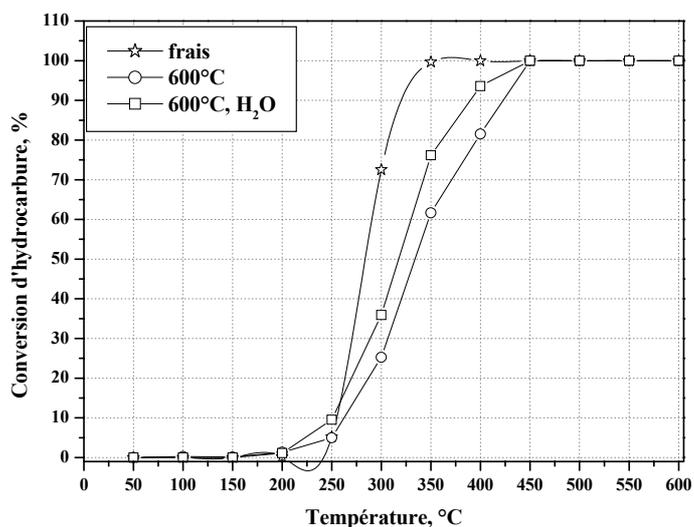


Figure 102. Conversion de C_2H_4 en fonction de la procédure de vieillissement.

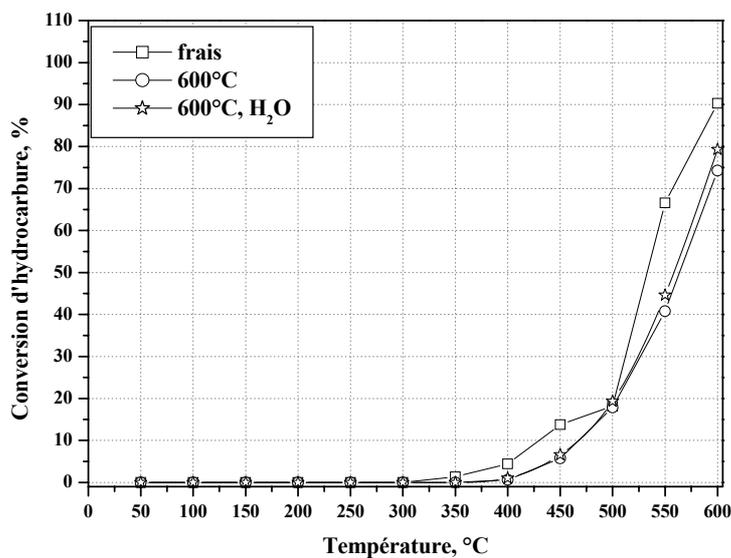


Figure 103. Conversion de C_2H_6 en fonction de la procédure de vieillissement.

Le traitement thermique à 600°C ne change pas le comportement catalytique du catalyseur ni pour les hydrocarbures insaturés, ni pour les hydrocarbures saturés. La disparition des sites de basse coordination que nous avons proposée pour expliquer la désactivation des catalyseurs au cours de l'oxydation de CO semble ne pas avoir d'importance pour l'oxydation des hydrocarbures. Les catalyseurs préparés par échange anionique sur alumine possèdent une grande résistance au frittage, y compris dans les conditions sévères du vieillissement. La présence de l'eau n'est pas significativement défavorable. Ces propriétés proviennent du mode de greffage impliquant des espèces bidentées fortement accrochées sur le support.

V.3.6. Combustion d'un mélange d'hydrocarbures et de CO

Nous avons étudié le comportement catalytique du catalyseur par rapport à un mélange d'hydrocarbure et de CO. Le mélange gazeux contient 1500 ppm d'hydrocarbure, 1% de CO et 5% O₂ dilués dans l'hélium avec un débit total de 75 cm³.min⁻¹ et une V.S.H. de 15 000 h⁻¹.

L'acétylène (**Figure 104**) et l'éthylène (**Figure 105**) réagissent de façon similaire dans toute la gamme de températures lorsqu'ils sont introduits seuls ou avec le CO. La réaction d'oxydation du CO est inhibée en présence de l'alcyne mais non en présence de l'alcène.

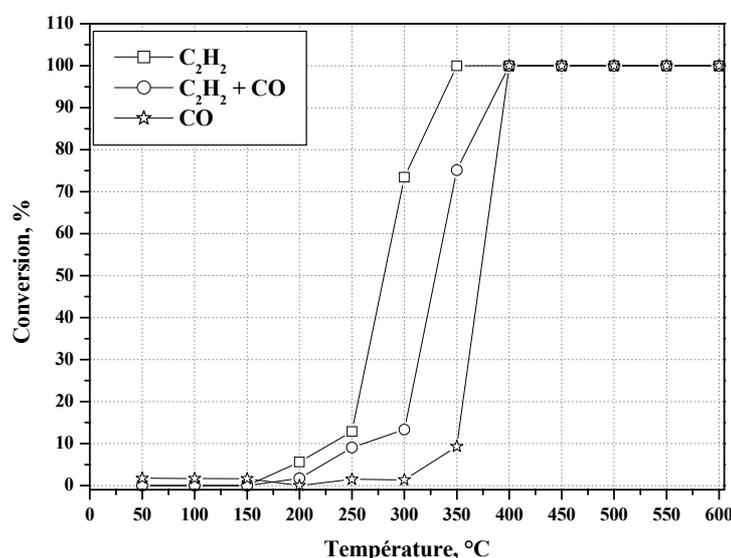


Figure 104. Influence du CO sur la conversion de C₂H₂

Cela nous permet d'élaborer un schéma mécanistique où l'adsorption de l'acétylène et du CO se fait sur le même site actif avec une adsorption compétitive en faveur de

l'hydrocarbure par rapport à CO. L'acétylène est fortement lié à la surface dès la température ambiante, et occupe les sites d'oxydation. Il n'est pas déplacé par le CO qui ne peut plus s'oxyder. Cependant cela provoque une augmentation de la T_{50} de l'acétylène en présence de CO par rapport à C_2H_2 seul. L'oxydation du CO commence une fois que l'oxydation de l'acétylène est terminée. Le retard de l'oxydation de CO indique que le CO s'adsorbe et réagit sur les sites totalement libérés de l'hydrocarbure ou de ses produits d'oxydation.

Pour tous les autres hydrocarbures ($CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8$) l'oxydation de CO est dominante à basses températures. Nous présentons seulement les résultats pour C_2H_4 (*Figure 105*).

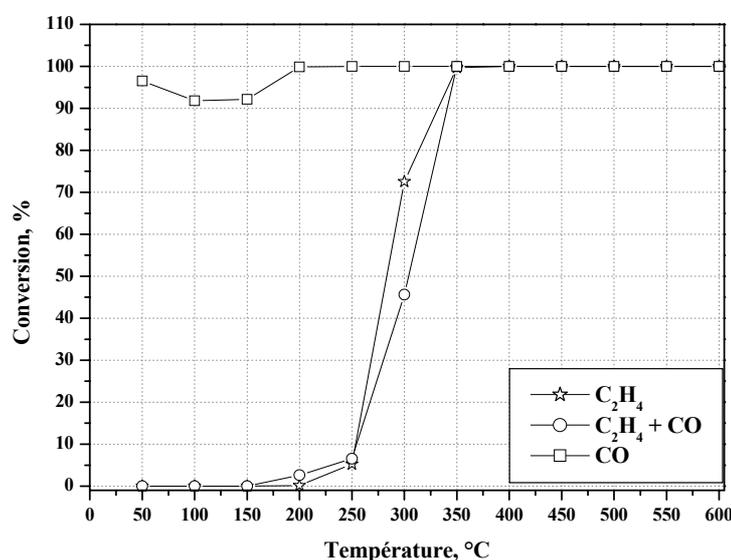


Figure 105. Influence du CO sur la conversion de C_2H_4

L'éthylène ne couvre pas les sites d'adsorption de CO qui continue à s'oxyder à basse température. Il ne s'adsorbe pas sur les particules d'or¹². L'occupation de la surface est différente pour l'acétylène et l'éthylène à cause de la différence du mode d'adsorption qui est aussi reliée à la présence de fonctions acides supplémentaires pour l'acétylène. La conversion du CO est proche de 100% dans toute la gamme de températures comprises entre 50 et 600°C.

Le vieillissement du catalyseur ne change pas l'activité catalytique par rapport à l'oxydation des hydrocarbures. Par contre une perte de l'activité est observée dans la réaction d'oxydation de CO à basses températures.

En conclusion nous pouvons dire que les catalyseurs à base d'or/alumine montrent une activité qui se situe dans une gamme de températures un peu éloignée de celle requise

pour une utilisation dans le domaine automobile pour ses propriétés oxydantes. Ces propriétés devront être améliorées par exemple en utilisant des alliages ou d'autres supports mais cette étude introductive donne des bonnes perspectives.

V.4. Conclusion du chapitre

Les catalyseurs d'or supporté sur alumine présentent une excellente activité de conversion de CO dès la température ambiante due à l'existence de nanoparticules inférieures à 2 nm qui possèdent des propriétés électroniques spéciales, avec un arrangement structural particulier et une importante proportion d'atomes de surface en coordination basse aux coins et aux arêtes.

L'approche cinétique que nous avons faite indique une activation d'oxygène comme étape limitante de l'oxydation et une réaction entre l'oxygène probablement dissocié et le CO adsorbé sur le même site, atomes d'or en basse coordination. La participation de l'alumine n'est pas mise en évidence et un mécanisme de type Langmuir – Hinshelwood est supposé. Cependant pour la cérine la participation de l'oxygène du réseau semble évidente par les cycles redox de type Mars van Krevelen.

Les catalyseurs supportés sur alumine qui ont subi une procédure de vieillissement possèdent une grande résistance au frittage et à la présence de l'eau y compris dans les conditions sévères. Ces propriétés proviennent du mode de greffage, particulièrement des espèces bidentées à la surface du support. Une légère augmentation de la taille des particules est observée (2.6 et 2.3 au lieu de 1.9 nm). Les catalyseurs perdent leur activité pour l'oxydation du CO à basse température peut être à cause du réarrangement des sites actifs.

Les catalyseurs à base d'or sont peu actifs dans la réaction de réduction sélective des oxydes d'azote par le propène. Un phénomène d'absorption – désorption en raison de la présence des nanoparticules d'or est observé.

Les catalyseurs à base d'or ont été également testés pour l'oxydation totale des hydrocarbures légers. Les catalyseurs montrent une activité qui se situe dans une gamme de températures apte à une utilisation dans le domaine automobile pour leurs propriétés oxydantes. L'activité des catalyseurs ne change pas après les procédures de vieillissement appliquées. Une inhibition de l'oxydation du CO est observée en présence de l'acétylène dans le mélange gazeux.

Références bibliographiques

- (1) H.-S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung, M. C. Kung, *Journal of Catalysis*, **2002**, 210, 375.
- (2) M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm, *Journal of Catalysis*, **2001**, 197, 113.
- (3) Zanella, R. *Thèse, Paris VI* **2004**.
- (4) Trovarelli, A., in *Catalysis by Ceria and Ceria Related Materials*, **2002**, *Catalytic Science Series - Vol.2, Ed. G. Hutchings*, 24.
- (5) G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, **1999**, 41, 319.
- (6) R.J.H. Grisel, B.E. Nieuwenhuys, *Catalysis Today*, **2001**, 64, 69.
- (7) C.K. Costello, M.C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang, H.H. Kung, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 232, 159.
- (8) C.K. Costello, J.H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J.-N. Lin; L.D. Marks, M.C. Kung, H.H. Kung, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 243, 15.
- (9) Q. Xu, K. C.C. Kharas, A.K. Datye, *Catalysis Letters*, **2003**, 85, 229.
- (10) M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, *Catalysis Letters*, **1998**, 51, 53.
- (11) Yao, Y.F. Yu, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1980**, 19, 293.
- (12) J. Jia, K. Haraki, J. N. Kondo, K. Domen, K. Tamaru, *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 104, 11153.
- (13) R. Grisel, K.-J. Weststrate, A. Gluhoi, B. E Nieuwenhuys, *Gold Bulletin*, **2002**, 35, 29.
- (14) R. Burch, J. P. Breen, F. C. Meunier, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2002**, 39, 283.
- (15) M.C. Kung, K.A. Bethke, J.-H. Yan, H.H. Kung, *Applied Surface Science*, **1997**, 121/122, 261-266.
- (16) E. Seker, J. Cavataio, E. Gulari, P. Lorphongpaiboon, S. Osuwan, *Applied Catalysis A: General*, **1999**, 183, 121.
- (17) E. Seker, E. Gulari, *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 232.

Conclusion générale et perspectives

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat industriel avec deux groupes basés en Afrique du Sud, AngloGold, leader mondial de la production d'or et Mintek, institut de recherches sur les procédés relatifs à l'extraction de minéraux. L'objet de ce travail était la préparation contrôlée des catalyseurs à base d'or supportés sur alumine afin de développer une application dans la dépollution automobile.

L'or, un métal aux propriétés versatiles en catalyse, est pour l'instant sous-exploité en raison de la difficulté de reproductibilité de la méthode de préparation sur un large nombre de supports. Nous avons donc, dans un premier temps, essayé d'utiliser les méthodes de préparation conventionnelles reportées dans la littérature comme étant efficaces pour préparer des nanoparticules d'or sur TiO_2 ou Fe_2O_3 , pour préparer de l'or déposé sur Al_2O_3 et sur CeO_2 , les deux supports principaux de la catalyse de dépollution automobile. Ces méthodes comprennent, notamment l'imprégnation, la déposition – précipitation par carbonate de sodium ou par l'urée, la coprécipitation pour les catalyseurs supportés sur cérine et la méthode sol-gel pour les catalyseurs supportés sur alumine.

Les méthodes de déposition-précipitation par le carbonate de sodium ou l'urée sont convenables pour l'obtention des nanoparticules d'or bien dispersées et supportés sur la cérine, mais non adaptées pour les catalyseurs supportés sur l'alumine. L'utilisation de l'alumine comme support provoque une importante perte d'or au cours de la préparation par déposition-précipitation par le carbonate de sodium et une agglomération de l'or restant à la surface du catalyseur. Les nombreux paramètres à contrôler (pH, température, moment exact de l'ajout du support, vieillissement, lavage etc.) en font une préparation difficile à reproduire. L'utilisation de la déposition-précipitation par l'urée permet le contrôle de la quantité d'or déposé mais la taille des particules obtenue est trop grande pour obtenir une activité importante en oxydation du CO, réaction test de la dispersion.

Les méthodes par imprégnation ou par sol-gel ne produisent pas de particules inférieures à 3 nm et cette faible dispersion avec des tailles de particules supérieures à 50 nm, explique la faible activité en oxydation du CO.

Les catalyseurs à base d'or supportés sur cérine et préparés par coprécipitation possèdent une bonne activité catalytique même s'ils ne sont pas aussi actifs que les catalyseurs obtenus par déposition-précipitation.

Une nouvelle méthode de préparation par échange anionique, a été mise au point. Elle permet de diminuer le nombre des paramètres à contrôler afin d'améliorer la reproductibilité, d'obtenir des particules inférieures à 3 nm avec une importante dispersion d'or et d'utiliser l'alumine comme support. La mise au point de cette méthode passe par une connaissance approfondie de la nature des particules d'or et leur interaction avec le support (tailles, formes, degré d'oxydation etc.). Pour cela, nous avons étudié les paramètres clefs de toutes les étapes, de la mise en solution à la réactivité.

Les études en solution aqueuse du précurseur d'or (HAuCl_4) ont permis de déterminer la concentration optimale d'or pour la préparation de catalyseurs. Une concentration de 10^{-4}M est la meilleure pour obtenir les espèces hydrolysées qui peuvent donner naissance à des espèces bidentées stables sur le support.

Nous avons proposé de contrôler le pH, et ainsi les espèces $[\text{AuCl}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$ obtenues simplement par dilution de la solution. En utilisant un large éventail de techniques de caractérisation, nous avons déterminé les espèces obtenues dans la solution et une estimation de la distribution de ces espèces à chaque concentration donnée a été proposée.

Des modes différents de greffage ont été observés sur les deux supports – alumine et cérine. Nous avons mis en évidence l'importance de la présence des espèces bidentées à la surface de support qui diminue la possibilité de migration des espèces à la surface et favorise la petite taille des particules dès le greffage ainsi qu'une augmentation de la stabilité des catalyseurs.

L'absence de chlore comme ligand libre est aussi très importante. Nous avons donc mis au point une méthode de lavage à l'ammoniaque afin d'éliminer le chlore directement sur les greffons. Les catalyseurs obtenus sont plus stables au cours du traitement thermique (séchage et calcination). L'utilisation d'autres agents de lavage n'est pas appropriée car la stabilisation de l'or par l'ammoniaque est aussi une propriété nécessaire.

Au cours du lavage une petite perte d'or dans le cas de l'alumine comme support est observée. Cela est attribué aux espèces comme $[\text{AuCl}_4]^-$ qui ne sont pas greffées et les espèces $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ qui ne sont pas stables et ont une cinétique d'adsorption plus lente.

La préparation des catalyseurs préparés par échange anionique est parfaitement reproductible. La méthode de préparation est appropriée pour supporter de l'or sur tous les oxydes minéraux ayant un point isoélectrique entre 4-7 et non applicable pour les oxydes trop basiques (MgO) ou trop acides (SiO₂). La quantité d'or déposé dépend de la surface spécifique et du nombre des sites d'adsorption.

Nous avons évalué la taille des particules d'or. La dilution de la solution initiale de l'or provoque la diminution de la taille des particules à cause de la diminution du taux de chlore due à une hydrolyse avancée. De plus, le lavage à l'ammoniaque utilisé pour éliminer le chlore, encourage la formation des nanoparticules d'or avec un diamètre moyen inférieur à 2 nm et un haut degré de dispersion d'environ 70%.

Nous avons proposé des modèles de croissance de particules d'or par formation de ponts Au-Cl-Au au cours du traitement thermique pour les catalyseurs lavés à l'eau. Ce modèle n'est pas valable pour catalyseurs lavés à l'ammoniaque. La formation possible de ponts oxygénés ne facilite pas la migration des espèces au cours du traitement thermique et une stabilisation par des groupes aminiques est envisagée.

Les catalyseurs supportés sur alumine et lavés à l'eau montrent la présence seulement d'or métallique mais aussi d'un phénomène d'autoréduction lors du séchage. Ce phénomène est également observé pour les catalyseurs supportés sur cérine et lavés à l'eau, mais de l'or positivement chargé est présent dans l'échantillon. Le lavage à l'ammoniaque stabilise une partie de l'or à différents états d'oxydation, par exemple, la présence d'or négativement chargé a été mise en évidence. Les résultats obtenus grâce aux techniques de caractérisation nous permettent de suggérer que les nanoparticules d'or inférieures à 2 nm possèdent des propriétés électroniques différentes de celles de tailles plus élevées, probablement à cause de la présence majoritaire d'atomes aux arêtes et aux coins, en basse coordination. Ainsi, les catalyseurs à base d'or supporté sur alumine présentent une excellente activité de conversion de CO dès la température ambiante due à l'existence de ces nanoparticules inférieures à 2 nm, avec cet arrangement structural particulier.

Nous avons produit un catalyseur supporté sur alumine ayant une activité supérieure aux catalyseurs supportés sur titane. Cela présente un avantage pour l'application industrielle de dépollution automobile en raison de la stabilité thermique supérieure de l'alumine. De plus, les catalyseurs supportés sur alumine sont stables lors du temps de stockage. Une petite désactivation à basse température est observée. Les catalyseurs supportés sur cérine retrouvent leur activité après un traitement réductif.

Nous avons fait une approche cinétique qui indique une adsorption forte et une activation de l'oxygène sur les sites actifs et réaction avec du CO sur ces mêmes sites.

Un vieillissement du catalyseur supporté sur alumine a été entrepris. Ce catalyseur montre une grande résistance à la présence de l'eau et au frittage jusqu'à 700°C. Ceci est très inhabituel, car jusqu'à présent, il n'était pas possible de stabiliser de l'or supporté au-delà de 300°C. Ces propriétés proviennent du mode de greffage, particulièrement des espèces bidentées à la surface du support. Une légère augmentation de la taille des particules est observée (2.6 est 2.3 au lieu de 1.9 nm). Les catalyseurs perdent leur activité pour l'oxydation du CO à température sub-ambiante peut être en raison du réarrangement des sites actifs.

Les catalyseurs à base d'or sont peu actifs dans la réaction de réduction sélective des oxydes d'azote par le propène. Un phénomène d'absorption – désorption favorisé par présence des nanoparticules d'or est observé et nuit à l'activité. Nous pensons à ce stade de nos études, qu'il est peu probable que l'utilisation de l'or débouche sur une activité industrielle en SCR.

Les catalyseurs à base d'or sur Al₂O₃ ont également été testés pour l'oxydation totale des hydrocarbures légers. L'activité se situe vers 200-300°C pour les hydrocarbures insaturés. Un fait remarquable est que l'activité ne change pas après les procédures de vieillissement appliquées. Une inhibition de l'oxydation du CO est observée lors de la présence de l'acétylène dans le mélange gazeux. Cela nous permet d'envisager une autre étape limitante que l'adsorption π d'hydrocarbure qui serait l'activation de l'oxygène de façon dissociative. Bien que les catalyseurs à base d'or /alumine montrent une activité qui se situe dans une gamme de températures un peu éloignée de celle requise pour une utilisation dans le domaine automobile, qui devrait être inférieure à 200°C, une amélioration reste nécessaire. On peut envisager l'utilisation d'alliages ou d'autres support par exemple. Ceci devrait permettre de diminuer la température d'oxydation des hydrocarbures légers et ferait, à notre avis, une des meilleures chances, avec celle de l'oxydation sélective de CO en présence d'hydrogène pour les piles à combustible, pour une application industrielle avancée.

Annexes

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE UV - VISIBLE

Principe

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Appareillage

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchie par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur varient avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchie I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).

Transmission

Dans le cas des liquides, des gaz ou des solides transparents, nous analysons la lumière transmise par l'échantillon et on définit généralement la transmittance $T = I/I_0$ (ou son pourcentage) ou absorbance avec $A = \log_{10} (I/I_0)$. La concentration de l'absorbant (Abs) est reliée à A par la relation $A = \epsilon (\text{Abs})$ où ϵ est le coefficient d'extinction molaire¹.

Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre UVIKON 933 double faisceau dans une cuvette en quartz avec une longueur de trajet lumineux de 1 cm entre 200 et 500 nm. Une autre cuvette contenant le solvant (eau distillée ou acétate d'éthyle) sert de référence.

Réflexion

La plupart des catalyseurs hétérogènes sont des poudres opaques peu transparentes et la technique par réflexion est appliquée². Lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité I_0 arrive sur une poudre en lit plan, deux phénomènes de réflexion se produisent, la réflexion spéculaire pour laquelle les microcristaux constituant le lit agissent comme un miroir, et la réflexion diffuse pour laquelle les grains diffusent le rayonnement dans tout l'espace. L'échantillon absorbant une partie du rayonnement, l'intensité diffusée I sera plus faible que l'intensité incidente I_0 . Dans ce cas une sphère d'intégration doit être employée. Cette sphère recouverte intérieurement d'un matériau hautement diffusant et un peu absorbant (MgO ou BaSO₄) réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de I arrivant au détecteur. Le pourcentage de réflexion de l'échantillon est comparé à celui d'un composé standard, blanc dans un grand domaine de longueur.

On définit la réflectance ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$ (ou son pourcentage). On parle de R_∞ pour une couche épaisse non transparente. Cependant des expressions

mathématiques permettent de relier la réflectance à l'absorption réelle de l'échantillon. La fonction de Kubelka-Munk qui relie la valeur R_∞ d'un échantillon infiniment épais aux paramètres k et S liés respectivement à l'absorption et à la diffusion – réflexion, est en général utilisée :

$$F(R_\infty) = k/S = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty \quad (4)$$

Les mesures ont été réalisées à l'UNAM, Mexique.

LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Principe

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qui utilise la propriété des atomes d'être excités par l'apport d'une énergie extérieure sous forme d'un rayonnement électromagnétique (photons) de fréquence bien définie.

L'absorption d'un photon de fréquence ν par un atome donné n'est possible que si la différence d'énergie entre le niveau initial E_b et le niveau E_h , après absorption, correspond à une transition entre deux niveaux énergétiques de cet atome, soit :

$$\nu = E_h - E_b / h \quad (5)$$

avec h constante de Planck.

La faculté qu'ont les atomes d'absorber l'énergie apportée par des photons de fréquence bien déterminée est le principe de base de la spectrométrie d'absorption atomique. La quantité de lumière absorbée augmente d'une façon prévisible lorsque le nombre des atomes augmente dans le trajet de son faisceau. On peut donc faire une détermination quantitative de la présence d'un élément en mesurant la quantité de lumière absorbée. L'absorption de la lumière est caractérisée par le terme « absorbance » A , liée à la concentration par une relation linéaire selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I/I_0) = k l c \quad (6)$$

avec :

k coefficient d'absorption, constante caractéristique pour les espèces absorbantes

l la longueur du trajet lumineux

c la concentration des atomes absorbants dans la flamme

L'absorbance est donc, d'après cette équation, proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes pour des conditions données de l'instrument.

Appareillage et mode opératoire

Un spectromètre d'absorption atomique comprend de façon classique (*Figure A.1*)

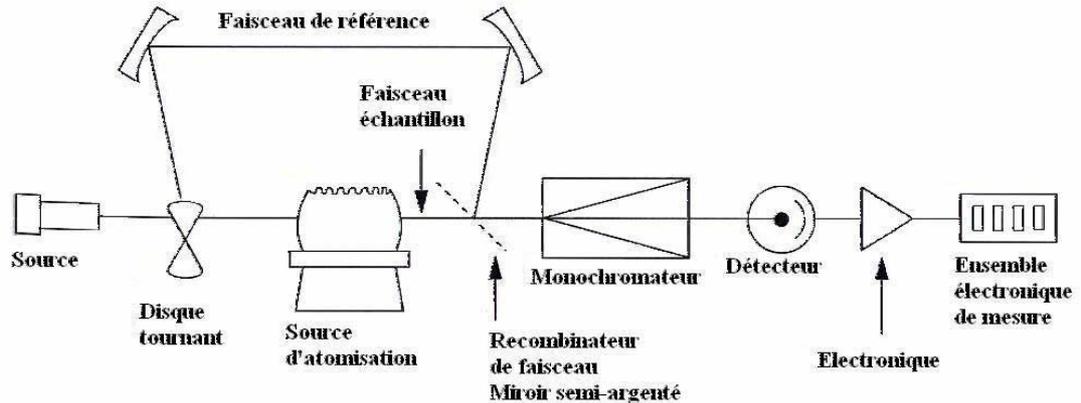


Figure A.1 Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique à double faisceau

- Une source génératrice de photons, le plus souvent une lampe à cathode creuse
- Une source d'atomisation : flamme, four graphite
- Un sélecteur de radiations : monochromateur à prisme ou à réseau
- Un dispositif de mesure comprenant un détecteur associé à l'ensemble électronique de mesure.

Les lampes à cathode comportent une anode et une cathode en forme de cavité cylindrique contenant l'élément dont on veut obtenir le spectre d'émission. On utilise le spectre d'émission de l'élément à doser, puisqu'un atome ne peut absorber que les radiations qu'il est capable d'émettre.

Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin - Elmer 2380 en utilisant lampe à cathode creuse d'or à 43 nm et un courant d'exploitation de 5-10 mA. Les solution standards ont été préparées avant chaque mesure entre 5 et 50 ppm ou la sensibilité par rapport à l'or et la plus élevée (*Figure A.2*)

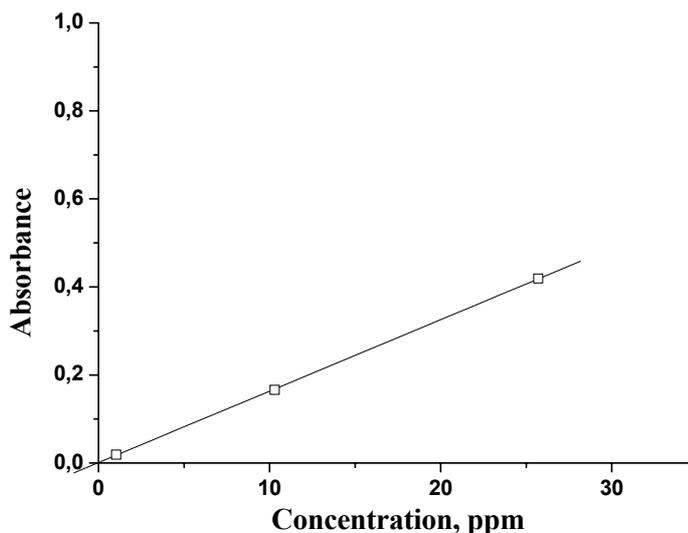


Figure A.2 Standard courbe des solutions aqueuses d'or (concentration 1-25ppm)

Les performances

La mesure d'absorption spécifique à un élément peut être perturbée par des absorptions non spécifiques et différentes interactions qui peuvent être corrigées ou compensées par différentes méthodes. On définit une perturbation en absorption atomique comme un effet qui cause une modification de l'absorbance mesurée relative à une concentration déterminée. Les perturbations peuvent être de plusieurs sortes : les perturbations du procédé d'atomisation, chimiques ou d'ionisation, les perturbation de débit de nébulisation, les perturbations spectrales (absorption non spécifique).

La limite de détection est définie comme la plus petite concentration de l'élément qui peut être mesurée. La limite de détection de l'or en solution aqueuse en absorption atomique de flamme est 0,03 ppm à longueur d'onde 242,8 nm.³

LA SPECTROMETRIE DE MASSE

Principe

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée afin, en particulier, d'en déterminer le rapport masse/charge. Le spectromètre de masse permet de mesurer la masse d'un ion et de déterminer son abondance. Lorsqu'une molécule polyatomique est introduite dans l'appareil, son ionisation produit généralement plusieurs types d'ions de masses distinctes. Le relevé des abondances de ces ions en fonction de leur rapport masse/charge constitue le spectre de

masse. D'un point de vue analytique, un tel spectre permet de caractériser et de doser la substance contenue dans l'échantillon, de déterminer sa masse moléculaire, et d'identifier certains éléments structuraux.

Appareillage

Un spectromètre de masse est composé :

- D'un système d'introduction qui permet de faire entrer la substance à analyser dans le spectromètre de masse : le système va dépendre de la nature de l'échantillon : gaz, liquide, solide ;
- D'une source d'ions qui a pour rôle soit d'ioniser l'échantillon, soit d'assurer la nébulisation et la désolvation d'ions préformés ;
- D'un analyseur dont le but est de trier les ions en fonction de leur rapport masse/charge ; ce tri est réalisé par l'application et le balayage d'un champ magnétique ou électrique ;
- D'un détecteur qui est constitué d'un collecteur et d'un ensemble électronique de mesure et d'amplification des signaux associés aux ions de différentes masses séparés par l'analyseur ;
- D'un ensemble informatique de traitement de données utilisé également au pilotage des divers étages de l'instrument.

Le choix de la source d'ionisation est crucial et il est adapté à la nature de l'échantillon et au type d'analyse à effectuer. Nous avons utilisé la méthode *Electrospray (ES)*. Cette technique permet de produire des ions de type $(M + nH)^{n+}$, ou $(M - nH)^{n-}$ à partir de composés possédant plusieurs sites basiques ou acides. Un solvant polaire contenant le soluté à analyser est évaporé à la sortie d'un capillaire dans un gaz inerte à pression atmosphérique. Sous l'effet d'un champ électrique de quelques milliers de volts, il se forme un brouillard de particules fortement chargées. Le solvant est évaporé au cours des collisions avec le gaz inerte et il reste en fin de parcours des ions de soluté chargés de façon multiple. Une partie de ces ions est extraite à travers un capillaire en verre ou un système d'écorceurs et de diaphragmes et introduite par l'intermédiaire d'un système de lentilles électrostatiques dans l'analyseur du spectromètre de masse (*Figure A. 3*)

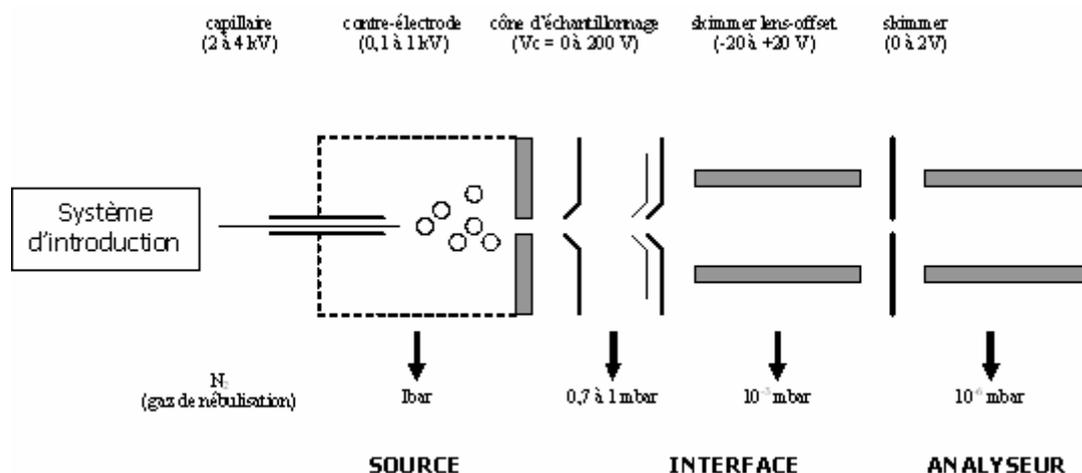


Figure A. 3 Principe de l'électrospray

Les principaux analyseurs utilisés actuellement en spectrométrie de masse comprennent les secteurs magnétiques, les filtres de masse quadripolaires et les pièges à ions, les appareils à temps de vol et les spectromètres à résonance cyclotronique ionique. Les principales qualités d'un analyseur sont le pouvoir de résolution, la gamme de masses détectable, la précision sur la mesure d'une masse, la sensibilité et la vitesse d'acquisition⁴.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil BioQ (Micromass). Les paramètres principaux ont été fixés à

- Température de la source : 80°C
- Débit d'injection de l'analyse : 0,3 ml/h
- Zone de balayage : de 200 à 2000 m/z en 18 secondes

MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE ET DE LA POROSITE (B.E.T.)

La structure poreuse d'un solide est déterminée par les grandeurs suivantes :

- ✓ sa surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) représentant la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains.
- ✓ son volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) comprenant le volume intra et extragranulaire.
- ✓ la forme des pores. Bien que ce paramètre soit difficile à évaluer, il est possible, d'après J.H. De Boer⁵, de classer les échantillons en différentes catégories à partir de la forme des isothermes d'adsorption et de désorption.
- ✓ la distribution de la taille des pores, correspondant à la distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores. Ce paramètre est très important en catalyse.

- ✓ le diamètre moyen des pores. Il est obtenu en divisant le volume poreux par la surface spécifique et en multipliant ce résultat par un coefficient dépendant de la forme des pores.

Principe

La quantité de gaz adsorbé, à température constante, est fonction de la pression relative de ce gaz. Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) ⁶ est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \frac{P}{P_0} \quad (7)$$

- P : pression de la phase gaz.
- P₀ : pression de la vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai.
- V : volume de gaz adsorbé par g de solide.
- v_m : volume de gaz nécessaire pour obtenir une monocouche d'adsorbat par g de solide.
- C : constante décrivant les interactions adsorbant - adsorbat.

Le tracé de la droite P/V.(P₀-P) en fonction de P/P₀, dans le domaine de validité de l'équation (0,05 < P/P₀ < 0,35) permet d'accéder à la valeur du volume v_m de la monocouche, qui est égale à l'inverse de la pente. La valeur de v_m est directement proportionnelle à la surface spécifique :

$$S = \sigma \frac{v_m N}{V_M} \quad (8)$$

- S : surface spécifique.
- v_m : volume de la monocouche par g de solide.
- N : nombre d'Avogadro (6,02.10²³).
- V_M : volume molaire de l'adsorbant.
- σ : surface occupée par une molécule d'adsorbant (σ = 16,2.10⁻²⁰ m² pour N₂ à 77 K).

Appareillage

Un porosimètre Coulter SA 3100 nous a permis d'obtenir de manière automatisée les isothermes d'adsorption à 77 K. Les échantillons subissent un dégazage d'une demi-heure à 250°C sous vide avant de démarrer les mesures d'adsorption.

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (A.T.D./A.T.G.)

Principe

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer *in situ* les variations de masse subies par un solide en fonction de la température et de la nature du gaz utilisé. Cette technique est couplée à une Analyse Thermique Différentielle (ATD) qui permet de suivre les effets thermiques (réactions exo- ou endothermiques) de l'échantillon au cours de la montée en température contrôlée.

Appareillage et mode opératoire

Les mesures ont été réalisées sur un thermogravimètre SETARAM 92-12. Il se compose d'une balance à compensation électromagnétique atteignant une précision inférieure au μg , installée dans une chambre thermorégulée (25°C à 1000°C) et étanche permettant un balayage gazeux (He , H_2 ou air). L'échantillon, dont la masse initiale est connue, est placé dans un creuset en alumine. Un deuxième creuset restant vide sert de référence pour l'analyse thermique différentielle. Par cette technique, nous avons suivi la calcination des catalyseurs en fonction de l'atmosphère et la vitesse de calcination. Dans ce cas, nous avons utilisé un flux gazeux consistant en $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hélium ou un mélange de $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hélium et d'oxygène (99,95%), une rampe de montée en température de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 20°C à 300°C et un palier en température de 4 heures.

Lors de la plupart des expériences réalisées, nous avons analysé les gaz issus de la thermobalance à l'aide d'un spectromètre de masse.

DIFFRACTION DES RAYONS X (D.R.X.)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

Principe

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Ces longueurs d'onde étant proches des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser, les rayons X sont diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans

atomiques. Si l'on considère une famille de plans réticulaires (hkl) parallèles et équidistants de d_{hkl} , et une onde plane incidente de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde k_0 , faisant avec les plans un angle θ , appelé angle de Bragg, tous les points d'un même plan réticulaire diffusent des ondes en phase dans une direction k correspondant aux conditions de réflexion (loi de Descartes : angle de réflexion égal à l'angle d'incidence) ⁷. Dans ces conditions, la différence de marche optique entre les ondes diffusées par deux plans consécutifs est la même quels que soient les points de ces plans considérés. En particulier entre deux points O et O', situés sur une même normale aux plans (hkl), la différence de marche se déduit de la **Figure A.4** par l'équation (9) . Pour que deux rayons diffractés donnent lieu à une interférence constructive, il faut que la différence de chemin optique entre ces deux rayons soit un multiple de la longueur d'onde λ ⁸, ce que traduit la loi de Bragg (10). Cette équation comporte deux paramètres expérimentaux variables, θ et λ , dont un seul peut être fixé arbitrairement afin de réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl). Nous utilisons la méthode des poudres, pour laquelle λ est fixé et θ variable. Des interférences constructives seront donc observées uniquement aux angles vérifiant la loi de Bragg. Le nombre entier n, qui représente l'ordre de réflexion, peut être inclus dans la distance d (11).

$$\delta = HO + OK = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (9)$$

$$\text{Loi de Bragg : } n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (10)$$

$$\lambda = 2 d_{nh,nk,nl} \sin\theta \quad (11)$$

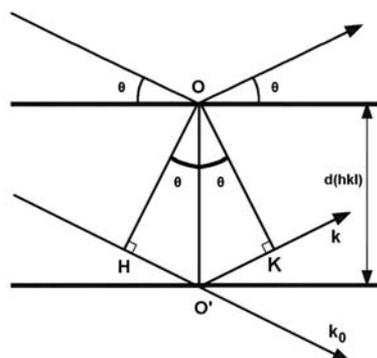


Figure A. 4 Loi de Bragg

Appareillage et mode opératoire

Nous avons utilisé un diffractomètre à poudre SIEMENS de type D5000 (**Figure A.5**), équipé d'une anticathode de cuivre (raie K_{α} , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) dans le mode normal couplé. Le solide à analyser est finement broyé, puis déposé en fine couche uniforme sur une plaque de verre que nous plaçons ensuite sur le porte-échantillon (4). La source (1) se trouve fixée sur le cercle du diffractomètre. Le porte-échantillon, placé au centre du cercle, et le détecteur (2) sont mobiles. Lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ autour de l'axe du diffractomètre, le détecteur recueille les ondes diffractées selon un angle 2θ . (L'acquisition et le traitement des diffractogrammes sont réalisés à l'aide d'un logiciel fourni par SIEMENS. Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées à celles données par les fiches de références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

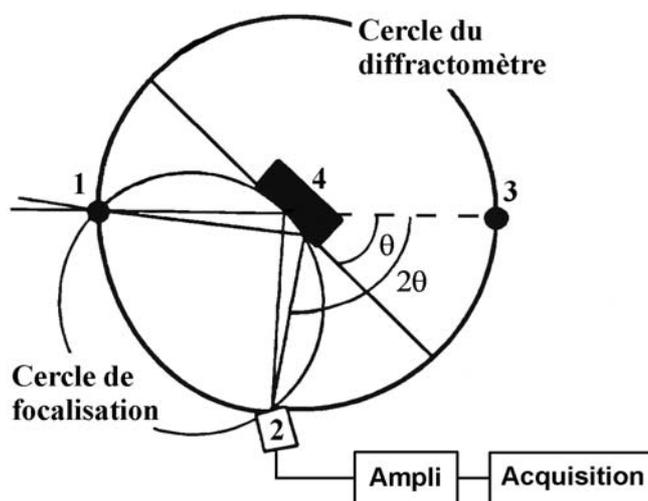


Figure A.5 Schéma du diffractomètre à poudre SIEMENS D5000.

Programme d'analyse utilisé

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

- angle de balayage : $15^{\circ} \leq 2\theta \leq 85^{\circ}$
- pas en 2θ : $0,02^{\circ}$
- temps de pose : 2s

Détermination de la taille des particules

Lorsque la taille des particules devient très inférieure au micron, le nombre de plans (hkl) cohérents participant à une réflexion hkl devient suffisamment petit pour que l'on

observe un relâchement des conditions de diffraction qui provoque un élargissement des raies sur le diffractogramme. Pour une orientation statistique des cristallites, la taille moyenne des particules est donnée par la relation de Debye-Scherrer⁹.

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad (12)$$

avec θ : Angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_m^2 - \varepsilon_0^2}$: Elargissement à mi-hauteur des raies de diffraction, ε_0 étant l'ouverture instrumentale du faisceau et ε_m l'élargissement angulaire.

k : Constante de Scherrer (= 0,9 lorsque la largeur mesurée est à mi-hauteur du pic de diffraction).

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (M.E.T.)

Le microscope à transmission est un instrument particulièrement important pour l'étude structurale locale des matériaux, à l'échelle de quelques nanomètres en microscopie à basse résolution et à l'échelle de quelques angströms en haute résolution. Il permet de mettre en évidence la micromorphologie des solides étudiés et l'éventuelle présence de défauts cristallins, déformations, limites de grains, phases amorphes, etc. La microscopie électronique à transmission et la diffraction d'électrons sont souvent combinées pour l'étude de matériaux cristallisés. L'utilisation du M.E.T. a nécessité les compétences techniques de Y. Zimmermann.

Principe

Le M.E.T. est constitué de trois composants principaux : une colonne optique électronique, un système de vide et les éléments électroniques nécessaires à son fonctionnement (lentilles, etc.). La colonne comporte une succession de lentilles électromagnétiques dont le champ magnétique influence la trajectoire des électrons.

Modes de fonctionnement

Mode image

En mode image, le système de projection est mis au point sur le plan image de l'objectif appelé plan de Gauss. La qualité de l'image finale obtenue dépend essentiellement de la qualité de la lentille objectif¹.

La formation de l'image peut se diviser en deux catégories; l'image haute résolution (M.E.T.H.R) résulte de l'interférence des différents faisceaux issus de l'objet, alors que l'image conventionnelle est obtenue après sélection d'un seul faisceau. La M.E.T.H.R. permet l'observation de l'échantillon à très fort grossissement ($590 \cdot 10^3$), ce qui nous donne accès à la mesure de la taille des particules, à la visualisation des joints de grains, des plans et colonnes atomiques des phases cristallisées, à la mise en évidence d'éventuels défauts, etc.

Mode diffraction

En mode diffraction, le système de projection est mis au point sur le plan focal arrière de l'objectif appelé plan de Fourier. En l'absence de diaphragme de contraste, on observe un diagramme de diffraction étendu qui représente une section plane du réseau réciproque de diffraction. Il existe plusieurs modes de diffraction, qui diffèrent principalement par la convergence du faisceau d'électrons. Nous avons utilisé deux modes de diffraction, l'un utilisant un faisceau incident parallèle : la diffraction en aire sélectionnée (S.A.E.D.), l'autre mettant en jeu un faisceau incident faiblement convergent : la nanodiffraction.

Appareillage du M.E.T.

Nous avons utilisé un microscope à haute résolution de type EM-002B de TOPCON, ayant une tension d'accélération de 200 kV. Le faisceau d'électrons est produit par un canon thermo-ionique à filament d'hexaborure de lanthane (LaB_6), porté à une température voisine de 1600°C , et qui nécessite un vide de l'ordre de 10^{-5} Pa dans la colonne. Ce microscope atteint une résolution limite de $1,8 \text{ \AA}$, directement liée à la qualité de la lentille objectif présentant un coefficient d'aberration sphérique de 0,4 mm. Les réglages qu'il est nécessaire d'effectuer sur le microscope sont l'alignement et le centrage du faisceau incident sur l'axe de symétrie du champ de la lentille objectif, la correction de l'astigmatisme de cette lentille (influencée par la présence de l'échantillon et la position du diaphragme de contraste) et la mise au point par ajustement de la hauteur de l'échantillon dans le champ de la lentille objectif.

Préparation des échantillons

L'échantillon doit être transparent aux électrons et présenter une bonne résistance au bombardement électronique sous vide. Plusieurs méthodes de préparation peuvent être utilisées suivant la nature des produits à examiner⁹. Tous nos échantillons ont été préparés pour une observation en direct. En effet, les produits se présentant sous forme de poudre constituée de fines particules peuvent être observées directement après une dispersion suffisante de la poudre, de manière à éviter le dépôt d'amas de particules superposées sur la grille porte-échantillon. Après broyage mécanique dans un mortier en agate, la poudre est mise en suspension dans une solution d'éthanol et dispersée par des ultrasons. Une goutte de cette suspension est déposée sur le support puis séchée. Le support est constitué par une grille en cuivre de 2 à 3 mm de diamètre formant un tamis métallique d'une centaine de mesh et recouverte d'un film de carbone à trous. Les films de carbone présentent des caractéristiques adaptées à la M.E.T. : solidité mécanique, conductivité thermique et électrique limitant les phénomènes de charge et d'échauffement de l'échantillon, absence de structure propre en microscopie et diffraction d'électrons¹. L'utilisation de films à trous permet une observation en haute résolution et des analyses par E.D.X. dans des zones de l'échantillon non supportées sur le carbone. Placée sur un porte-objet, la grille est insérée dans le sas d'introduction du microscope (vide primaire) avant d'être transférée dans la chambre d'analyse où règne un vide secondaire (10^{-5} Pa), réalisé par une pompe ionique (absence de vapeur d'huile) pour éviter toute contamination de l'échantillon.

REDUCTION EN TEMPERATURE PROGRAMMEE (T.P.R.)

La réduction en température programmée (Temperature Programmed Reduction, T.P.R.) permet d'étudier la réduction par l'hydrogène de phases oxydes massiques ou supportées, grâce à un suivi, soit de l'hydrogène consommé, soit de l'eau produite, en fonction de la température et des conditions d'étude choisies. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la T.P.R. ainsi que de la température correspondant aux maxima de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide¹⁰. La T.P.R. donne alors une mesure de la stabilité des catalyseurs oxydes en atmosphère réductrice et permet également de contrôler la reproductibilité des préparations.

Principe

Une masse connue d'échantillon solide est traversée par un flux gazeux contenant de l'hydrogène et soumise à une montée en température contrôlée. La réduction d'un oxyde métallique MO par de l'hydrogène peut être décrite par l'équation II.13



Le taux de réduction de l'oxyde peut être déterminé de manière continue, soit par la quantification de l'hydrogène consommé, soit par celle de l'eau formée. Nous avons opté pour la mesure de l'hydrogène consommé.

Conditions d'analyse

Le profil de réduction d'un échantillon dépend de nombreux paramètres, dont la valeur varie dans la littérature et qu'il faut optimiser en fonction du système étudié :

- la vitesse de montée en température : un accroissement de la pente induira un affinement et un déplacement des pics de réduction vers les hautes températures, cependant la résolution sera moins bonne ¹¹
- la concentration du gaz réactif (H₂) dans le gaz diluant (Ar, He ou N₂) : une augmentation de la concentration d'hydrogène entraînera un décalage des pics de réduction vers les basses températures ¹²
- le débit total de gaz : une diminution du débit total aura les mêmes effets qu'une augmentation de la pente de montée en température
- la masse de l'échantillon : une diminution de la résolution de deux processus de réduction distincts est observée lorsque la masse de l'échantillon augmente ^{13, 14}
- la taille des grains : une taille de grains élevée conduira à un élargissement et à un décalage des pics de réduction vers les hautes températures.

Toutes nos analyses sont réalisées dans les mêmes conditions, afin de pouvoir les comparer. Ces conditions ont été optimisées d'après l'étude de la réduction de nombreux systèmes dans notre laboratoire. Une masse de 100 mg de l'échantillon à analyser est soumise à un flux gazeux constitué d'un mélange d'argon (50 mL.min⁻¹) et d'hydrogène (2 mL.min⁻¹). La montée en température s'effectue linéairement de 20°C à 900°C avec une pente de 15°Cmin⁻¹.

Dispositif expérimental

Le montage utilisé est une installation "maison" et la répétitivité est garantie par des études systématiques, menées par S. Libs, sur l'optimisation des conditions.

Le montage de la T.P.R. est composé de deux arrivées de gaz (Ar et H₂) reliées à un débitmètre massique de type BROOKS qui régule les flux entrant, d'un réacteur contenant l'échantillon à analyser placé dans un four programmable, d'un système de détection et d'un système d'intégration des données (**Figure A.6**). La température et la quantité d'hydrogène consommée sont enregistrées de manière continue.

Le réacteur est un tube en quartz en forme de U de 6,6 mm de diamètre interne, dans lequel on place l'échantillon entre deux morceaux de laine de quartz. Le système de détection consiste en un catharomètre, fonctionnant par la mesure de la tension de déséquilibre d'un pont de Wheastone. Sa réponse est proportionnelle à la différence de conductibilité thermique entre le flux entrant et le flux en sortie du réacteur. L'argon est utilisé comme gaz de dilution, car sa conductibilité thermique est très différente de celle de l'hydrogène, ce qui permet une meilleure quantification de l'hydrogène consommé qu'avec l'utilisation d'hélium comme gaz diluant.

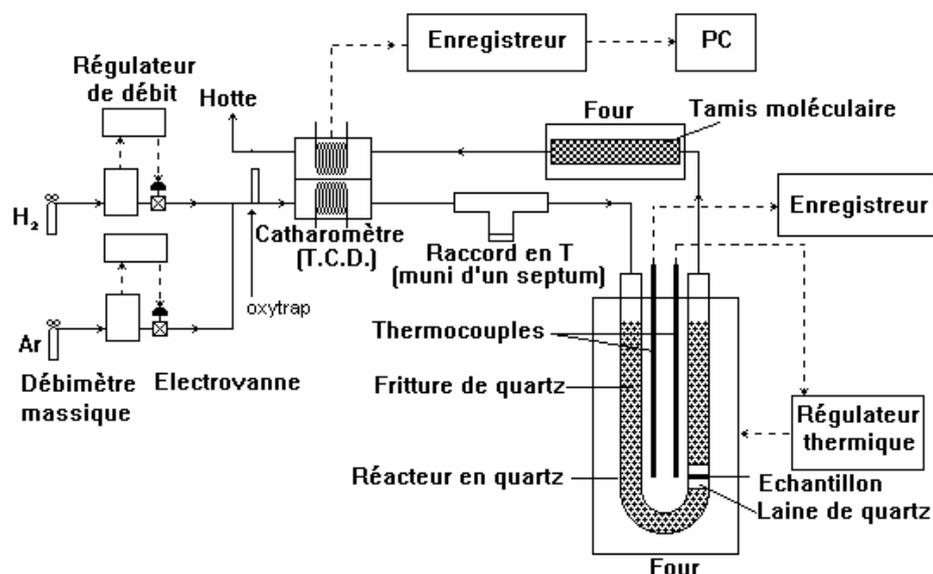


Figure A. 6 Schéma du montage de TPR

Afin d'obtenir une quantification de l'hydrogène consommé, il est nécessaire de piéger l'eau formée à l'aide d'un tamis moléculaire (5Å). L'acquisition de ce signal est assurée par

un intégrateur ENICA 31 et celle de la température est réalisée par une table traçante reliée au thermocouple de mesure placé dans le four. Une superposition directe de ces deux tracés est possible, car la vitesse de déroulement du papier est identique sur les deux intégrateurs ($5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$).

SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (X.P.S.)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface. Elle permet d'accéder aux informations concernant :

- la composition chimique et la concentration relative des différents constituants de l'échantillon dans les premières couches superficielles (5-50 Å)
- l'environnement chimique des différents éléments (distinction entre un métal et ses oxydes).

Principe

L'échantillon à analyser est bombardé par un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\nu$ du domaine des rayons X (1 à 2 keV). Les photons absorbés par les atomes donnent lieu à une émission d'électrons, appelés photoélectrons (**Figure A.7**). Ces photoélectrons provenant des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments sont analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié (**Figure A.8**).

L'énergie cinétique (E_C) mesurée est directement reliée à l'énergie de liaison (E_L) des électrons sur les différentes orbitales atomiques par la relation fondamentale de conservation de l'énergie (14), ce qui permet de remonter à la nature des éléments.

$$h\nu = E_C + E_L + \phi_e \quad (14)$$

ϕ_e est le potentiel d'extraction nécessaire aux électrons pour être éjectés dans le vide (en général 4-6 eV).

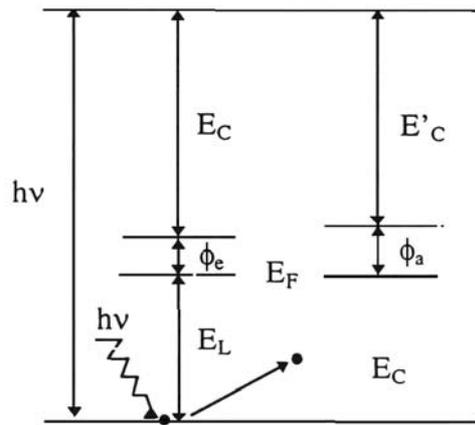


Figure A. 7: Principe de la spectroscopie XPS.

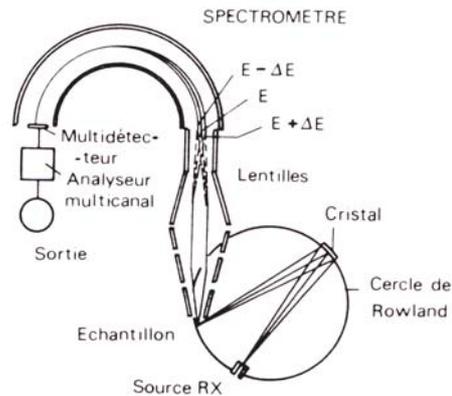


Figure A. 8: Schéma de l'appareillage XPS.

La mise à la masse entre l'échantillon et l'analyseur égalise les niveaux de Fermi. Il peut exister une différence entre le potentiel d'extraction de l'échantillon ϕ_e et celui de l'analyseur ϕ_a , ce qui entraîne une légère variation entre l'énergie cinétique mesurée par l'analyseur (E_C') et celle du photoélectron éjecté (E_C). La relation se transforme alors en :

$$h\nu = E_C' + E_L + \phi_a \quad (15)$$

ϕ_a est une constante de l'appareillage appelée fonction de travail du spectromètre.

Même si les photons incidents ont un pouvoir de pénétration de l'ordre de 1 à 10 μm , la profondeur d'analyse, liée au libre parcours moyen des photoélectrons, est limitée à

quelques dizaines d'angströms. La gamme d'énergie cinétique variant de 400 à 1400 eV permet d'étudier les électrons des niveaux de cœur des composés.

Lors de l'analyse d'échantillons faiblement ou non conducteurs, l'éjection de photoélectrons induits à la surface l'apparition de charges positives, qui diminuent l'énergie cinétique apparente des photoélectrons. Cela se traduit par un déplacement des pics vers les énergies de liaisons plus élevées. Afin de recalibrer les spectres, nous utilisons comme référence le pic Al 2p à 74,6 eV est utilisé.

Quantification des éléments

Les calculs de rapports de concentrations (C) sont menés à l'aide de la formule (16)¹⁵ utilisant les surfaces des pics (S), les sections efficaces des niveaux considérés (σ) données par J.H. Scofield¹⁶, les nombres de passage en énergie correspondant à l'accumulation (n) et l'énergie cinétique des électrons (Ec).

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{S_A \sigma_B n_B}{S_B \sigma_A n_A} \sqrt{\frac{Ec_B}{Ec_A}} \quad (16)$$

Cette relation est cependant très approchée et un certain nombre de paramètres peut perturber l'intensité des raies (présence d'un dépôt carboné, rugosité, etc.). La précision obtenue est de l'ordre de 10% dans le meilleur des cas.

Appareillage et mode opératoire

Le spectromètre utilisé pour nos analyses est un Thermo VG Scientific opérant sous ultra vide de 1.10^{-9} Pa. Il est constitué d'une chambre de préparation et d'une chambre d'analyse reliées par un soufflet métallique. L'échantillon, sous forme de pastille déposé sur une porte échantillon, est dégazé à température ambiante dans la chambre de préparation avant d'être analysé. Le rayonnement X utilisé provient de la raie K_{α} de aluminium ($h\nu = 1253,6$ eV). L'analyseur est couplé à un système informatique permettant de traiter les spectres.

Références bibliographiques

- (1) B. Imelik, J. C. Védrine, *Ed. Technip, Paris, (1988)*.
- (2) Kortum G., *Springler Verlag, Berlin, 1969*.
- (3) Michelot S., (*Edition Technip sous la coordination de John Lynch*), **2001**, 31.
- (4) R. Botter, G. Bouchoux, *Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, PE 2 615*.
- (5) De Boer J.H., '*The structure and Properties of Porous Materials*', D.H. Everett et F.S. Stone Ed., London, **1958**, 68.
- (6) S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
- (7) J.P.Eberhart, '*Analyse structurale et chimique des matériaux*', Ed. Dunod, **1989**, 191.
- (8) Atkins P.W., *Physical Chemistry, (5th Ed.)*, Oxford University Press., **1994**, 728.
- (9) H.P. Klug, L.E. Alexander, '*X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*', (2nd Ed.), Wiley, New York, **1974**.
- (10) S.D. Robertson, B.D. Mc Nichol, J.H. De Baas, S.C.Kloet, J.W. Jenkins, *J. Catal.*, **1975**, 37, 424.
- (11) N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. Mc Nicol, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1982**, 24, 233.
- (12) D.A.M. Monti, A. Baiker, *J. Catal.*, **1983**, 83, 323.
- (13) S.J. Gentry, N.W. Hurst, A. Jones J., *Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **1979**, 65, 1688.
- (14) O.J. Wimmers, P. Arnoldy, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 1331.
- (15) M.B. Ward, M.J. Lin, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, **1977**, 50 . 306.
- (16) Scofield, J.H. *J. Electron Spectro. Relat. Phen.*, **1976**, 8, 129.

Résumé

L'or, un métal aux propriétés versatiles en catalyse, est pour l'instant sous-exploité en raison de la difficulté de reproductibilité de la méthode de préparation sur un large nombre de supports. 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. Les deux supports principaux de la catalyse de dépollution automobile CeO_2 – un support réductible et Al_2O_3 – non réductible sont utilisés dans cette thèse. Une nouvelle méthode de préparation par échange anionique, a été mise au point. Elle permet de diminuer le nombre des paramètres à contrôler afin d'améliorer la reproductibilité, d'obtenir des particules inférieures à 3 nm avec une importante dispersion d'or et d'utiliser l'alumine comme support, qui est rapporté non adéquate dans la littérature. Nous avons étudié les paramètres clefs de toutes les étapes, de la mise en solution à la réactivité. La mise au point de cette méthode passe par une connaissance approfondie de la nature des particules d'or et leur interaction avec le support (tailles, formes, degré d'oxydation etc.). Les catalyseurs obtenus sont testés dans différentes réactions catalytiques – oxydation totale de CO et hydrocarbures légers et réduction catalytique sélective de NO par le propène. Nous avons produit un catalyseur supporté sur alumine ayant une activité supérieure aux catalyseurs supportés sur titane, qui est une référence dans les travaux publiés. Cela présente un avantage supplémentaire pour l'application industrielle de dépollution automobile en raison de la stabilité thermique supérieure de l'alumine. De plus, les catalyseurs supportés sur alumine préparés de cette façon sont stables lors du temps de stockage et sous vieillissement jusqu'à 900°C.

Mots-clefs : catalyseur à base d'or, nanoparticules, alumine, cérine, oxydation totale, CO, hydrocarbures légers

Abstract

Gold is a metal long time considered as versatile in catalysis and unused because of the difficulty to reproduce the method of preparation for an important number of supports. Well dispersed gold nanoparticles are the key to obtain an active gold catalyst. For this reason the preparation method is essential. We have used (Al_2O_3 and CeO_2) the two principal supports in depollution catalysis for the preparation of supported gold catalysts. We have proposed and developed a new method of preparation – anionic exchange. This method allows better control of the preparation parameters, the reproducibility amelioration, and the production of gold particles smaller than 3 nm and utilisation of alumina, usually reported in literature as incapable to support the gold nanoparticles. The development of this method goes through detailed knowledge of the gold particles nature and the interaction metal-support (sizes, shapes, oxidation degrees etc.). For this reason we have studied all the keys parameters at every stage from the solution through the preparation to the catalytic activity. The obtained catalysts have been employed in different catalytic reactions – total oxidation of CO and light hydrocarbons and selective catalytic reduction of nitrogen oxide NO by propene. We have obtained a gold catalyst supported on alumina which is more active than those supported on titania reported as the gold catalysts with the best activity. This presents an advantage for the future industrial application for the automotive depollution because of the superior thermal stability of alumina. Moreover, the alumina supported catalysts are stable during the storage time and after ageing procedure up to 900°C.

Key words: gold catalysts, nanoparticles, alumina, ceria, total oxidation, CO, lights hydrocarbons